

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS FILMES DE GOMA GUAR RETICULADOS COM DISTINTAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO

Maria Karolina da Silva Vieira de Barros ¹

Marcos Antonio Pereira Morais ²

Maurício Fábio da Silva ³

Yêda Medeiros Bastos de Almeida ⁴

O aumento no consumo de combustíveis fósseis tem se tornado uma grande preocupação, visto que estes são recursos não-renováveis. Os materiais plásticos, fruto do craqueamento do petróleo, são amplamente utilizados pela sociedade bem como por diversos segmentos industriais; no entanto, o descarte indevido destes materiais acarreta graves problemas ambientais (FARIA & FRANCHETTI, 2010). Por este motivo, se faz necessário o desenvolvimento de pesquisas que encontrem substitutos destes materiais.

Os polissacarídeos, polímeros naturais, vem sendo amplamente pesquisados devido à sua não-toxicidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, baixo custo e alta aplicabilidade em indústria de segmento alimentício, farmacêutico, cosmético e têxtil (THOMBARE *et al.*, 2016). Os biopolímeros podem ser classificados em diversas categorias, uma delas é “gomas” a qual inclui a goma guar. Este polissacarídeo produz soluções muito viscosas, mesmo presentes em baixas concentrações, devido ao seu elevado peso molecular e presença de extensas associações intermoleculares através de pontes de hidrogênio (GONG *et al.*, 2012). A goma guar é um polímero natural extraído da semente da planta *Cyamopsis tetragonolobus* e é comercialmente cultivada em partes Subcontinente Indiano assim como no norte da África e na América do Sul (GONG *et al.*, 2012). Possui a característica de ter um alto caráter hidrofílico atribuído à interação das hidroxilas presentes na galactose com a água formando ligações de hidrogênio (THOMBARE *et al.*, 2016) sendo este um dos fatores que limita sua utilização em uma gama maior de áreas industriais. A goma guar é um composto orgânico constituído por unidades β -1,4-manose glicosídica e uma unidade α -1,6-galactose a cada duas unidades de manose, formando ramificações (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

Algumas técnicas foram desenvolvidas para diminuir a solubilidade dos filmes poliméricos a partir da modificação química da estrutura dos polímeros hidrofílicos, sendo algumas delas já bastante utilizadas, como o processo de reticulação. Este, nada mais é do que a formação de ligações cruzadas, processo também conhecido como *cross-linking*, em que são formados os hidrogéis, sistemas poliméricos reticulados hidrofílicos, porosos e com a presença de redes capazes de aprisionar uma grande quantidade de água sem sofrer dissolução (BATISTA, 2015). Os hidrogéis podem ser preparados tanto por reticulação física quanto química. A física apresenta a vantagem de não precisar de agente reticulante; em contrapartida,

¹ Graduando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco- UFPE, mariakarolinavb@gmail.com;

² Mestrando pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, marcos.morais.ufpb@gmail.com;

³ Graduando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, mauricio250fabio@gmail.com;

⁴ Professora titular do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, yedamba@gmail.com;

apresenta hidrogéis mecanicamente fracos e são afetados de acordo com mudanças no ambiente tais como o pH, temperatura e força iônica. A reticulação química produz hidrogéis mais fortes (MALI *et al*, 2018). Para que a reticulação química ocorra, faz-se o uso dos agentes reticulantes capazes de reagir com as hidroxilas presentes na goma, modificando as características físico-químicas deste biopolímero.

Os agentes reticulantes comumente utilizados são o glutaraldeído, ácido bórico e epícloridina, mas possuem a desvantagem de serem tóxicos e isto limita suas aplicações (SHI *et al*, 2008). Desta forma, o ácido cítrico surge como alternativa de agente reticulante não-tóxico. A estrutura do ácido cítrico consiste em uma hidroxila e três grupos carboxílicos sendo encontrado em frutas cítricas (SHI *et al*, 2008) e já é presente no organismo como produto metabólico produzido através do ciclo de Krebs, também conhecido como ciclo do ácido cítrico (YANG *et al*, 2004). A reação de esterificação ocorre em meios com temperaturas suficientemente altas onde o ácido cítrico forma o anidrido cíclico e esterifica as hidroxilas presente na estrutura do polímero (MALI *et al*, 2018) diminuindo sua solubilidade em água. Portanto, um dos fortes indícios de que a reticulação está efetivada é o surgimento de grupamentos ésteres à cadeia da goma guar.

A finalidade deste trabalho é analisar o efeito da variação do agente reticulante tanto na estrutura da goma guar quanto na solubilidade dos filmes poliméricos; visto que, de acordo com a literatura, a adição de agentes reticulantes altera algumas de suas propriedades físicas, tais como: estabilidade térmica, mecânica, solubilidade do material e a capacidade de intumescimento (BANEGAS, 2008).

A formação dos filmes envolve a atuação de forças de coesão entre o filme e o suporte escolhido, sendo necessária a presença de um agente formador de filmes, a goma guar, um solvente, a água, e substâncias capazes de alterar as propriedades físico-químicas (SILVA, 2016) visando expandir a utilização dos biopolímeros hidrofílicos através de modificações químicas. Com a deposição do material sob o suporte, as partículas entram em contato direto e forma um aglomerado compacto devido à evaporação e a tensão interfacial entre a água e o polímero formando um filme fino e homogêneo (SIEPMANN, 2008).

Foram preparados filmes poliméricos de goma guar na proporção de 0.9% (m/v) sem a adição do agente reticulante, o ácido cítrico (AC), e com o mesmo nas proporções de 10% (m/m), 20% (m/m) e 30% (m/m). A solução foi preparada em 200mL de água destilada, mantida sob agitação magnética por um período de 3 horas a uma temperatura de 55°C. Após a homogeneização, a amostra sofre a ação de ondas ultrassônicas por 20 minutos e é mantida por 24 horas em um dessecador com sílica para retirada das bolhas de ar que podem ter sido formadas durante o processo de solubilização. A solução livre de bolhas é vertida em placas circulares de acrílico e disposta em uma estufa para formação do filme pelo método de evaporação do solvente (*casting*) em um ambiente livre de perturbações.

Para a análise das alterações na estrutura da goma guar, foram realizadas análises na região do infravermelho utilizando a espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR) SHIMATZU medindo a absorbância nos comprimentos de onda na faixa de 4000-500 cm^{-1} e utilizando o software Origin 8.0® para o tratamento dos dados obtidos. Para a análise da solubilidade, foram cortados filmes com dimensões de aproximadamente 3cm x 3cm e colocados na estufa à uma temperatura de 80°C por um período de 24 horas para retirar a água superficial. Todas as medidas foram realizadas em triplicata para que imprecisões devido aos equipamentos fossem minimizadas. Após a medição da massa inicial dos filmes secos, estes foram submersos em 30mL de água destilada por um período de 24 horas e quando retirados

foram depositados na estufa para retirada da água e pesados até a obtenção de uma massa constante. A quantidade de massa solubilizada neste ensaio foi mensurada de acordo com a equação 1, na qual W_i e W_f refere-se à massa inicial e final, respectivamente.

$$S(\%) = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 \quad (1)$$

Foi realizada a análise do espectro da região do infravermelho para que fosse possível avaliar uma provável estrutura para goma guar e quais alterações podem ter sido causadas devido à adição do ácido cítrico. Isto é possível através da análise das bandas obtidas, já que cada uma delas é característica de um agrupamento. Foram encontradas algumas bandas no espectro que indicam a estrutura prevista pela literatura com base na frequência da ligação química que está ocorrendo. Primeiro, foi analisada a estrutura da goma guar sem a adição do ácido cítrico e foi notada uma banda no comprimento de onda 3316 cm^{-1} que está atribuída a vibrações do grupamento $-OH$, o que está de acordo com BANEGAS et al (2013) que reporta bandas na faixa de $3600-3200 \text{ cm}^{-1}$ associadas a esse tipo de vibrações. Verificou-se a ocorrência de uma banda no comprimento de onda 2893 cm^{-1} que indica a presença do grupamento $-CH$ (BANEGAS et al, 2013; MALI et al, 2018; GONG et al, 2012). As bandas presentes nos comprimentos de onda 1145 cm^{-1} , 1059 cm^{-1} e 1016 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do grupo $C-OH$ (BANEGAS et al, 2013).

A análise dos espectros para a estrutura da goma guar com o agente reticulante ácido cítrico nas diferentes proporções de 10% (m/m), 20% (m/m) e 30% (m/m) apresentou uma nova banda no comprimento de onda 1714 cm^{-1} que segundo MALI et al (2018) é atribuída à carbonila presente no éster. Assim, o surgimento desta é um forte indicativo que de a reação de esterificação entre o grupamento do ácido com as hidroxilas da goma guar foram efetivadas e, portanto, a reticulação ocorreu de maneira eficaz. Também foi analisada que quanto maior a concentração do ácido cítrico maior a intensidade das bandas obtidas e isso pode estar atribuído à maior densidade de reticulação. Portanto, quanto mais ácido cítrico é adicionado à solução dos filmes poliméricos, maior a quantidade do grupamento carboxila presente na estrutura da goma guar.

A análise da solubilidade foi realizada apenas para os filmes reticulados com ácido cítrico, visto que os filmes sem a adição do agente reticulante são completamente solúveis em água, formando novamente o hidrogel. O aumento da porcentagem de ácido cítrico reduz o caráter hidrofílico dos filmes, visto que a formação das ligações cruzadas dificulta a penetração de moléculas de solvente (BANEGAS, 2008). Quanto maior a concentração do agente reticulante adicionado, maior é a densidade de reticulação e menor a presença de hidroxilas livres, hidroxilas essas que possuem caráter decisivo na solubilidade dos hidrogéis, uma vez que elas formam ligações de hidrogênio com as moléculas de água.

As análises realizadas visando a quantificação da solubilidade dos filmes de goma guar reticulados com distintas concentrações de ácido cítrico é de fundamental importância, visto que este é considerado um fator-chave para que este biopolímero tenha seu uso difundido em diversas áreas industriais. Para a obtenção dos resultados foi utilizada a equação 1 e os valores calculados para a variação percentual de massa no experimento foi de $23.6 \pm 2.8\%$, $19.6 \pm 1.8\%$ e $25.8 \pm 2.7\%$ para o filme reticulado com 30%, 20% e 10% de ácido cítrico, respectivamente e, ao final, os filmes se mantiveram, aparentemente, íntegros. Como os filmes preparados sem a adição do ácido cítrico foram completamente solúveis, formando novamente os hidrogéis, não foi realizada a quantificação de sua variação na massa. Partindo da análise dos resultados obtidos para os filmes reticulados com 20% e 10% de ácido cítrico, temos o resultado previsto

de que a solubilidade diminuiu de acordo com o aumento do ácido cítrico, visto que as hidroxilas presentes na estrutura da goma guar reagiram com as carboxilas do ácido cítrico não estando, então, disponíveis para realização de pontes de hidrogênio com a água. O resultado obtido para o filme reticulado com 30% de ácido cítrico possui um comportamento anômalo, que não condiz com a explicação dada anteriormente. Como a variação obtida foi pequena, os resultados podem ser considerados coerentes e os erros podem ser considerado experimentais, atribuídos à balança que, possivelmente, se encontrava descalibrada.

Portanto, podemos concluir que a obtenção dos filmes poliméricos de goma guar 0.9% (m/v) sem adição do agente reticulante e com o mesmo nas proporções de 10% (m/m), 20% (m/m) e 30% (m/m) pode ser realizada com êxito utilizando o método de evaporação do solvente (*casting*) e com o auxílio de outros aparatos pode-se obter um filme homogêneo e com a superfície sem bolhas. Através da análise de espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) pode-se inferir ligações típicas do polímero goma guar que condiz com a prevista na literatura. A reticulação dos filmes contendo o agente reticulante ácido cítrico ocasionou o aparecimento de uma banda característica do grupamento carbonila do grupo éster que indica o sucesso do processo de reticulação dos filmes. Além disso, foi possível avaliar a redução da solubilidade dos filmes em água associada ao aumento da concentração do agente reticulante na composição dos mesmos. Este fator pode ser atribuído a formação de ligações cruzadas nas moléculas de goma guar tornando-as mais densas.

Palavras-chave: biopolímeros, goma guar, reticulação, solubilidade.

FARIA, A.U.; FRANCHETTI, S.M.M.; **Biodegradação de filmes de Polipropileno (PP), Poli (3-hidroxibutirato) (PHB) e blenda PP/PHB por Microrganismos das Águas do Rio Atibaia.** Departamento de Bioquímica e Microbiologia do Instituto de Biociências, UNESP, 2010.

THOMBARE, N.; JHA, U.; MISHRA, S.; SIDDIQUI, M.Z.; Guar Gum as a Promising Starting Material for Diverse Applications: A Review. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2016.

BANEGAS, R.S. **Filmes formados por goma guar: efeito do plastificante e agentes reticulantes nas propriedades térmicas, mecânicas e absorção de água.** Trabalho de conclusão do curso. Florianópolis, SC. UFSC, 2008.

GONG, HONGHONG; LIU, MINGZHU; CHEN, JIUCUN; HAN, FEI; GAO CHUNMEI; ZHANG, BING; Synthesis and characterization of carboxymethyl guar gum and rheological properties of its solutions. **Elsevier**, 2012.

BATISTA, J.G.S. **Desenvolvimento de matrizes poliméricas biodegradáveis à base de quitosana e possíveis blendas com sistema de liberação controlada de fármacos.** Dissertação de mestrado. São Paulo -SP. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, USP, 2015.

SHI, R.; BI, J.; ZHANG, Z.; ZHU, A.; CHEN, D.; ZHOU, X.; ZHANG, L.; TIAN, W.; The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers, Elsevier**, 2008.

SILVA, I.D.V.; **Estudo de blendas poliméricas constituídas por goma xantana e poli (álcool vinílico) reticuladas com ácido cítrico para aplicações em sistemas de liberação controlada de fármacos.** Dissertação de mestrado. João Pessoa, PB. Universidade Federal da Paraíba, UFPB, 2016.

SIEPMANN, F.; SIEPMANN, J.; WALTHER, M.; MACRAE, R.J.; BODMEIER, R. Polymer blends for controlled release coatings. **Journal of controle release**, Elsevier, 2007.

MALI, K.K.; DHAWALE, S.C.; DIAS, R.J.; DHANE, N.S.; GHORPADE, V.S.; **Citric acid crosslinked Carboxymethyl Cellulose-based composite hydrogel films for drug delivery**. Indian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2018.

SPINACÉ, M.A.S.; PAOLI, M.A. A tecnologia da reciclagem dos polímeros. **Química Nova**, 2004;

YANG, J.; WEBB, A.R.; AMEER, G.A.; Novel Citric Acid-Based Biodegradable Elastomers for Tissue Engineering. **Advanced Materials**, 2004.