



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARCOS ANTONIO PEREIRA MORAIS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOPLÁSTICOS DE GOMA GUAR E
CARBOXIMETILCELULOSE RETICULADOS EM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO**

Recife

2020

MARCOS ANTONIO PEREIRA MORAIS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOPLÁSTICOS DE GOMA GUAR E
CARBOXIMETILCELULOSE RETICULADOS EM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 /1198

M827p Morais, Marcos Antonio Pereira.
Produção e caracterização de bioplásticos de goma guar e carboximetilcelulose reticulados em diferentes concentrações de ácido cítrico / Marcos Antonio Pereira Morais - 2020.
89 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas.
Coorientadora: Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2020.
Inclui Referências, Apêndices e Anexo.

1. Engenharia Química. 2. Goma guar. 3. Carboximetilcelulose. 4. Biopolímeros. 5. Ácido cítrico. 6. Reticulação. I. Vinhas, Glória Maria (Orientadora). II. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2021-108

MARCOS ANTONIO PEREIRA MORAIS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOPLÁSTICOS DE GOMA GUAR E
CARBOXIMETILCELULOSE RETICULADOS EM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 25/11/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a Glória Maria Vinhas (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Coorientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Tatiara Gomes Almeida (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Campina Grande

Aos meus pais, pelo suporte em
minha educação e valores pessoais.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e a oportunidade de me reinventar constantemente.

Aos meus pais, Antonio Morais e Maria Madalena, e à minha irmã, Anne Dulcineia, por comporem o núcleo fundamental em minha vida pessoal e profissional.

Às minhas orientadoras, professora Dr^a Glória Maria Vinhas e professora Dr^a Yêda Medeiros Bastos de Almeida, por me acolherem em seu grupo de pesquisa e por compartilharem comigo seus conhecimentos além de toda disposição em ajudar a conquistar grandes resultados.

Aos meus amigos de longa data Thaís Bezerra, Isabela Alves, Ana Cláudia, Thiago Simões, Ana Elizabeth e Julie Nascimento, por todo apoio ao longo da minha vida pessoal e suporte emocional nos momentos mais desafiantes.

Aos meus colegas do Laboratório de Petroquímica (LPQ), Ivo, José Augusto, Lhaira, Paulo, Emílio e Fabiana, que me bem receberam, pelo ensino e suporte mútuo.

Aos estudantes de pesquisa científica Maurício de Barros, Karolina da Silva e Nielson Santos por colaborarem com o desenvolvimento dessa pesquisa, por toda a garra e desejo de aprender que me ensinaram a extrair os melhores resultados de mim e desta pesquisa.

A todos os integrantes do laboratório Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM), pelas análises de microscopia.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

*“Se você quiser ver seu sonho se realizar
não tenha pressa, vá devagar.
Faça poucas coisas, mas as faça bem
o que vem do coração, cresce puro.”*

(Francisco de Assis)

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo estudar o efeito do agente reticulante, ácido cítrico (AC), sobre as propriedades físicas dos filmes de goma guar (GG), carboximetilcelulose (CMC) e da blenda desses polímeros (GG/CMC). Foram preparados filmes poliméricos na concentração de 0,9% (m/v) pelo método *casting*. Os parâmetros de solubilização foram determinados a partir de um planejamento experimental 2^2 que teve temperatura de solubilização (T) e concentração dos polímeros como variáveis manipuladas e formação de filme como resposta. O resultado do planejamento experimental apontou que os parâmetros temperatura de solubilização equivalente a 55°C e concentração polimérica de 0,9% (m/v) foram eficientes para formação de filmes poliméricos. O estudo da reticulação dos filmes foi realizado variando a concentração do agente reticulante nas proporções 10, 20 e 30% (m/m) em relação à massa total de polímero do sistema. Os resultados do ensaio de espectroscopia de infravermelho revelaram indícios de interações entre os polímeros constituintes da blenda polimérica, bem como indicaram evidências da formação da ligação éster nos filmes reticulados, o que se trata de uma característica do processo de reticulação dos filmes. A reticulação das cadeias dos polímeros aumentou a resistência à água. Essa propriedade foi observada ao avaliar os resultados dos ensaios de solubilidade e intumescimento nos filmes de GG/CMC contendo a maior concentração de agente reticulante, resultando em baixos percentuais de solubilidade ($11,91 \pm 1,52\%$) e intumescimento ($26,92 \pm 1,65\%$). Corroborando com esse resultado, verificou-se que o processo de reticulação influenciou na permeabilidade ao vapor d'água dos filmes, tendo sido observado uma redução proporcional ao aumento gradual da concentração do agente reticulante nas amostras. O ensaio de microscopia eletrônica de varredura mostrou que as superfícies dos filmes obtidos são compactas, homogêneas e que a morfologia não sofreu modificação ao final do processo de reticulação. O grau de cristalinidade dos filmes puros e reticulados foi avaliado a partir da análise de difratometria de raio X (DRX) que indicou uma redução da cristalinidade dos materiais reticulados nas proporções adotadas neste estudo. Por fim, foi realizado um estudo termogravimétrico nas amostras a fim de investigar o efeito da reticulação sobre as propriedades térmicas dos filmes. Os resultados dessa análise indicaram que o aumento da concentração de ácido cítrico nas amostras reduziu a estabilidade térmica dos materiais. Os resultados das análises realizadas neste trabalho indicaram que os filmes preparados nas condições descritas no planejamento apresentam boas propriedades físicas. Além disso, foi confirmado o sinergismo proposto pela blenda dos polímeros de goma guar e carboximetilcelulose, e melhoria

das propriedades físicas dos filmes pela reticulação com ácido cítrico. Conclui-se que os filmes reticulados preparados neste trabalho podem ser aplicados para fins biomédicos.

Palavras-chave: goma guar; carboximetilcelulose; biopolímeros; ácido cítrico; reticulação.

ABSTRACT

The present work aimed to study the effect of the crosslinking agent, citric acid (CA), on the physical properties of guar gum (GG), carboxymethylcellulose (CMC), and the blend of these polymers (GG/CMC). Polymeric films were prepared at a concentration of 0.9% (w/v) by the casting method. The solubilization parameters were determined from an experimental design 2^2 that had solubilization temperature (T) and concentration of polymers as manipulated variables and film formation as a response. The result of the experimental design showed that the parameters solubilization temperature equivalent to 55°C and polymer concentration of 0.9% (m/v) were efficient for the formation of polymeric films. The crosslinking of the films was carried out by varying the concentration of the crosslinking agent in the proportions 10, 20 and 30% (m / m) in relation to the total polymer mass of the system. The results of the infrared spectroscopy test showed evidence of interactions between the polymers of the polymer blend, as well as indicating evidence of the formation of the ester bond in the crosslinked films, which is a characteristic of the crosslinking process. Crosslinking of polymer chains increased water resistance. This property was observed by evaluating the results of the solubility and swelling tests in the GG / CMC films containing the highest concentration of crosslinking agent, which resulted in low percentages of solubility ($11.91 \pm 1.52\%$) and swelling ($26.92 \pm 1.65\%$). Reinforcing the previous result, it was found that the crosslinking process influenced the water vapor permeability of the films, with a reduction proportional to the gradual increase in the concentration of the crosslinking agent in the samples. The scanning electron microscopy test showed that the surfaces of the obtained films are compact, homogeneous and that the morphology did not change at the end of the crosslinking process. The degree of crystallinity of the pure and cross-linked films was evaluated from the analysis of X-ray diffractometry (XRD) which indicated a reduction in the crystallinity of the cross-linked materials in the proportions used in this work. Finally, a thermogravimetric study was carried out on the samples to investigate the effect of the crosslinking on the thermal properties of the films. The results of this analysis indicated that the increase in the concentration of citric acid in the samples reduced the thermal stability of the materials. The results of the analyzes carried out in this work indicated that the films prepared under the described conditions of the experimental designing have good physical properties. Furthermore, the synergism proposed by the mixture of guar gum and carboxymethylcellulose and the improvement of the physical properties of the films

cross-linked with citric acid were confirmed. In conclusion, the cross-linked films prepared in this work can be applied in biomedical proposes.

Keywords: guar gum; carboxymethylcellulose; biopolymers; citric acid; crosslinking.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Goma guar (<i>Cyamopsis tetragonolobus</i>).	23
Figura 2 - Estrutura molecular da goma guar.	23
Figura 3 - Estrutura molecular do composto carboximetilcelulose.	26
Figura 4 - Relação entre compatibilidade e propriedades em blendas poliméricas.	30
Figura 5 - Estrutura molecular do ácido cítrico.	35
Figura 6 - Mecanismo proposto de reticulação entre carboximetilcelulose e goma tamarindo (CMC/TG).	35
Figura 7 - Esquema experimental de preparação dos filmes.	38
Figura 8 - Solução filmogênica em dessecador acoplado a uma bomba a vácuo.	39
Figura 9 - Filmes poliméricos de (a) CMC, (b) GG e (c) blenda GG/CMC obtidos sob as condições máximas do planejamento experimental.	44
Figura 10 - Espectros dos filmes de GG, CMC e GG/CMC em sistemas (a) sem aditivos, (b) reticulados com 10% de AC, (c) com 20% de AC e (d) com 30% de AC	46
Figura 11 - Espectros do (a) ácido cítrico (AC) e dos filmes de GG/CMC em sistemas (b) sem aditivos, reticulados (c) com 10% de AC, (d) com 20% de AC e (e) com 30% de AC.	49
Figura 12 - Cinética de intumescimento dos filmes constituídos por GG, CMC e GG/CMC reticulados com (a) 10, (b) 20 e (c) 30% de ácido cítrico em diferentes tempos de imersão em água durante um período de 24 h.	52
Figura 13 - Micrografia da superfície dos filmes de CMC, CMC+30%, GG/CMC, GG/CMC+30% AC, GG e GG+30%AC.	56
Figura 14 - Difratoograma de Raios-X dos filmes de GG, CMC, GG/CMC (a) puro e reticulados na concentração de (b) 10, (c) 20, (d) 30% de AC.	57
Figura 15 - TGA dos filmes de GG, CMC e da blenda GG/CMC (a) puros e reticulados com (b)10, (c)20 e (d)30% de AC.	61
Figura 16 - Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do processo de maior perda de massa dos filmes de CMC, GG/CMC e GG não reticulados.	65
Figura 17 - Relação entre a energia de ativação (E_a) e a fração de composição de CMC na blenda polimérica.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variáveis e níveis adotados no planejamento experimental.....	37
Tabela 2 - Matriz do planejamento experimental 2 ²	38
Tabela 3 - Resposta do planejamento experimental	43
Tabela 4 - Espessura dos filmes poliméricos.....	45
Tabela 5 - Principais grupos funcionais e seus respectivos comprimentos de onda (cm ⁻¹).....	48
Tabela 6 - Solubilidade (S) e Intumescimento (I) dos filmes em água destilada.	50
Tabela 7 - Valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de GG, CMC e GG/CMC. ...	54
Tabela 8 - Índice de cristalinidade de filmes de GG, CMC e GG/CMC antes e após reticulação com 10, 20 e 30% de AC.	59
Tabela 9 - Temperaturas de degradação térmica e percentual de perda de massa sob atmosfera inerte (N ₂) obtidos para o filme de GG, CMC e GG/CMC (0,9% m/v) puros e reticulados com 10, 20 e 30% de AC.....	62
Tabela 10 - Energia de ativação dos filmes de GG, CMC e GG/CMC puros e reticulados com 10, 20 e 30% de AC	67

LISTA DE SIGLAS

AC	Ácido Cítrico
CMC	Carboximetilcelulose
DRX	Difratometria de Raio-X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GG	Goma guar
I	Intumescimento
IC	Índice de Cristalinidade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Polihidroxibutirato
PVA	Permeabilidade ao vapor d'água
S	Solubilidade
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1	BIOPOLÍMEROS	19
3.2	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	21
3.3	GOMA GUAR	22
3.4	CARBOXIMETILCELULOSE	25
3.5	BLENDAS POLIMÉRICAS	28
3.6	RETICULAÇÃO.....	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1	MATERIAIS	37
4.2	MÉTODOS.....	37
4.2.1	Determinação dos parâmetros de solubilização dos polímeros	37
4.2.2	Preparação dos filmes poliméricos	38
4.3	CARACTERIZAÇÃO	39
4.3.1	Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	39
4.3.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	40
4.3.3	Difratometria de Raios X (DRX).....	40
4.3.4	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA).....	41
4.3.5	Ensaio de Solubilidade e Intumescimento	41
4.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
4.3.7	Análise estatística	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	43
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	44
5.2.1	Aspectos macroscópicos dos filmes	44
5.2.2	Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	45
5.2.3	Análise de Solubilidade e Intumescimento em Água	49

5.2.4	Cinética de Intumescimento.....	52
5.2.5	Permeabilidade ao Vapor d'água (PH ₂ O)	54
5.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
5.2.7	Análise de Difração de Raios X (DRX).....	57
5.2.8	Análise Termogravimétrica (TGA)	60
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	70
6.1	CONCLUSÕES.....	70
6.1.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	71
	REFERÊNCIAS	72
	APÊNDICE A – DIFRATOGRAMAS DE FILMES DE FILMES DE CMC, GG/CMC E GG PUROS E RETICULADOS COM 10, 20 E 30% DE ÁCIDO CÍTRICO	80
	APÊNDICE B - CURVAS DERIVATIVAS DOS FILMES DE GG, CMC, DA BLENDA GG/CMC PUROS E RETICULADOS COM (A) 10, (B)20, (C)30% DE ÁCIDO CÍTRICO	81
	APÊNDICE C - CURVAS OBTIDAS PELO MÉTODO DE BROIDO AOS DADOS DO EVENTO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA ONDE OCORREU MAIOR PERDA DE MASSA DE GG RETICULADOS COM 10, 20 E 30% DE ÁCIDO CÍTRICO	83
	APÊNDICE D - CURVAS OBTIDAS PELO MÉTODO DE BROIDO AOS DADOS DO EVENTO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA ONDE OCORREU MAIOR PERDA DE MASSA DE GG/CMC RETICULADOS COM 10, 20 E 30% DE ÁCIDO CÍTRICO	84
	APÊNDICE E - CURVAS OBTIDAS PELO MÉTODO DE BROIDO AOS DADOS DO EVENTO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA ONDE OCORREU MAIOR PERDA DE MASSA DE CMC RETICULADOS COM 10, 20 E 30% DE ÁCIDO CÍTRICO.....	85
	ANEXO A – FICHA TÉCNICA DA GOMA GUAR FORNECIDA PELA FARMÁCIA ROVAL.....	86

1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos têm sido amplamente investigados devido às suas vantagens físicas e econômicas que incluem baixo peso, custo, alta flexibilidade, ótimas propriedades mecânicas e fácil fabricação de filmes. Tais propriedades tornam esses materiais ideais para uma vasta gama de aplicações em diversos segmentos industriais como biomédico, cosmético, alimentício e farmacêutico (AHMED; ABDULFA, 2019).

No entanto, o uso de polímeros convencionais ainda é tema de investigação, principalmente no que se diz respeito ao aprimoramento de suas propriedades físicas, bem como modificações estruturais que possam reduzir os danos ambientais provocados pelo seu descarte inapropriado pós-consumo (VILLALOBOS et al., 2016).

Sabe-se que as propriedades dos materiais poliméricos dependem principalmente da composição e da quantidade de monômeros acoplados à cadeia principal do polímero. Dessa forma, pesquisas tem sido realizadas na tentativa de alterar as características dos materiais poliméricos a partir da modificação do arranjo estrutural, a fim de obter um material com propriedades químicas, físicas e biológicas precisas para aplicações cada vez mais específicas (AHMED; ABDULFA, 2019).

Uma série de modificações no processo de obtenção de filmes poliméricos pode ser realizada com o intuito de potencializar as propriedades dos materiais obtidos. Para tanto, a reticulação via estabelecimento de ligações inter cruzadas entre as cadeias do polímero representa uma alternativa eficaz para obtenção de materiais de baixa solubilidade e de elevada resistência térmica, uma vez que o processo de reticulação promove a formação do arranjo polimérico tridimensional de estrutura não cristalina e este, atrelado à presença de fortes ligações covalentes, confere ao material a propriedade de inchar sem se dissolver, elevando a resistência à água no filme polimérico (BAVARESCO et al., 2019).

Polímeros de origem natural são bastante promissores para produção de filmes. Dentre eles, os polissacarídeos, a goma guar e a carboximetilcelulose são comumente utilizados por produzir materiais de boa qualidade, estarem presentes de forma abundante na natureza, além de serem uma matéria-prima de baixo custo. A goma guar (GG) é um polissacarídeo de alta massa molecular, fruto do endosperma de algumas plantas dicotiledôneas e é bastante utilizada para produção de filmes aplicados à liberação controlada de fármacos, revestimento de alimentos e embalagens (GUPTA; VARIYAR, 2018).

O carboximetilcelulose sódico (NaCMC) é também um polissacarídeo não iônico derivado de celulose com alta relevância industrial (SCHMITT et al., 1998). Esse polissacarídeo apresenta alta hidrofiliabilidade devido aos grupos hidroxil e carboximetil incorporados à sua estrutura. Apesar de formar filmes de boa qualidade, a baixa resistência à água pode ser um fator indesejável a depender da aplicação (BISWAL; SINGH, 2004).

A produção de blendas poliméricas tem se mostrado uma rota promissora para obtenção de novos materiais de propriedades específicas e, dentre as inúmeras vantagens apresentadas por esse tipo de material, destacam-se a versatilidade, simplicidade e baixo custo envolvido em sua produção. Arelado a esses fatores, o preparo de materiais fruto da mistura física entre polímeros de origem natural tem recebido crescente enfoque em razão a grande aplicabilidade, abundância e valor econômico agregado (PEESAN; SUPAPHOL; RUJIVARAVANN, 2005).

Diversos estudos evidenciam o uso de blendas poliméricas na prevenção da liberação excessiva de medicamentos, estabilidade de alguns ingredientes farmacêuticos ativos e na melhoria das propriedades físicas dos filmes (PALMER, 2011). A título de exemplo, tem-se o trabalho publicado por Batista (2015) que investigou o desenvolvimento de matrizes poliméricas na forma de filmes biodegradáveis finos à base de quitosana, amido de milho modificado e a poli(N-vinil-2-pirrolidona)- PVP como sistemas de liberação controlada do fármaco diclofenaco de ação anti-inflamatória. O autor constatou que a mistura polimérica não apenas melhora as propriedades mecânicas dos filmes como também corrobora para obtenção de um melhor perfil de liberação do medicamento.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar blendas à base dos polissacarídeos goma guar e carboximetilcelulose, e investigar o efeito do agente reticulante, ácido cítrico, nas propriedades dos filmes reticulados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Destacam-se os seguintes objetivos específicos:

- a) Preparar blendas de goma guar e carboximetilcelulose com o propósito de identificar prováveis melhorias em suas propriedades físicas a partir do sinergismo entre seus componentes;
- b) Caracterizar os filmes poliméricos produzidos quanto à espessura, interação química, resistência à água, permeabilidade ao vapor de água, morfologia, cristalinidade e estabilidade térmica;
- c) Identificar a presença da reticulação por FTIR.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste item, apresenta-se as referências baseadas em artigo, livros e outras publicações científicas que fundamentam o estudo desenvolvido neste trabalho.

3.1 BIOPOLÍMEROS

Biopolímeros, também denominado por polímeros naturais, são estruturas macromoleculares integralmente produzidas por seres vivos ou obtidos a partir de matérias-primas de fonte renovável (BRITO et al., 2011). O material plástico, cujas propriedades são idênticas as do plástico comum, mas se difere por usar o polímero natural como matéria-prima, é denominado de bioplástico (ANDRADE et al, 2001). Nesse conceito, os bioplásticos são oriundos de fontes renováveis (biopolímeros) e a exemplos desses podemos citar a celulose, amido e quitina.

Impulsionados pelo desempenho técnico aprimorado dos bioplásticos em comparação aos materiais tradicionais, muitos segmentos industriais têm migrado para biodegradabilidade. Por esta razão, exigem-se altos esforços no desenvolvimento de materiais que atendam a necessidade dos mercados de aplicação em massa, tais como embalagens, automóveis e até mesmo o setor biomédico (BLEDZKI; JASKIEWICZ; SCHERZER, 2009).

Atualmente, os bioplásticos à base de celulose são utilizados em algumas aplicações industriais como sacolas de compostagem, mercadorias em serviço de “fast-food” (copos, pratos, canudos e talheres), esponjas solúveis para embalagem industrial, vasilhas para transporte de alimentos, filmes plásticos, papel laminado, dentre outros. O bioplástico está presente em muitas dessas aplicações na forma de filmes, que nada mais é do que um filme delgado preparado a partir de materiais de origem natural, como polissacarídeos, proteínas ou poliéster que atuam como barreira a elementos externos como gases, umidade e óleo (SHUKLA, 2012).

Entre os polissacarídeos capazes de formar filmes estão os derivados de celulose, amido, alginatos, quitosana, pectina e as mais diversas gomas (DIAS, 2008). A escolha de qual deles se deve utilizar baseia-se na finalidade do produto desenvolvido. Existem inúmeras aplicações para os filmes poliméricos que incluem embalagem alimentícia, revestimento e curativos. As aplicações variam com as condições específicas de cada material, bem como as estruturas dos filmes (SILVA, 2016).

As formulações de filmes envolvem a presença de ao menos uma macromolécula, que atua como agente formador de filme, do solvente no qual este agente está disperso e substâncias que alteram as propriedades dos filmes, por exemplo, agentes reticulantes como ácido cítrico ou plastificantes como sorbitol, glicerol, entre outros. A formação dos filmes envolve associações inter e intramoleculares ou ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas gerando uma rede tridimensional (DIAS, 2008).

Um dos processos de preparação de filmes mais recorrente é o de evaporação do solvente, *casting*, que consiste na secagem lenta à uma baixa temperatura da solução filmogênica, isto é, solução da macromolécula diluída em um solvente dispersa em uma superfície de acrílico, vidro, polietileno ou Teflon® (MULLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008). Ao longo do processo de evaporação de solvente ocorre um aumento da concentração da dispersão que proporciona o fortalecimento das forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas, tornando o filme cada vez mais resistente e com uma estrutura mais densa. Esse fenômeno pode estar relacionado ao entrelaçamento das cadeias dos polímeros (SIEPMANN et al., 2008).

Os irmãos Hyatt foram os pioneiros no segmento industrial a produzir bioplásticos. O protótipo foi realizado em 1869 nos Estados Unidos, dando início à era dos termobioplásticos. No entanto, apenas um número limitado de bioplásticos estão em uso, como celulose, gorduras vegetais e lignina (DROBNY, 2007).

Os maiores desafios no uso de bioplásticos encontram-se na otimização de seus parâmetros e condições de processamento a fim de evitar a degradação precoce do material. Esses parâmetros precisam ser otimizados essencialmente por engenharia química adequada por meio de tratamento térmico, aditivos ou copolimerização. Estudos relatam também a realização de tratamento físico na tentativa de melhorar as propriedades mencionadas, a partir de ensaios que envolvem um tratamento térmico (BLEDZKI; JASKIEWICZ; SCHERZER, 2009).

Filmes à base de polissacarídeos apresentam, de forma geral, alta hidrofiliabilidade. Isto implica em uma alta permeabilidade ao vapor d'água tornando o material bastante solúvel em solventes polares. Além disso, essa propriedade atua como barreira eficiente contra migração de óleos e gorduras. Uma alternativa para melhorar as propriedades físicas de filmes poliméricos se dá a partir do incremento de aditivos plastificante, reticulante ou o uso combinado de outros polissacarídeos (SILVA, 2016).

O uso de aditivos químicos no processamento de bioplásticos é capaz de modificar intrinsecamente a estrutura polimérica do material desde sua cadeia e estrutura cristalina até o arranjo espacial das moléculas do material sendo responsável pelo desenvolvimento de várias propriedades físicas do produto (DROBNY, 2007).

Até pouco tempo atrás, a urgência industrial concentrava-se na descoberta de materiais cada vez mais duráveis que pudessem suportar a utilização diária no mercado. Nesse cenário, surgiu o plástico convencional e foi graças à sua versatilidade e baixo custo que o uso desse produto se difundiu globalmente. No entanto, atrelado ao aumento exponencial da produção desse material, está a quantidade exorbitante de resíduo lançado ao meio-ambiente. A resistência do plástico sintético à degradação natural é tamanha que fez surgir a necessidade do desenvolvimento de um material que mitigasse a quantidade de resíduos plásticos no ambiente. Diante do atual cenário, a capacidade de biodegradar-se tornou uma característica primordial dos bioplásticos (BLEDZKI; JASKIEWICZ; SCHERZER, 2009).

3.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

A *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, em sua norma D-5488-94d, define material biodegradável como aquele capaz de sofrer decomposição em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos ou biomassa tendo como mecanismo predominante a ação enzimática de microrganismos mensurados periodicamente através de análises padronizadas (ASTM, 2002). Dentre os inúmeros polímeros capazes de formar materiais biodegradáveis, os polissacarídeos se destacam por serem uma matéria-prima de baixo custo, abundante com propriedades físicas desejáveis para essa finalidade.

Os polissacarídeos, isto é, biopolímeros constituídos por um ou diferentes tipos de monossacarídeos, desempenham um papel fundamental como agente espessante e emulsificante, sendo essa classe bastante importante no meio industrial em segmentos alimentício, biomédico e farmacêutico devido sua propriedade de formar gel sob condições termodinâmicas bem definidas (RINAUDO et al., 2008). É justamente pela capacidade de formar gel, promover a cicatrização de feridas e auxiliar na liberação de medicamentos que a carboximetilcelulose sódica (NaCMC) destaca-se entre a vasta gama de polissacarídeos disponíveis na natureza com aplicação em setores biomédicos. (OLIVEIRA; MCGUINNESS, 2018).

Os polímeros naturais de origem microbianas são conhecidos como exo-polissacarídeos, gomas ou substâncias poliméricas extracelulares (EPS) que tem a capacidade de formar géis, filmes e soluções viscosas em meio aquoso que podem ser utilizados em dispositivos médicos ou em contato direto com sistemas biológicos (DIAS; TAKETANI; CUNHA, 2019). A título de exemplo, tem-se a celulose que, por apresentar uma estrutura nanofibrilar, possui uma matriz ideal para ser utilizada em dispositivos médicos no auxílio de cura de lesões dérmicas ou na engenharia de tecidos promovendo a regeneração celular (FERREIRA; ALVES; COELHO, 2016).

Ainda sobre o polissacarídeo de celulose, podemos citar o carboximetil celulose (CMC), polímero de origem vegetal, convertido em carboximetil celulose sódica (NaCMC) por meio de uma reação química em que a celulose é modificada para tornar-se capaz de absorver água e então reagir com um componente sódico (OLIVEIRA; MCGUINNESS, 2018).

Outros polissacarídeos importantes são as gomas como arábica, acácia, alfarroba, guar, tara e xantana na produção de sistemas de liberação controlada de medicamentos e purificação de água tem sido bastante explorado pelas indústrias farmacêuticas por serem materiais baratos, inofensivos, estáveis, biodegradáveis, de manuseio seguro, não tóxicos e hidrofílicos. Esse comportamento que ocorre pela presença de diversos grupos funcionais, como hidroxil, permite a interação com tecidos biológicos e embasa a grande quantidade de pesquisa envolvendo a mistura física entre as gomas e polissacarídeos como NaCMC (IQBAL et al., 2019). Diante disso, a goma guar apresenta-se como um material promissor para formação de blendas poliméricas com a CMC, devido seu baixo custo, fácil manuseio, biodegradabilidade e elevada disponibilidade.

3.3 GOMA GUAR

Goma guar (GG) é uma poligalactomanana; isto é, um polissacarídeo obtido a partir do endosperma das sementes dicotiledônia de algumas plantas, particularmente as *Leguminosae* planta da família *Cyantopsis tetragonolobus* (Figura 1) que atua como fonte de reserva de carboidratos. Trata-se de um polissacarídeo solúvel em água e tem sido amplamente utilizado por diversos segmentos industriais por formar uma solução aquosa altamente viscosa, ainda que em concentrações inferiores a 1% (m/v). A goma guar e seus derivados tem ampla aplicabilidade em indústrias do tipo têxtil, papel, cerâmica, tinta, cosmética, farmacêutica e explosivos (GUPTA; VARIYAR, 2018).

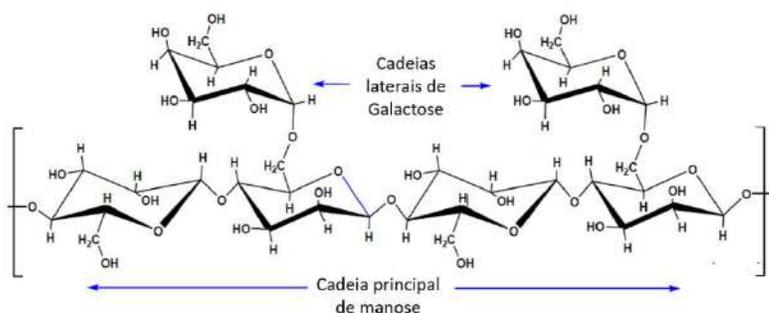
Figura 1- Goma guar (*Cyamopsis tetragonolobus*)



Fonte: Thombare *et al.* (2016).

A goma guar é um polímero natural não iônico cuja molécula consiste em cadeias (1-4)-ligadas a unidades de β -D-manopiranosil com unidades α -D-galactopiranosil conectadas por ligações (1-6). A estrutura molecular da goma guar está representada na Figura 2

Figura 2- Estrutura molecular da goma guar



Fonte: (THOMBARE *et al.*, 2016).

As três galactomananas de maior aplicação industrial são a goma guar (*Cyamopsis tetragonolobo*, M/G razão: 2:1), goma tara (*Caesalpinia spinosa*, M/G razão: 3:1) e a goma de alfarroba (*Ceratonia siliqua*, M/G razão: 3.5:1). No entanto, somente a goma guar e a goma de alfarroba são de interesse comercial devido sua viabilidade e preço (THOMBARE *et al.*, 2016).

Esses polissacarídeos naturais são comumente usados pelas indústrias alimentícias, principalmente como estabilizantes e emulsificantes. Sua aplicação também se estende à produção de membranas e revestimentos comestíveis, uma vez que essas galactomananas conseguem formar soluções viscosas, ainda que em baixas concentrações, e apresentam resistência à variação de pH, força iônica e calor de processamento (GALGANO, 2015).

Diversos estudos apontam que a proporção manose (M)/galactose (G), grau de substituição e grau de polimerização são os parâmetros de maior efeito sobre as propriedades da formação de membranas e revestimentos comestíveis (MIKKONEN et al., 2007). Um fator que influencia na formação de membranas é a alta solubilidade e capacidade de intumescimento do polímero em solventes polares. Por outro lado, em solventes apolares como álcool, cetonas e éteres, a goma guar e seus derivados apresentam baixa solubilidade. Essa propriedade, bem como a viscosidade da goma guar, aumentam com a redução do tamanho da partícula, redução do pH e aumento da temperatura (GUPTA; VARIYAR, 2018).

Gomas hidrofílicas, extraídas a partir de vegetais terrestres ou marinhos, apresentam elevada massa molecular, bem como propriedades coloidais que viabilizam a formação de géis. Uma vez dispostos em meio aquoso, esses polissacarídeos incrementam a viscosidade da solução formando géis. Uma grande quantidade de grupos hidroxilas (-OH) presentes em sua estrutura promove a formação de ligações de hidrogênio que, inicialmente, resulta na redução da solubilidade, o que acaba formando agregados na solução, contribuindo positivamente no aspecto de formação de filmes (RINAUDO et al., 2008).

Dentre as diversas aplicações que podem ser atribuídas à goma guar, destaca-se a preparação de filmes biodegradáveis, cuja aplicabilidade atende à demanda urgente de materiais derivados de fontes naturais renováveis passíveis à biodegradação. Dentre os diversos polissacarídeos estudados na produção de filmes poliméricos, a goma guar é um candidato promissor devido à sua larga cadeia polimérica, elevada massa molecular e ampla disponibilidade, quando comparado a outros polissacarídeos (THOMBARE et al., 2016).

A estrutura intrínseca e as propriedades dessa goma conferem uma extensiva gama de aplicações nas mais diversas áreas; no entanto, a goma guar “in natura” apresenta certas desvantagens e restrições para algumas aplicações específicas. Isso ocorre devido a sua elevada hidrofiliabilidade, resultando num material com baixa resistência mecânica, o que implica em uma barreira fraca contra umidade e gases atmosféricos (THOMBARE et al., 2016).

Estudos envolvendo métodos físicos e químicos têm sido desenvolvidos na tentativa de melhorar as propriedades mecânicas dos filmes de goma guar visando aplicação desse material em embalagens. O estudo conduzido por Tripathy e colaboradores (2019), por exemplo, aborda a melhoria ocasionada pela metilação de goma guar nas propriedades mecânicas e de barreira em filmes biodegradáveis utilizados para revestimento. Os pesquisadores evidenciaram melhorias na

estabilidade térmica, hidrofobicidade e aumento da cristalinidade nos filmes de goma guar que passaram pelo processo químico de incorporação de radicais metil quando comparado com os resultados obtidos pela goma guar “in natura”.

A partir de modificações químicas da estrutura molecular da goma guar é possível melhorar as propriedades desse material para adaptá-lo às necessidades industriais. As derivações ou modificações químicas de gomas pela formação de grupos derivados hidroxipropil ou carboximetil melhoram suas propriedades, como a solubilidade, tempo de solubilização e turbidez da solução. Essas modificações químicas incluem derivações (esterificação e eterificação), enxerto e reticulação em grupos hidroxil das moléculas da goma guar (THOMBARE et al., 2016).

Pesquisas são realizadas, nessa temática, buscando melhorar as propriedades mecânicas e de barreira de filmes à base de goma guar. Das et al. (2011) modificaram quimicamente filmes de goma guar através de benzoilação que se deu em meio aquoso utilizando propilamina com um agente espaçador para conferir hidrofobicidade. Como resultado principal, a goma guar adquiriu baixa solubilidade em água e tornou-se solúvel em solvente nano-aquoso de dimetil óxido sulfúrico.

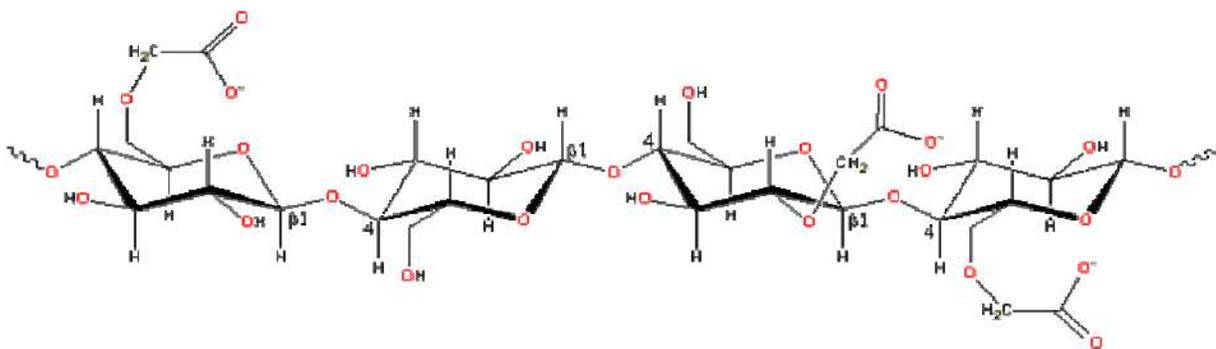
3.4 CARBOXIMETILCELULOSE

O composto carboximetilcelulose (CMC) é um dos componentes derivados de celulose de maior relevância industrial. Trata-se de um típico polissacarídeo não iônico bastante aplicado em diversos setores da indústria farmacêutica, alimentícia e cosmética, sendo utilizado para processo de floculação, produção de detergentes, papel, alimentos, medicamentos e perfuração de poços de petróleo (SCHMITT et al., 1998).

O processo de carboximetilação é a modificação química da celulose pela sua reação com um grupo álcali, resultando num polímero aniônico linear com o substituinte carboxil, conhecido como carboximetil celulose (CMC) (TOGRUL; ARSLAN, 2003).

O CMC (Figura 3) é um copolímero de duas unidades: β -D-glucose e β -D-glucopiranosose 2-O-(carboximetil)-sal mono-sódico, distribuído de maneira não aleatória ao longo de macromoléculas interligadas via ligações β -1,4-glicosídica (TOGRUL; ARSLAN, 2003). Por apresentar uma pequena parte hidrofóbica em sua estrutura molecular e, ao mesmo tempo, vários grupos carboxil hidrofílicos, este polissacarídeo possui características anfifílicas; o que permite promover interação entre meios com diferentes polaridades (SU et al., 2010).

Figura 3 – Estrutura molecular do composto carboximetilcelulose



Fonte: (ROHR, 2007).

A presença de substituintes com grupos $-\text{CH}_2\text{-COOH}$ em sua cadeia polimérica promove o afastamento das cadeias reduzindo a cristalinidade do CMC, quando comparado com a celulose “in natura”, viabilizando a penetração de água, o que confere ao CMC elevada solubilidade nesse solvente, ainda que a frio (TREVISOL, 2018). A solubilidade em água da carboximetilcelulose também é viabilizada pela ligação dos grupos carboximetil com as hidroxilas livres da celulose, sendo essa propriedade decisiva para sua aplicação em meio industrial (ROHR, 2007).

As propriedades do CMC dependem da massa molecular do polímero, do número médio de grupos carboxil por unidade anidro glucose e da distribuição de substituintes carboxil ao longo das cadeias poliméricas. Dentre os polissacarídeos, o CMC pode ser facilmente encontrado além de ser um produto não dispendioso. Por isso, diversas indústrias aplicam esse polissacarídeo em seus processos produtivos aproveitando suas ótimas características físico-químicas, tais como propriedade espessante, elevada capacidade de ligar-se com água e segurança fisiológica.

O uso de CMC como agente flocculante tem ocorrido com bastante frequência por ser um produto de fácil manipulação, baixa dosagem necessária para se alcançar uma atuação eficaz e por não sofrer interferência significativa com variação de pH. Outras vantagens do uso de agentes flocculantes naturais encontra-se na resistência ao cisalhamento, na capacidade de biodegradação e na atuação como redutores de atrito. (BISWAL; SINGH, 2004).

Os derivados de celulose apresentam aplicações tecnológicas importantes no campo medicinal que tem sido explorado por diversos pesquisadores. Por exemplo, a carboximetilcelulose (CMC) pode ser utilizada na produção de curativos inteligentes para liberação de medicamentos, como reporta Oliveira (2009) que investigou a liberação de nutrientes a partir de filmes de CMC e alginato de sódio. Outra pesquisa conduzida por Trevisol (2018) abordou estudos sobre a liberação

de diclofenaco de sódio incorporados em filmes de alginato e CMC. Além desses, também destaca-se estudos com nanopartículas de CMC e goma guar para liberação controlada *in vitro* de tri-metafosfato tri-sódico realizado por Dodi et al. (2016).

A Carboximetilcelulose sódica (NaCMC) é um derivado de celulose obtido pela reação entre celulose, um alcali e ácido mono cloro acético. O produto dessa reação trata-se de um polímero linear aniônico solúvel em água e utilizado na indústria farmacêutica como matriz polimérica para sistemas de liberação controlada de fármacos por apresentar propriedades físico-químicas desejáveis; como por exemplo, uma vasta aceitação corpórea, não toxicidade e elevada capacidade de intumescimento em solvente polar (OLIVEIRA, MCGUINESS, 2018). Por isso, a implementação de NaCMC em matrizes poliméricas tem apresentado resultados satisfatórios frente à cinética de liberação de medicamentos (PALMER, 2011).

Desta forma, a utilização dos polissacarídeos carboximetilcelulose (CMC) e goma guar (GG) tem sido amplamente explorada por se tratar de materiais atóxicos e produzirem filmes transparentes, inodoros e com boas propriedades adesivas. Essas propriedades viabilizam inúmeras aplicações desses filmes que incluem a utilização em processos de liberação de princípios ativos, formação de filmes comestíveis protetores na indústria alimentícia, bem como na produção de agente de liberação de pesticidas na área agrícola (OLIVEIRA, 2009). No entanto, apesar das características desejáveis da goma guar e da carboximetilcelulose, a preparação de filmes poliméricos à base de polissacarídeos também possui algumas desvantagens a serem superadas. Por exemplo, taxas incontrolláveis de hidratação que elevam o teor de intumescimento, podendo gerar efeitos de espessamento, instabilidade quando armazenada por longo prazo e elevada susceptibilidade ao ataque microbiano (DODI et al., 2016).

Nesse contexto, a investigação de blendas de materiais poliméricos tem sido estimulada com intuito de desenvolver uma matriz funcional para reforçar o desempenho desse material. O uso de filmes de blendas poliméricas funcionais pode prevenir liberação exacerbada de medicamentos, aumentar a resistência à degradação e reduzir microrregiões com diferentes pH na matriz polimérica, o que deve favorecer o aumento da solubilidade e estabilidade de alguns ingredientes farmacêuticos ativos (PALMER, 2011).

3.5 BLENDA POLIMÉRICAS

Canevarolo (2015) define o termo blenda polimérica como sendo a mistura física entre dois ou mais polímeros, resguardados de reação química entre si, na qual as interações intermoleculares são predominantes. O intuito da obtenção de blendas poliméricas é desenvolver um novo material de propriedades físicas e mecânicas potencializadas. Para tanto, almeja-se que todos os componentes da blenda possuam características desejáveis, como baixo custo, biodegradabilidade, elevada resistência térmica e mecânica.

A preparação de blendas como técnicas de modificação de propriedades de materiais poliméricos tem ganhado grande representatividade por se tratar de uma forma fácil e de baixo custo para produzir materiais versáteis e de curto tempo de processamento (TREVISOL, 2018). Além disso, o preparo de blendas poliméricas pode proporcionar melhorias não somente nas propriedades do material e no custo atrelado a sua produção, mas também no ajuste à demanda do consumidor desse produto.

Na área tecnológica, a combinação de diferentes componentes resulta na obtenção de um material com excelentes propriedades mecânicas, térmicas e química. No âmbito financeiro, o custo atrelado a produção de uma blenda é significativamente menor do que o investimento empregado para a síntese de um novo material. Já na esfera mercadológica, o uso de blendas permite ajustar a composição do material à demanda e necessidade do cliente (NASCIMENTO, 2020).

A escolha dos componentes de uma blenda polimérica deve consistir na compensação das propriedades em desvantagem de um polímero (NASCIMENTO, 2020). Assim, por exemplo, têm-se a modificação química da estrutura de filmes de polissacarídeos, como goma guar (GG), que apresentam altos índices de intumescimento em água, mas quando acrescidos de grupos carboximetil, provenientes da mistura com carboximetilcelulose (CMC), tornam-se mais hidrofóbicos (SULLAD; MANJESHWAR; AMINABHAVI, 2011). Além disso, é importante levar em consideração os aspectos relacionados à estrutura molecular, morfologia, sistema de solventes, condições de mistura, equipamentos e necessidade de aditivos no preparo da mistura entre os componentes (MAIA, 2016).

A combinação de tipos distintos de polímeros pode resultar em blendas miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis, a depender do grau de interação entre eles. As blendas são

ditas miscíveis quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente sem haver segregação entre as moléculas, ou seja, são homogêneas. Blendas imiscíveis apresentam separação de fases, indicando a formação de uma mistura heterogênea. Enquanto as blendas parcialmente miscíveis apresentam solubilização parcial de um dos seus componentes no outro, formando uma região de miscibilidade e outra de separação em fases diferentes (NASCIMENTO, 2020).

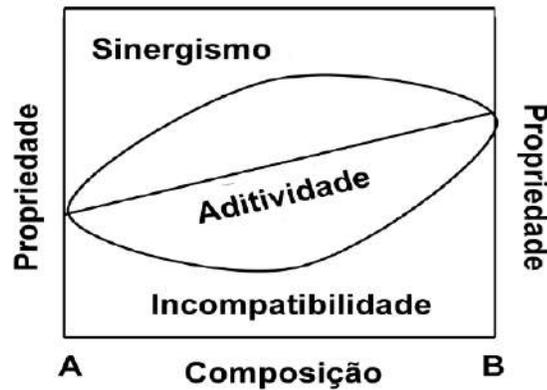
Em uma blenda miscível, é comum que ambos os componentes percam parte de sua identidade. De forma geral, as propriedades finais são resultantes de uma média das propriedades de ambos os componentes da blenda. Todavia, algumas propriedades de um dos componentes da blenda, em certa dimensão, podem predominar em detrimento às propriedades de outros polímeros (BARLOW; PAUL, 1984).

A imiscibilidade em blendas poliméricas pode ser um fator esperado, e até mesmo desejado, a depender da aplicação, pois uma blenda, ainda que imiscível, pode apresentar a combinação das propriedades de seus polímeros constituintes (PAUL; BARLOW; KESKKULA, 1988). Para que isso ocorra, se faz necessário que as blendas sejam imiscíveis, porém de propriedade útil, sendo esse comportamento denominado compatível. (MACEDO, 2017).

A compatibilidade é outro fator que deve ser atendido ao selecionar polímeros pretendentes à formação de uma blenda. Esse parâmetro está intrinsecamente relacionado ao ganho de propriedades após a mistura dos polímeros (MACEDO, 2017). Hage Jr. (2001) define compatibilidade como sendo uma mistura polimérica com um atrativo comercial, normalmente homogênea, a olho nu, e com propriedades físicas, químicas e mecânicas aperfeiçoadas com relação aos polímeros constituintes. De acordo com Akceirud (2007), os termos compatível e incompatível estão ligados às características de desempenho do material. Dessa forma, infere-se que a compatibilidade é passível à modificação, diferentemente da miscibilidade (NASCIMENTO, 2020).

Existem três fenômenos que categorizam as blendas poliméricas em relação à compatibilidade dentre os materiais, são: sinergismo, aditividade e incompatibilidade. A Figura 4 relaciona o comportamento desses três fenômenos com as propriedades dos materiais.

Figura 4- Relação entre compatibilidade e propriedades em blends poliméricas



Fonte: SILVA (2016).

Conforme observado na Figura 4, um sistema polimérico considerado incompatível tem as propriedades inferiores às de seus polímeros originais. No fenômeno de aditividade, a adição de um polímero a outro não manifesta alteração, seja ela positiva ou negativa, frente às propriedades da blenda em comparação aos polímeros puros. Por fim, o fenômeno de sinergismo ocorre quando a blenda apresenta propriedades superiores às previamente observadas em seus polímeros de origem (DIAS, 2017).

Conforme discutido anteriormente, o estudo da miscibilidade e compatibilidade em blends é de grande relevância para compreender o comportamento das propriedades das misturas poliméricas. Estudos como o de Murthy (2004), que avaliaram o efeito de filmes compostos por goma guar e carboximetilcelulose na liberação transdérmica de sulfato de terbutalina (TS), apontam a miscibilidade entre os polímeros constituintes dessa blenda bem como as implicações dessa característica nas propriedades físicas do material produzido. Dessa forma, a caracterização das propriedades do novo material formado a partir da mistura entre polímeros se dá pelo entendimento do comportamento das fases do sistema (NASCIMENTO, 2020).

Existem diversos métodos experimentais que permitem avaliar a miscibilidade entre os polímeros e entender o comportamento de suas propriedades físicas; dentre eles os mais comuns são: análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), intumescimento, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor d'água.

A análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) permite verificar a presença de bandas características de grupos funcionais referentes à matriz polimérica dos filmes, bem como investigar indícios da miscibilidade dos polímeros na blenda. Além disso, a análise também permite verificar indicativos do processo de reticulação dos filmes (SILVA, 2016).

O estudo da morfologia realizado pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) auxilia a compreender a miscibilidade entre os polímeros empregados nos filmes da blenda, como também a interação existente entre o agente reticulante e os polímeros. O estudo da miscibilidade entre dois ou mais polímeros em uma blenda permite compreender como esta propriedade é capaz de afetar a morfologia do material obtido e, conseqüentemente, outras propriedades físicas do material preparado (PORTO, 2007).

A análise termogravimétrica (TGA) permite avaliar a influência da reticulação em diferentes concentrações de ácido cítrico no processo de decomposição térmica dos filmes, (SILVA, 2016).

A análise de solubilidade em água exerce um papel importante em filmes poliméricos biodegradáveis, pois algumas aplicações exigem baixa ou completa insolubilidade em solventes polares (SILVA, 2016). A análise de intumescimento, por sua vez, permite determinar a capacidade de um material em absorver e reter líquidos. Esse tipo de análise é importante, pois permite compreender como o biofilme se comporta na absorção de exsudatos, trocas gasosas e liberação de medicamentos quando aplicado em fins biomédicos (TREVISOL, 2018).

O ensaio de permeabilidade ao vapor d'água avalia a facilidade com que um o vapor d'água permeia um material. Essa análise trata do estudo de uma propriedade de barreira investigada em filmes poliméricos, principalmente devido à função da água em reações de degradação química, enzimática ou crescimento microbiano (ASTM E96-00, 1993).

Outro fator de grande relevância na preparação de blendas poliméricas é a escolha do método de obtenção delas. Nessa etapa, cujo intuito é a formação e manutenção da morfologia da blenda, pode-se utilizar um agente compatibilizante para potencializar a interação entre os polímeros, uma vez que o desempenho de uma blenda não depende exclusivamente das propriedades e de sua composição (UTRACKI, 1989).

A fusão e evaporação são métodos comumente utilizados para produzir blendas poliméricas. Nesses processos, as blendas são formadas a partir de forças não covalentes do tipo dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e complexo de transferência de cargas (SILVA, 2016). No

entanto, a forma mais simples de se obter uma blenda polimérica é a partir da solubilização dos polímeros em um solvente comum, seguido do aquecimento da solução polimérica a uma temperatura suficiente para promover a evaporação da solução sem que haja comprometimento dos polímeros (TREVISOL, 2018).

Uma outra forma de beneficiar as propriedades físicas de um material se dá pelo processo de reticulação das cadeias poliméricas que, a partir da implementação de um aditivo químico, forma ligações intercruzadas entre as cadeias dos polímeros estabelecendo novas ligações intermoleculares do tipo covalente que corroboram com a melhoria das propriedades físicas do material.

3.6 RETICULAÇÃO

O processo de reticulação dos filmes de polissacarídeos visa a melhoria das propriedades físicas, como o aumento da estabilidade térmica, resistência mecânica e redução da solubilidade do material em água, a partir da modificação da estrutura polimérica do material. Esse processo envolve a formação de novas ligações intra e intermoleculares entre macromoléculas adjacentes, aumentando o grau de reticulação e enrijecendo o material com o incremento da quantidade de ligações covalentes na estrutura do polímero que restringe a mobilidade do material e melhora a resistência do filme (MEIRA, 2012).

As ligações cruzadas intermoleculares nos polímeros reticulados alteram significativamente as propriedades físicas dos filmes, pois, após o processo de reticulação, as cadeias se unem por ligações covalentes que desenham uma rede tridimensional de tal forma que o rompimento desta, pela conferência de calor ou força mecânica, implica na degradação do material polimérico. Por esse mesmo motivo, os sistemas poliméricos reticulados absorvem as moléculas do solvente resultando apenas no inchamento do material, sem se dissolverem (IMMICH, 2009).

O grau de intumescimento também sofre influência da densidade das ligações intercruzadas. Esse parâmetro se comporta de maneira inversamente proporcional a densidade de ligações intercruzadas; isto é, o aumento da densidade desse tipo de ligação reduz o espaço disponível para penetração do solvente na matriz polimérica e, conseqüentemente, mitiga o inchamento do material (IMMICH, 2009).

O estudo do efeito do grau de reticulação sobre as propriedades térmicas de filmes poliméricos foi também realizado por diversos cientistas, como Silva (2016) que investigou a influência da reticulação, utilizando ácido cítrico como agente reticulante, sobre as propriedades térmicas de filmes da blenda de poli(álcool vinílico) (PVA) e CMC. Em seu estudo, Silva (2016) reportou que, a reticulação contendo 20 e 30% de ácido cítrico promoveu um aumento da temperatura em que a matriz polimérica começa a se degradar o que resulta num aumento da estabilidade térmica dos filmes.

A presença de grupos reativos, ou agentes reticulantes, no polímero permite a reticulação das cadeias poliméricas pelo tratamento físico, enzimático ou químico. O tratamento físico pode ser térmico e por radiação gama (γ) ou UV. Já o tratamento enzimático, conta com enzimas atuando como agente reticulante. Por fim, no tratamento químico, as ligações inter cruzadas se dão a partir das interações de hidroxilas presentes na matriz polimérica com agentes químicos. (MEIRA, 2012). No presente trabalho, o processo de reticulação ocorre por meio químico a partir do tratamento térmico na presença de reagentes que promovem as ligações cruzadas entre os grupos hidroxilas (-OH) nas moléculas do polissacarídeo.

Diversos trabalhos utilizam a reticulação como estratégia de melhoria das propriedades físicas dos filmes de polissacarídeos como goma guar (GG), amido, carboximetilcelulose e goma xantana. Dodi e colaboradores (2016) sintetizaram géis formados por goma guar e carboximetilcelulose (CMC) e avaliaram o efeito da reticulação no perfil de liberação controlada de medicamentos utilizando tri-meta-fosfato tri-sódico como agente reticulante. Os pesquisadores reportaram que a reticulação das nanopartículas de GG/CMC influenciou parâmetros que podem afetar o controle da liberação do medicamento rodamina B (RhB), como por exemplo, o diâmetro da partícula.

A pesquisa conduzida por Albuquerque et al. (2019) reporta o efeito da reticulação utilizando ácido cítrico como agente reticulante de filmes compostos por goma xantana (GX) e CMC. O estudo descreve que os filmes de CMC/GX reticulados na concentração de 30% (m/v) do ácido apresentaram uma redução da capacidade de solubilização em água em cerca de 80% quando comparada com filmes sem aditivos. Além disso, os filmes reticulados exibiram maior grau de intumescimento em água e degradação em solo ao fim de 160 dias.

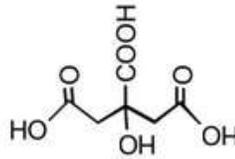
Na literatura, há estudos que investigam melhorias nas propriedades físicas de filmes da blenda entre polissacarídeos como CMC e goma tamarindo (TG) promovidas pela reticulação com

ácido cítrico, como o desenvolvido por Mali e colaboradores (2018). Esses autores reportaram o aumento da estabilidade térmica nos filmes da blenda CMC/TG reticulados com ácido cítrico. A melhora na estabilidade térmica do material foi atribuída às ligações inter cruzadas proporcionadas pelo processo de reticulação com o ácido.

As propriedades físicas de um biomaterial à base de polissacarídeos podem ser profundamente influenciadas não apenas pelos polímeros constituintes da blenda, mas também pelo agente reticulante empregado na reação (CHARULATA; RAJARAM, 2002). Diversos fatores podem influenciar diretamente na temperatura de fusão de um polímero reticulado, tais como: rigidez da cadeia principal, densidade das ligações inter cruzadas e a estrutura química do agente reticulante. Isso ocorre pois o aumento no grau de reticulação torna o material mais rígido com o incremento de ligações covalentes na estrutura do polímero, influenciando a resistência térmica dos filmes e reduzindo a sua mobilidade (MEIRA, 2012). Neste contexto, se faz necessário conhecer a estrutura química e os grupos funcionais ativos do agente reticulante empregado na reação para que se possa obter um produto com as propriedades desejadas.

Agentes reticulantes são substâncias que promovem ou regulam a formação de ligações covalentes entre as cadeias poliméricas, unindo-as para formar uma estrutura mais rígida. É possível encontrar diversas publicações que se utilizam de compostos como glutaraldeído, etileno glicol, ácido sulfúrico e ácidos orgânicos como agentes reticulantes. No entanto, dentre os diversos reticulantes disponíveis, o ácido cítrico (Figura 5) destaca-se por ser um material de baixo custo, atóxico e biocompatível. Essas características são fundamentais, pois viabilizam a utilização desse material no processo de reticulação de filmes e géis com aplicação biológica; visto que, materiais preparados via reticulação tradicional podem liberar resíduo do agente reticulante no corpo (SILVA, 2016).

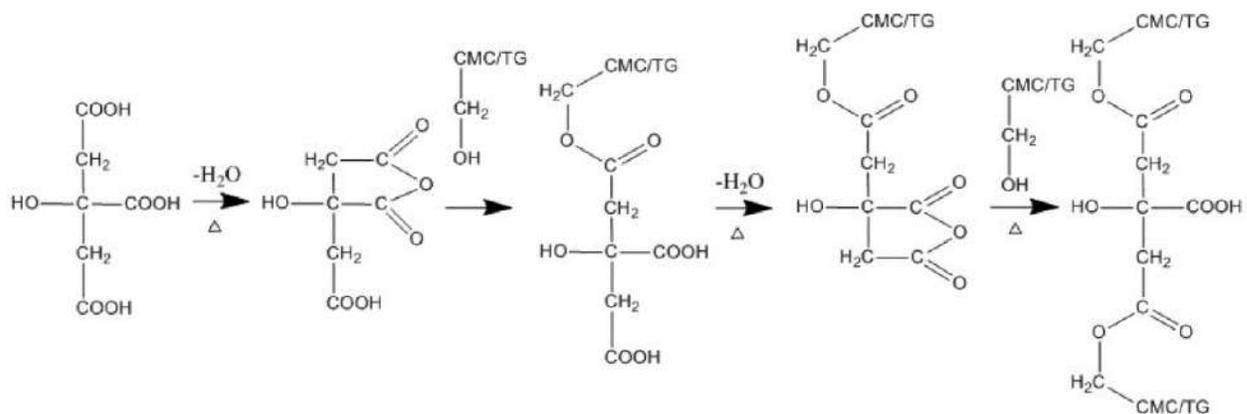
Figura 5 - Estrutura molecular do ácido cítrico



Fonte: Mali *et al.* (2018).

De acordo com Mali *et al.* (2018) em seu estudo sobre a reticulação de CMC e goma tamarindo (TG), o aquecimento do ácido cítrico, em temperaturas suficientemente altas, forma um anidrido cíclico capaz de esterificar os grupos hidroxila presentes nas cadeias dos polímeros adjacentes. Esse fenômeno conduz à reticulação das cadeias poliméricas, cujo mecanismo proposto pelos mesmos pesquisadores está representado na Figura 6.

Figura 6 - Mecanismo proposto de reticulação entre carboximetilcelulose e goma tamarindo (CMC/TG)



Fonte: (MALI *et al.*, 2018).

De acordo com Mali e colaboradores (2018), a reação de esterificação ocasionou a formação de ligações cruzadas entre o ácido cítrico e os polissacarídeos CMC e goma tamarindo (TG). Quando o ácido cítrico é aquecido, o intermediário anidrido cíclico é formado, e este serve como base para o possível mecanismo, bem como para o desenvolvimento de interligações entre CMC e TG. A esterificação dos grupos funcionais de -OH dos polissacarídeos com o intermediário anidrido cíclico leva à formação de novas unidades de ácido carboxílico que exibem a propriedade de formar novo grupo de anidrido intramolecular com a unidade vizinha de ácido carboxílico.

Assim, diante da explanação teórica sobre o tema, nesta pesquisa foi realizado o estudo do efeito da reticulação por meio da desidratação do ácido cítrico mediante o aquecimento de filmes

de goma guar e carboximetil celulose contendo diferentes proporções do agente reticulante. A interação entre os polímeros e o agente reticulante, bem como a influência do grau de reticulação nas propriedades físicas dos filmes obtidos foi alvo do estudo neste trabalho e será abordado com maior riqueza de detalhes nos tópicos seguintes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item, são apresentados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do trabalho.

4.1 MATERIAIS

O polímero goma guar foi adquirido na farmácia de manipulação Roval- João Pessoa-PB, o polímero carboximetilcelulose e o ácido cítrico utilizados nesta pesquisa são da marca Snyth. As especificações técnicas desses materiais encontram-se na folha de dados no Anexo A. Todas as matérias-primas foram utilizadas conforme adquiridas, sem nenhum tratamento prévio. Para solubilização desses polímeros, foi utilizada água.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Petroquímica (LPQ) localizado no Instituto de Petróleo e Energia (LITPEG) da UFPE.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Determinação dos parâmetros de solubilização dos polímeros

A determinação dos parâmetros envolvidos na solubilização dos polímeros se deu a partir do planejamento experimental 2^2 que teve como variáveis manipuladas a concentração dos polímeros e a temperatura de aquecimento da solução filmogênica durante o processo de solubilização. Essa, foram obtidas a partir de estudos preliminares. O parâmetro de resposta obtido nesse planejamento foi a formação de filmes poliméricos. A Tabela 1 traz informações a respeito das variáveis e os seus respectivos níveis do planejamento, enquanto a Tabela 2 representa a matriz de experimentos realizados.

Tabela 1 - Variáveis e níveis adotados no planejamento experimental

Variáveis	Níveis	
	(-1)	(+1)
(1) Temperatura (°C)	30	55
(2) Concentração dos polímeros	0,5%	0,9%

Fonte: O Autor (2020).

Tabela 2- Matriz do planejamento experimental 2²

Ensaio	1	2
1	-1 (30)	-1 (0.5)
2	+1 (55)	-1 (0.5)
3	-1 (30)	+1 (0.9)
4	+1 (55)	+1 (0.9)

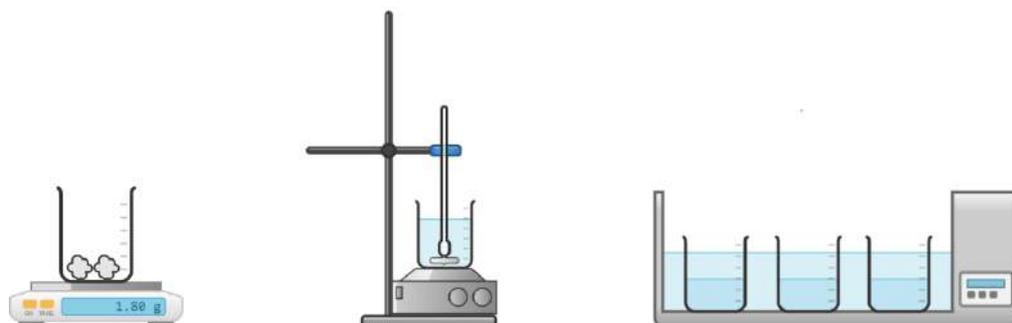
Fonte: O Autor (2020).

4.2.2 Preparação dos filmes poliméricos

Os filmes foram produzidos pelo método de evaporação do solvente (*casting solution*) que consiste na obtenção de filmes poliméricos a partir da secagem em estufa da solução polimérica vertida em uma placa circular de acrílico.

A solução filmogênica 0,9% (m/v) da goma guar e de carboximetilcelulose foi preparada a partir da solubilização de 1,8 g do polímero em 200 mL de água destilada aquecida a uma temperatura de 55°C e mantida sob agitação em um homogeneizador a uma rotação de 1000 rpm por 3 h. Por fim, a solução foi levada para o banho ultrassônico por 20 minutos, conforme ilustrado na Figura 7. O mesmo procedimento foi adotado para obtenção da solução filmogênica 0,9% (m/v) da blenda polimérica de composição (1:1).

Figura 7- Esquema experimental de preparação dos filmes

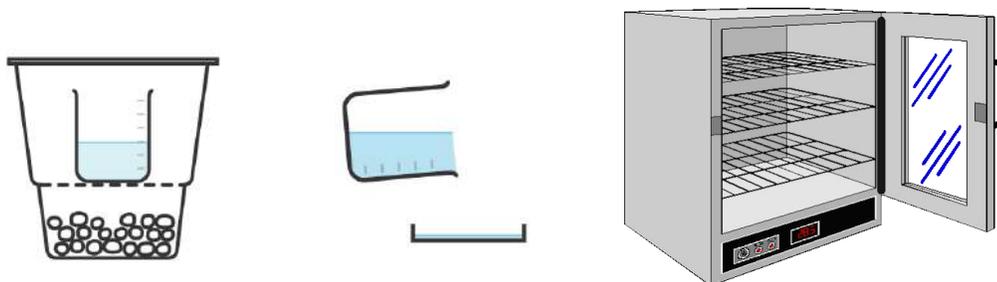


Fonte: O Autor (2020)

A fim de estudar o efeito do agente reticulante nas propriedades dos filmes, foram produzidas soluções filmogênicas 0,9% (m/v) de goma guar, carboximetilcelulose e da respectiva blenda (1:1) contendo 10, 20 e 30% (m/m) de ácido cítrico. O preparo destas soluções seguiu o método previamente descrito, acrescido do agente reticulante aos 15 minutos finais do processo de solubilização.

Ao fim do processo de solubilização dos polímeros, a solução filmogênica foi mantida em um banho ultrassônico por 20 minutos para facilitar o desprendimento de bolhas de ar na superfície, na sequência, foi mantida em um dessecador acoplado a uma bomba a vácuo por 10 minutos para eliminação de bolhas remanescentes. Por fim, a solução foi vertida em placas de acrílico de raio de 14 cm e armazenadas para secagem em uma estufa de circulação de ar a 55°C por 24 horas, conforme representado na Figura 8.

Figura 8- Solução filmogênica em dessecador acoplado a uma bomba a vácuo



Fonte: O Autor (2020).

Após a obtenção dos filmes, amostras desse material contendo ácido cítrico foram aquecidos a uma temperatura de 140°C por 30 minutos em estufa de circulação de ar. Essa etapa adicional foi realizada para promover a reticulação das cadeias poliméricas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes foram analisados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com Reflectância Total Atenuada (ATR) na região de 4000-400 cm^{-1} em um espectrofotômetro SHIMADZU IR TRACER 100. As medidas, que ocorreram na faixa de 400 a

4000cm⁻¹ com 45 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹, foram tomadas em 5 pontos estrategicamente distintos das amostras retangulares dos filmes. Os dados obtidos nesta análise foram tratados em um software para tratamento de dados.

4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A degradação térmica dos polímeros foi investigada em equipamento da marca METTLER TOLEDO TGA 2 Star System, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera nitrogênio (fluxo de 50 cm³ min⁻¹) na faixa de 30 a 450°C. Para realização dessa análise, uma amostra de aproximadamente 5 mg foi acondicionada em um cadinho de alumina de 70µL. O software que acompanha o equipamento foi utilizado para extração dos dados. Os gráficos foram plotados em um software para tratamento de dados.

4.3.3 Difratometria de Raios X (DRX)

O ensaio difratométrico foi realizado em um difratômetro de raios X de marca Shimadzu operado com tensão de 30kV e corrente de 15 mA, com velocidade de $2\theta = 2$ graus/minuto, alcance angular de 5 a 60°.

O método de separação simples de área foi utilizado para calcular a cristalinidade dos filmes. Fez-se necessária a subtração da área amorfa da área total do difratograma; dessa forma, utilizou-se um software de tratamento de dados para separar a integral da área das regiões cristalina e amorfa no intervalo de difração.

O cálculo do grau de cristalinidade é feito com base no método de separação simples de área, conforme descreve Carolino (2017), que consiste na separação das intensidades integradas cristalinas e não cristalinas num intervalo de difração medido em 2θ . Dessa forma, pode-se estimar o grau de cristalinidade pela Equação 1:

$$C_T = 100 * \frac{A_C}{A_C + A_A} \quad (1)$$

Na Equação 1, têm-se C_T representa o percentual de cristalinidade estimando, A_C área cristalina e A_A área da fase amorfa.

4.3.4 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A análise de permeabilidade ao vapor d'água foi realizada de acordo com o método gravimétrico padrão E96-95 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM INTERNATIONAL, 2014), tendo sido utilizado um gradiente de 75% de umidade relativa (UR) a 25°C. A PVA foi medida em triplicata para cada formulação dos filmes e empregou-se sílica como agente dessecante.

Uma solução de cloreto de sódio (75% de UR) foi vertida no dessecador. Em seguida, foram utilizados frascos de 30 mL preenchidos com sílica de tal forma que um espaço entre o agente dessecante e a amostra do filme distava 1,5cm. Uma vez que os recipientes foram devidamente dispostos no dessecador, aplicou-se o vácuo.

A permeabilidade ao vapor d'água foi calculada pela Equação 2

$$PVA = \frac{\Delta m}{A \Delta t} \frac{X}{\Delta P} \quad (2)$$

Sendo PVA a permeabilidade ao vapor d'água, $\Delta m/\Delta t$ o ganho de umidade por unidade de tempo (g/s), A área da superfície do filme exposta (m²), X a espessura média do filme (mm) e ΔP a diferença de pressão do vapor de água entre as duas faces do filme (Pa).

4.3.5 Ensaio de Solubilidade e Intumescimento

As análises de solubilidade e intumescimento foram feitas em triplicata utilizando a Equação 3 para medida do grau de solubilidade (S) e intumescimento (I), conforme descrito por Albuquerque et al. (2019). Apenas os filmes que passaram pelo processo de reticulação foram utilizados nestes ensaios. As amostras submetidas ao ensaio de solubilidade foram submersas em um béquer contendo 40 mL de água destilada por 24 horas à temperatura ambiente. Após este período, os filmes foram retirados da água e secos em uma estufa à 80 °C, retirando-se em intervalos determinados para pesagem da massa da amostra úmida (W_M) e retornando a estufa até obtenção da massa constante. A Equação 3 expressa o cálculo da percentagem de solubilidade onde W_M e W_S referem-se a massa úmida e massa seca, respectivamente.

$$S(\%), I(\%) = \frac{W_M - W_S}{W_S} \times 100 \quad (3)$$

O ensaio de intumescimento requer a pesagem de amostras quadriculadas de filmes reticulados com área mínima de 9 cm² que foram submersos em 40 mL de água destilada à temperatura ambiente por um período pré-determinado. Estes filmes passaram por uma secagem superficial de água e, na sequência, foram pesados para que notasse a massa úmida daquela amostra.

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi utilizado um microscópio MEV de marca TESCAN modelo MIRA3, sob voltagem de aceleração de 10kV, onde foi avaliado a estrutura superficial e a morfologia dos materiais de partida (goma guar, carboximetilcelulose e a respectiva blenda), assim como os corpos de prova dos filmes reticulados com o teor máximo de agente reticulante.

As amostras foram fixadas em *stabs* com fita adesiva de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro (5nm), com auxílio de um aparelho de metalização de marca Quorum durante 120 s, sob uma corrente de 15mA e pressão de 10⁻¹ MPa.

4.3.7 Análise estatística

As diferenças entre os resultados dos ensaios foram avaliadas por análise de variância (ANOVA) ao nível de 95% de confiança, seguida de comparação pelo Teste de Tukey.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A determinação da temperatura de solubilização e da concentração dos polímeros na mistura foi realizada a partir do planejamento experimental 2^2 que teve como resposta qualitativa a formação de filme polimérico. O estudo visou identificar as condições que, simultaneamente, melhor corroboram com a otimização do processo de solubilização dos polímeros, bem como na qualidade dos filmes obtidos.

O planejamento experimental contou com quatro ensaios em que as variáveis manipuladas, temperatura e concentração, tiveram valores mínimos de 30°C e 0,5% (m/v) e máximos de 55°C e 0,9% (m/v), respectivamente. A Tabela 3 expressa os resultados obtidos nos experimentos pela combinação dos parâmetros mencionados, e quais os ensaios foram favoráveis para obter filmes (Sim) e não favorável para formação do filme (Não).

Tabela 3- Resposta do planejamento experimental

Ensaio	1	2	Resposta
I	-1 (30)	-1 (0,5)	Não
II	+1 (55)	-1 (0,5)	Não
III	-1 (30)	+1 (0,9)	Não
IV	+1 (55)	+1 (0,9)	Sim

Fonte: O Autor (2020).

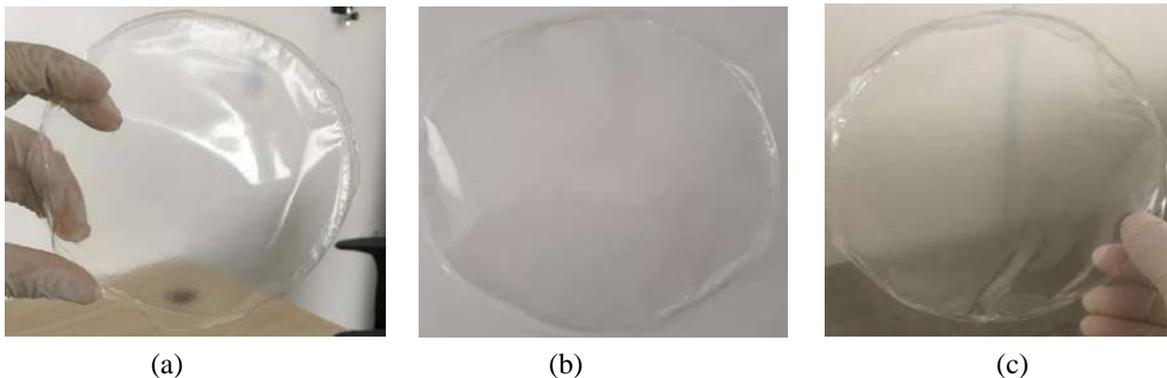
Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram que não foi possível obter filmes poliméricos de boa qualidade nas condições experimentais I, II e III, resultando em filmes quebradiços ou se quer proporcionaram a formação deles. Todavia, o ensaio no maior nível de temperatura e concentração polimérica foi capaz de reduzir o tempo de solubilização dos polímeros, bem como proporcionar a formação de filmes homogêneos, íntegros e de boa qualidade. Desta forma, os parâmetros do ensaio IV foram adotados para preparação dos filmes poliméricos estudados neste trabalho.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

5.2.1 Aspectos macroscópicos dos filmes

Os aspectos visuais dos filmes de CMC, GG e da blenda GG/CMC (1:1) estão ilustrados na Figura 9. De forma geral, os filmes foram facilmente removidos da placa de acrílico e apresentaram homogeneidade, transparência, ausência de bolhas, sem evidências de fissuras e sem formação de aglomerados de partículas não dissolvidas.

Figura 9 - Filmes poliméricos de (a) CMC, (b) GG e (c) blenda GG/CMC obtidos sob as condições máximas do planejamento experimental.



Fonte: O Autor (2020).

A espessura de um filme está relacionada com o método de preparação, volume da solução, percentual da mistura e taxa de evaporação do solvente durante o processo de secagem (TREVISOL, 2018).

A espessura do filme (δ) é um parâmetro relevante na aplicação de filmes poliméricos visto que é capaz de influenciar certas propriedades do material, tais como resistência mecânica, permeabilidade a gases, transparência, entre outras. A Tabela 4 apresenta a média das espessuras dos filmes utilizados neste trabalho.

Tabela 4 - Espessura dos filmes poliméricos

Sistemas	Sem reticulação	10% ácido cítrico	20% ácido cítrico	30% ácido cítrico
	δ (mm)	δ (mm)	δ (mm)	δ (mm)
CMC	0,078 ± 0,017 ^{a*}	0,070 ± 0,017 ^{a*}	0,061 ± 0,002 ^{a*}	0,107 ± 0,007 ^{a*}
GG/CMC	0,069 ± 0,017 ^{a*}	0,074 ± 0,012 ^{a*}	0,066 ± 0,012 ^{a*}	0,084 ± 0,016 ^{a*}
GG	0,084 ± 0,033 ^{a*}	0,106 ± 0,062 ^{a*}	0,078 ± 0,024 ^{a*}	0,088 ± 0,041 ^{a*}

Fonte: O Autor (2020).

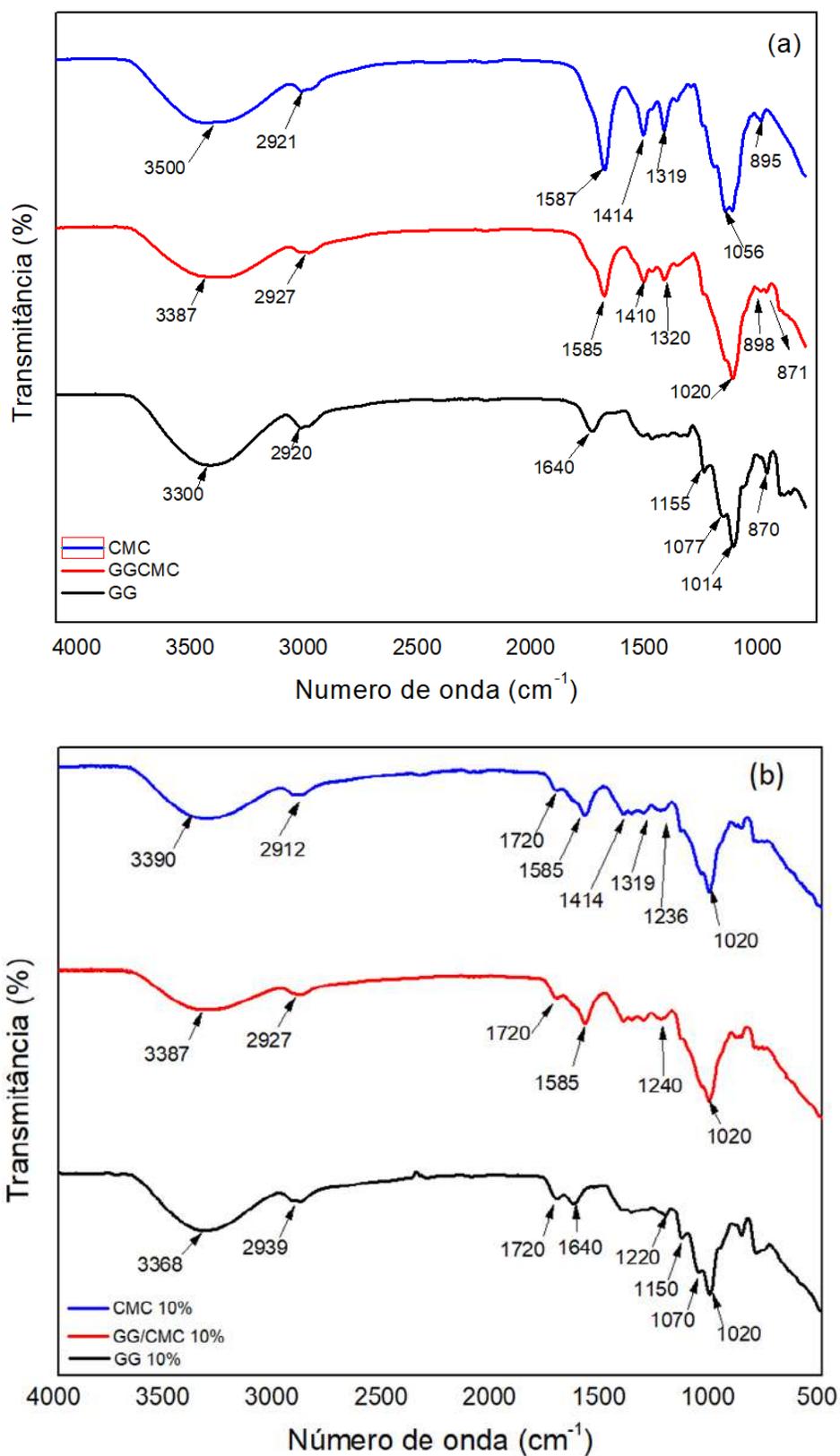
Letras iguais na mesma coluna ou símbolos idênticos na mesma linha indicam que não houve diferença estatística significativa ($p < 0,05$) para análise estatística do teste de Tukey.

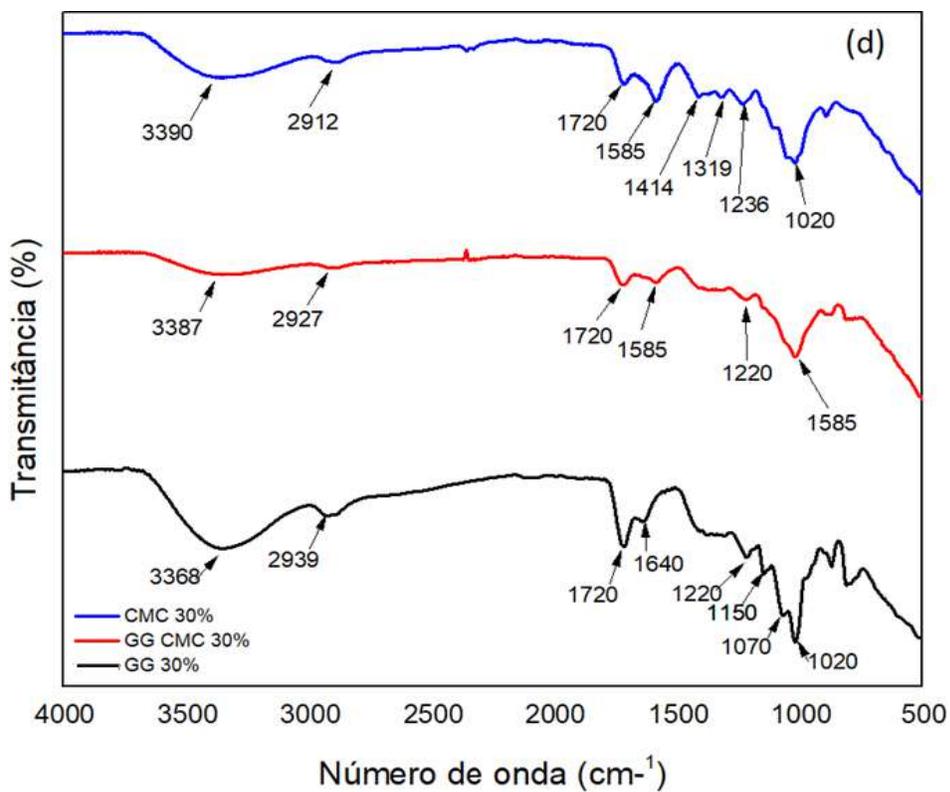
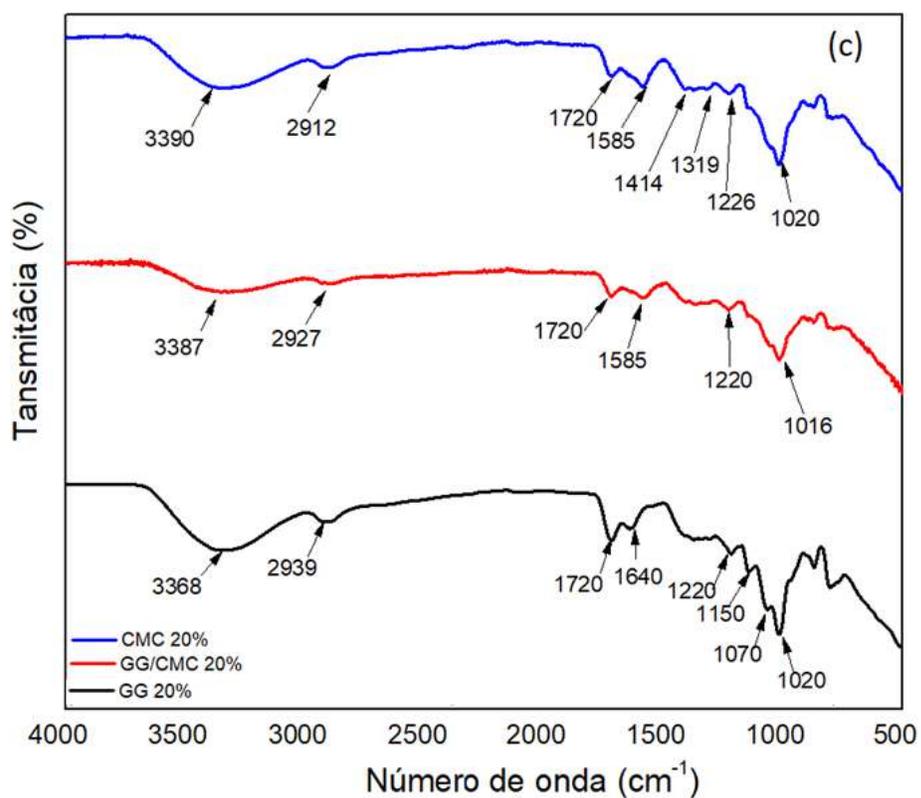
Conforme apresentado na Tabela 4, os filmes de GG, CMC e da respectiva blenda são delgados e suas espessuras variam entre 0,061 e 0,107 mm. Essa característica é desejável em filmes utilizados como curativos, uma vez que, para essa finalidade, a espessura do material não pode ser superior a espessura da derme que varia entre 0,5 e 2 mm a depender da idade, sexo e região analisada (TREVISOL, 2018).

5.2.2 Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 10 apresenta os espectros de infravermelho dos filmes de CMC, GG/CMC e GG em sistemas (a) sem ácido cítrico e em sistemas contendo (b) 10, (c) 20 e (d) 30% do ácido, e as principais bandas estão sumarizadas na Tabela 5.

Figura 10 - Espectros dos filmes de GG, CMC e GG/CMC em sistemas (a) sem aditivos, (b) reticulados com 10% de AC, (c) com 20% de AC e (d) com 30% de AC.





Fonte: O Autor (2020).

Tabela 5 -Principais grupos funcionais e seus respectivos comprimentos de onda (cm^{-1})

Componentes	Faixa e número de onda (cm^{-1})	Característica e grupamento químico responsável
Comum a todos	Entre 3600 e 3200	Hidroxila (-OH)
Comum a todos	Entre 2940 e 2910	Grupo Alquila
CMC	2921	Deformação axial C-H
	1587 e 1414	Ânion carboxilato (-COO ⁻)
	1319	Absorção do grupo (-CH ₂)
	1056	Éter (-CH ₂ -O-CH ₂ -)
	Entre 800 e 1200	Interações entre C-C-O, C-OH e C-O-C
GG	1640	Moléculas de água
	1400	Deformações de CH ₂
	870 e 930	Interação entre (1-4) galactose e (1-6) manose
	1155	Conjugação alcóolica (C-O)
	1014	Ligação glicosídica do anel de piranose

Fonte: O Autor (2020).

As bandas vibracionais referentes ao polímero CMC, listadas na Tabela 5, estão de acordo com as bandas identificadas nos trabalhos de Silva (2016) e Benghanem et al. (2017) nos estudos sobre as propriedades físicas de filmes da blenda de CMC/PVA reticulada com ácido cítrico e na investigação da modificação física e química da atividade biológica em hidrogéis a base de quitosana e CMC, respectivamente. Já as bandas vibracionais referentes ao polissacarídeo GG estão em conformidade com os resultados encontrados por Mudgil, Barak, Khatkar (2014) que realizaram uma revisão sistemática sobre as propriedades físicas e químicas desse polissacarídeo.

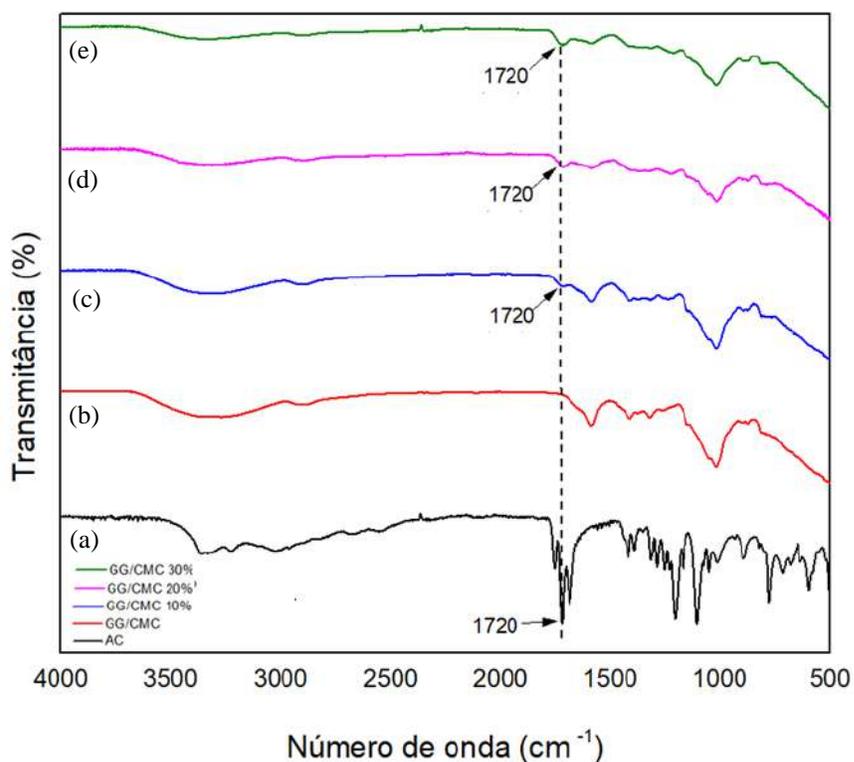
O espectro da blenda GG/CMC (1:1) (Figura 10) apresentou bandas características do polímero CMC, por volta da região 1585, 1410 e 1320 cm^{-1} . Essas, sobrepuseram-se à maioria das bandas características de GG, tendo sido possível identificar apenas uma única banda em 870 cm^{-1} que está relacionada com a deformação C-H do isômero estrutural (compostos α ou β - piranose) (RÉBUFA et al., 2019). Além disso, o espectro da blenda também revela uma redução da intensidade da banda de absorção localizada em 3387 cm^{-1} devido ao estiramento de hidroxilas, indicando que alguns grupos OH foram caborximetilizados (DODI; HRITCU; POPA, 2011).

De forma geral, todos os espectros dos filmes reticulados (Figura 11) apresentam o surgimento de uma banda na região 1720 cm^{-1} inferindo o indício da reticulação ocorrida entre as

cadeias carbônicas dos polímeros e o agente reticulante através da ligação do tipo éster, característica dessa região.

Ao comparar os espectros das blendas em função da concentração de ácido cítrico é possível identificar que o aumento da intensidade da banda referente ao estiramento COO^- do tipo éster é proporcional ao aumento da concentração do agente reticulante no filme. (SUDHAMANI; PRASAD; SANKAR, 2003).

Figura 11- Espectros do (a) ácido cítrico (AC) e dos filmes de GG/CMC em sistemas (b) sem aditivos, reticulados (c) com 10% de AC, (d) com 20% de AC e (e) com 30% de AC



Fonte: O Autor (2020).

5.2.3 Análise de Solubilidade e Intumescimento em Água

Os resultados da solubilidade (S) e intumescimento (I) dos filmes de CMC, GG/CMC (1:1) e GG reticulados com 10, 20 e 30% de ácido cítrico (m/m) foram determinados em função do tempo e estão expressos na Tabela 6.

Tabela 6 - Solubilidade (S) e Intumescimento (I) dos filmes em água destilada

Sistemas	10% ácido cítrico		20% ácido cítrico		30% ácido cítrico	
	S (%)	I (%) 24h	S (%)	I (%) 24h	S (%)	I (%) 24h
CMC	16,24±0,71 ^{b,1}	63,24±3,12 ^{a,*}	15,59±1,02 ^{b,1}	58,34±13,37 ^{a,*}	16,31±1,35 ^{b,1}	34,42±7,29 ^{a,°}
GG/CMC	7,62±1,45 ^{c,1}	49,12±1,54 ^{b,*}	5,22±0,84 ^{c,2}	34,94±6,59 ^{b,°}	11,91±1,52 ^{c,3}	26,92±1,65 ^{b,°}
GG	25,81±2,69 ^{a,1}	61,78±5,65 ^{a,*}	19,60±1,78 ^{a,2}	56,75±2,70 ^{a,*}	23,60±2,78 ^{a,1}	46,67±4,00 ^{a,°}

Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença estatística significativa ($p < 0,05$) para o teste de Tukey. Números ou símbolos idênticos na mesma linha indicam que não ocorreu diferença estatística significativa ($p < 0,05$) para o teste de Tukey.

Fonte: O Autor (2020).

De acordo com os dados dispostos na Tabela 6, é possível observar que nos três níveis de reticulação, os filmes de GG apresentaram os maiores percentuais de solubilização em água. Esse resultado era previsível devido à grande quantidade de grupos hidroxilas presente na estrutura molecular desse polissacarídeo que permite a formação de ligações de hidrogênio com a água, promovendo a solubilização do material no solvente (MUDGIL, 2014).

Já para os filmes CMC reticulados, observa-se que em todos os percentuais de ácido, a solubilidade se manteve em torno de 16%. Em contrapartida, a blenda GG/CMC apresentou os menores percentuais de solubilização em todos os níveis de reticulação avaliados. Esse resultado indica que a combinação dos polímeros GG e CMC corroborou com o aumento da resistência à solubilização em água com relação aos filmes formados por seus componentes, isoladamente. A redução do percentual de solubilidade nas blendas pode estar relacionada ao aumento de grupos metil de caráter hidrofóbico no material, o que pode dificultar a disponibilidade de grupos capazes de interagir com moléculas de água, levando a uma maior resistência à solubilização (GOMES, 2017). Um comportamento semelhante foi observado por Tripathy e colaboradores (2008) que estudaram o efeito da introdução de radicais metil em goma guar reticulada por via química.

A respeito da influência da reticulação sobre o potencial de solubilização dos filmes, acredita-se que as porções dos grupos hidrofílicos reduziram consideravelmente como consequência do processo de reticulação que levou à redução do número de hidroxilas livres disponíveis para realizar ligações de hidrogênio; conseqüentemente, ocorreu uma redução do teor de solubilidade das amostras. Esse comportamento retificou a presença da ligação do ácido com as estruturas poliméricas, como havia sido identificado nos espectros de infravermelho, com o surgimento das bandas vibracionais características das ligações ésteres. Além disso, grupos

reativos do ácido cítrico dispersos na solução, sem terem ainda reagido com os polímeros, competem com as moléculas de água pela formação de fortes ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas das moléculas dos polissacarídeos, reduzindo ainda mais a solubilização deste material em água (GHANBARZADEHA; ALMASIA; ENTEZAMI, 2011).

A respeito do grau de intumescimento, infere-se que os filmes de GG e CMC apresentaram os maiores percentuais de intumescimento e que não houve diferença estatística significativa entre eles em nenhum dos três níveis de reticulação estudados. O elevado potencial de absorção de fluidos em filmes de polissacarídeos hidrofílicos pode ser atribuído à ruptura das ligações de hidrogênio entre as cadeias polimérica ao entrarem em contato com água. Dentro da matriz polimérica, as moléculas de água se interpõem às ligações de hidrogênio existentes entre as cadeias dos polissacarídeos adjacentes. Consequentemente, as forças entre as cadeias diminuem ao passo que as interações entre água e o polímero aumentam, permitindo que a água adentre, preencha os espaços entre as cadeias poliméricas e se difunda para regiões mais densas do polímero, compelindo a separação dessas macromoléculas (SILVA, 2016).

Conforme os resultados do grau de intumescimento das blendas GG/CMC, pode-se observar menores percentuais de intumescimento em todos os níveis de reticulação estudados quando comparado com os filmes dos polímeros isolados. De acordo com Miranda e Carvalho (2011), esse comportamento pode estar relacionado com o impedimento ou substituição de grupos hidrofílicos no material, pois o intumescimento e a solubilidade estão diretamente relacionados com o domínio hidrofílico na molécula do polímero. Arelado a isso, o intumescimento dos filmes também está relacionado à flexibilidade das moléculas dos polímeros, de tal maneira que quanto mais flexível estiverem as cadeias poliméricas, maior será a retenção de líquido em sua estrutura (JUNIOR, SHIOTA; CHIVACCI, 2014).

Ainda sobre os resultados do grau de intumescimento da blenda polimérica, infere-se que esse parâmetro é influenciado pela concentração do agente reticulante de tal forma que o aumento gradual da concentração de ácido cítrico nesse sistema ocasiona uma redução em seu percentual de intumescimento. Esse comportamento ficou evidente ao avaliar o percentual de intumescimento da blenda reticulada com 30% de ácido cítrico que sofreu uma redução expressiva (cerca de 45%) quando comparado os resultados obtidos pelos filmes blenda reticulada com apenas 10% de ácido cítrico. Uma possível explicação para o fenômeno observado encontra-se na natureza das ligações intermoleculares entre os polímeros que, com o aumento do grau de reticulação, forma-se uma

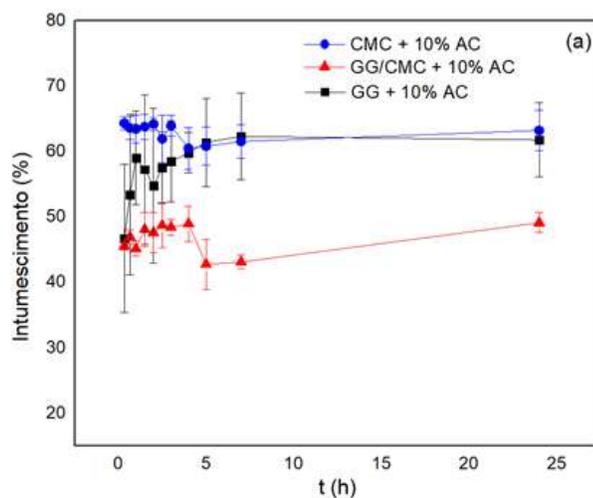
maior quantidade de ligações covalentes entre grupos funcionais carboxilas do ácido cítrico e grupos hidroxilas presentes nas cadeias poliméricas. Essa mudança diminui a mobilidade e flexibilidade dos polímeros, limitando sua capacidade de expansão e intumescimento em água (COSTA; MANSUR, 2009).

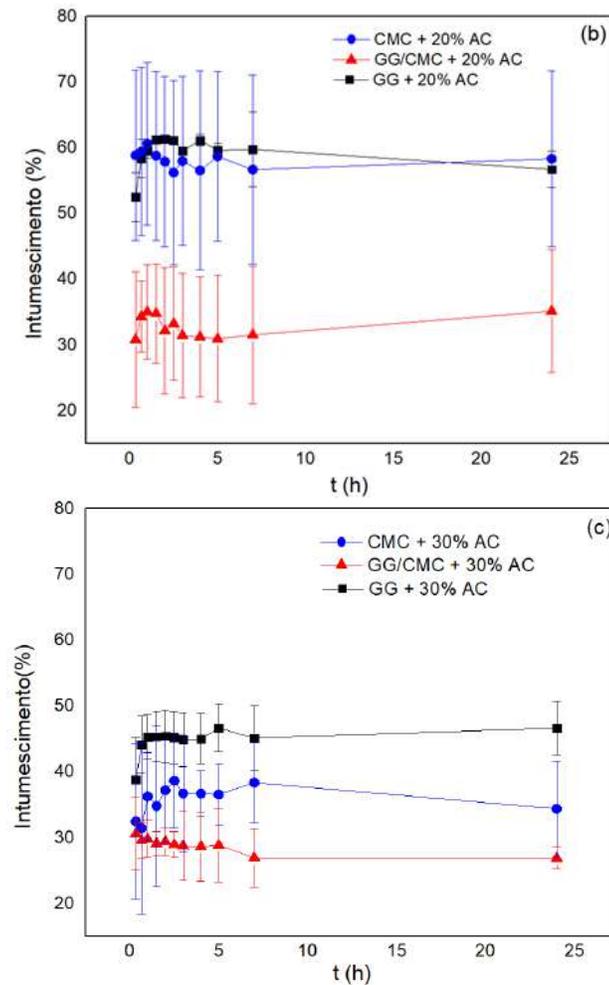
A avaliação do grau de intumescimento em filmes de polissacarídeos permite verificar, por antecipação, a perspectiva de degradação das cadeias poliméricas do biomaterial que está vinculada ao grau de hidratação do sistema (BUNHAK et al., 2007). Dessa forma, convém monitorar o grau de intumescimento de filmes de polissacarídeos para melhor compreender suas características e limitações para aplicação industrial.

5.2.4 Cinética de Intumescimento

A Figura 12 mostra o perfil cinético do grau de intumescimento dos filmes de GG, CMC e da respectiva blenda reticuladas com (a) 10, (b) 20 e (c) 30% de ácido cítrico ao longo de 24 horas.

Figura 12- Cinética de intumescimento dos filmes constituídos por GG, CMC e GG/CMC reticulados com (a) 10, (b) 20 e (c) 30% de ácido cítrico em diferentes tempos de imersão em água durante um período de 24 h





Fonte: O Autor (2020)

Após analisar o gráfico da cinética de intumescimento, nota-se que, em todos os níveis de reticulação avaliados, os filmes de GG, CMC e sua respectiva blenda absorvem uma grande quantidade de água ao longo das primeiras horas do ensaio e tenderam a atingir o equilíbrio após a 8ª hora de experimento. Além disso, verifica-se que não houve diferença significativa entre os resultados de intumescimentos dos filmes reticulados de GG e CMC ao longo de todo o experimento. Diante disso, infere-se que o grau de reticulação utilizado nesses sistemas preservou um número significativo de hidroxilas livres que se ligaram às moléculas de água por meio de ligações de hidrogênio, influenciando o grau de intumescimento.

Conforme observado nas imagens da Figura 12, para todos os sistemas avaliados, a blenda reticulada apresentou um aumento substancial da propriedade de resistência à água. Esse comportamento é uma característica desejada em filmes aplicados em sistemas de liberação

controlada de medicamentos, uma vez que esse fenômeno gera uma expectativa de manutenção da integridade do sistema transportador do fármaco até o ambiente crônico (BUNHAK et al., 2007).

5.2.5 Permeabilidade ao Vapor d'água (PH₂O)

A taxa de permeação do vapor d'água no material polimérico é fundamental para determinar qual aplicação o material é apropriado. Para o uso como curativo, por exemplo, o filme deve permitir a transmissão de vapor d'água numa taxa superior ao tecido aplicado. Essa taxa sofre alteração de acordo com a propriedade da pele que, quando lisa, é de 204 g/m²d, podendo variar entre 278,4 e 5138,4 g/m²d, em situações de queimadura de primeiro grau ou com feridas granulosas (TREVISOL, 2018).

Ainda descrevendo a possibilidade de filmes poliméricos para aplicações em curativos, a baixa transmissão de vapor d'água pode gerar inúmeros problemas devido ao acúmulo de exsudatos nas feridas, provenientes da contrapressão causadas pela resistência do material a transmitir vapor, proporcionando dores ao paciente. Além disso, a baixa transmissão de vapor d'água promove vazamento dos exsudatos não absorvidos que, por sua vez, maceram tecidos saudáveis próximos a ferida, gerando uma exposição do ferimento e elevando a possibilidade de infecção (QUEEN et al., 1987). Por outro lado, curativos com elevadas taxas de transmissão ao vapor d'água também podem ser maléficos à recuperação de ferimentos, podendo causar desidratação da lesão, fator esse que retarda significativamente a cicatrização (TREVISOL, 2018).

A Tabela 7 apresenta os valores de taxa de permeabilidade ao vapor d'água para os filmes de GG, CMC e GG/CMC (0,9% m/v) puros e reticulados com 10, 20 e 30% de ácido cítrico.

Tabela 7 - Valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de GG, CMC e GG/CMC

Sistemas	Sem reticulação	10% Ácido cítrico	20% Ácido cítrico	30% Ácido cítrico
	TPVA (g/m ² d)			
CMC	386,98±4,98 ^{a,*}	276,78±2,03 ^{a,†}	235,99±3,42 ^{a,°}	149,17±42,76 ^{a,°}
GG/CMC	335,45±3,64 ^{a,*}	267,28±6,81 ^{a,†}	245,42±22,78 ^{a,°}	189,43±32,77 ^{a,°}
GG	386,08±70,59 ^{a,*}	258,07±25,29 ^{a,†}	251,73±36,43 ^{a,°}	102,26±9,67 ^{a,°}

Letras iguais na mesma coluna implicam em igualdade entre as médias avaliadas e símbolos idênticos na mesma linha, indicam que não houve diferença estatística significativa (p<0,05) entre as médias do sistema puro e reticulado em avaliação para o teste de Tukey.

Fonte: O Autor (2020).

Conforme pode ser observado na Tabela 7, a taxa de permeabilidade ao vapor d'água dos filmes sem agente reticulante é superior a dos filmes reticulados. Esse comportamento já era previsto, uma vez que os valores de permeabilidade dos filmes não reticulados estão relacionados ao potencial hidrofílico dos polímeros que, antes do processo de reticulação com ácido cítrico, apresentavam diversos grupos de caráter polar em sua estrutura, como hidroxilas e carboxilas, capazes de interagir com água por meio de ligações de hidrogênio, resultando no aumento da permeabilidade (TONG; XIAO; LIM, 2008).

Ao avaliar o efeito da reticulação sobre a taxa de permeabilidade ao vapor d'água nos filmes, nota-se uma redução significativa proporcional ao aumento do grau de reticulação no sistema. Um comportamento semelhante foi observado por Silva (2016) ao avaliar o efeito da reticulação em filmes de goma xantana e PVA usando ácido cítrico como agente reticulante nas concentrações de 20 e 30%. A expressiva redução da taxa de permeabilidade é justificada pela criação de caminhos tortuosos para passagem d'água após a incorporação de ácido cítrico à estrutura dos polímeros. Sendo assim, a reticulação cria passagens entre as moléculas por onde a água precisa percorrer para transpassar o filme completamente. Tais pontos de reticulação restringem a mobilidade das cadeias poliméricas dificultando a difusão de vapor d'água pelo filme e, conseqüentemente, elevando a propriedade de barreira do material (PARK et al., 2003).

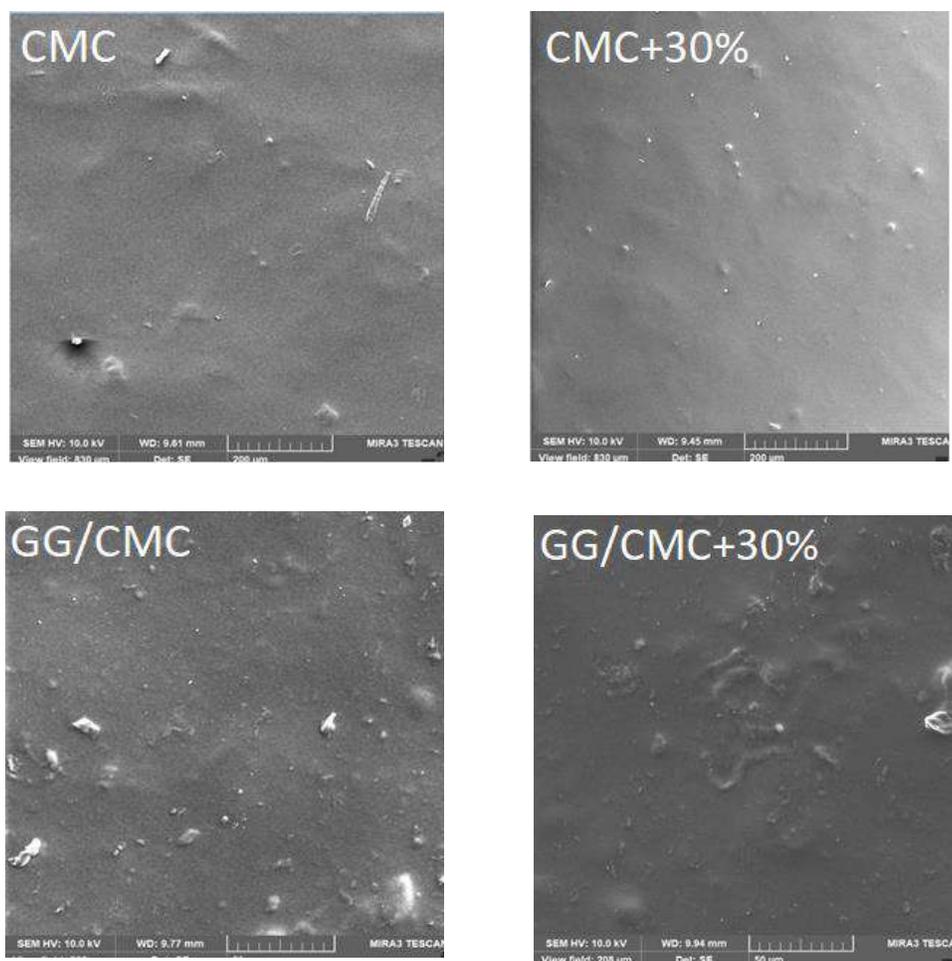
A partir da análise das taxas de permeabilidade dos filmes, infere-se que dentre os sistemas avaliados, os filmes não reticulados podem atuar como curativo em queimaduras de até primeiro grau, enquanto os filmes reticulados com 10 e 20% de ácido cítrico podem ser empregados como curativos, desde que em pele lisa. Já os filmes reticulados no teor de 30% de ácido cítrico não podem ser aplicados como curativos, pois apresentam uma taxa de permeabilidade inferior a 204 g/m²d.

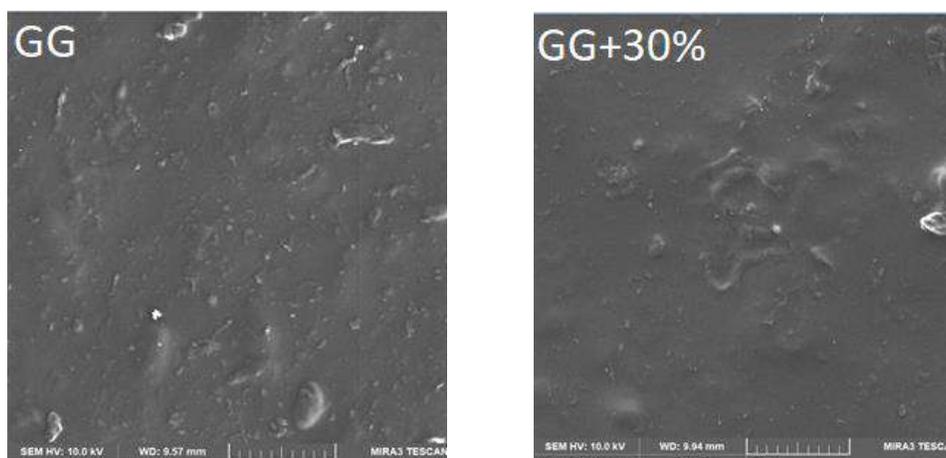
A reticulação dos filmes oriundos da combinação dos polímeros goma guar e carboximetilcelulose tem apresentado bons resultados como elevada resistência à água e interação entre as cadeias poliméricas que pode ser verificada pelo espectro da blenda na análise de FTIR. Uma outra forma de evidenciar a miscibilidade entre os polímeros e o agente reticulante se dá pelo estudo das micrografias das superfícies dos filmes antes e após o processo de reticulação buscando evidências que confirmem a homogeneidade do material.

5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 13, estão apresentados os resultados obtidos no ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies dos filmes de GG, CMC e da respectiva blenda dos sistemas puros e reticulados com 30% de ácido cítrico.

Figura 13 - Micrografia da superfície dos filmes de CMC, CMC+30%, GG/CMC, GG/CMC+30% AC, GG e GG+30% AC em 250X





Fonte: O Autor (2020).

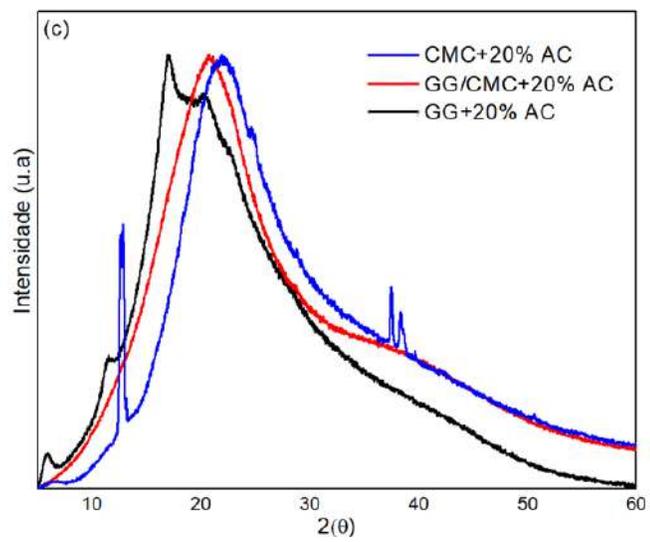
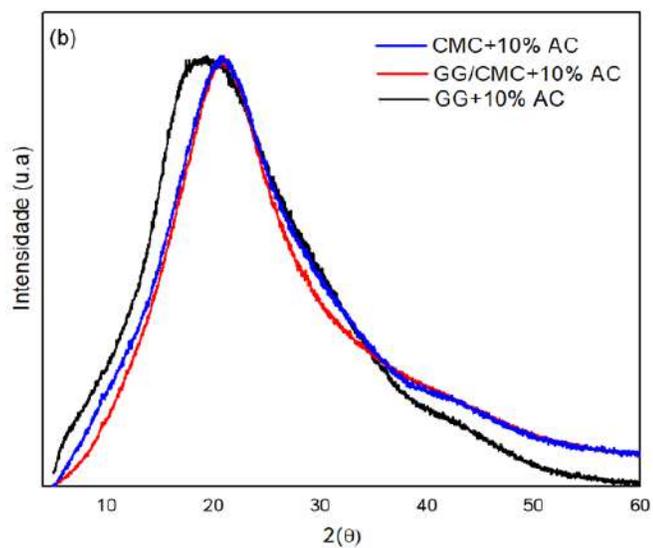
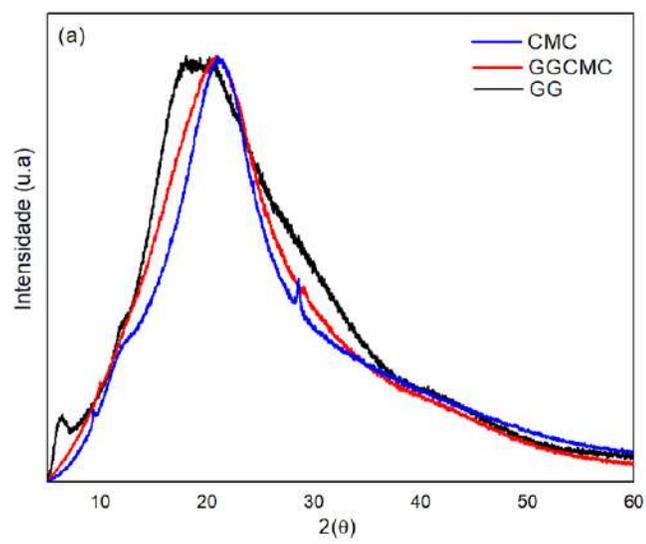
Conforme observado nas imagens da Figura 13, verificou-se que a morfologia dos filmes se mostrou homogênea e compacta, sem poros aparente. Essas características são fundamentais para o uso desse material como curativos, pois dificultam a infecção por microrganismos e a perda de água por exsudação (OLIVEIRA, 2018). No entanto, foi possível constatar certas imperfeições na superfície de todos os filmes que muito se parecem com partículas insolúveis remanescentes do processo de solubilização dos polímeros.

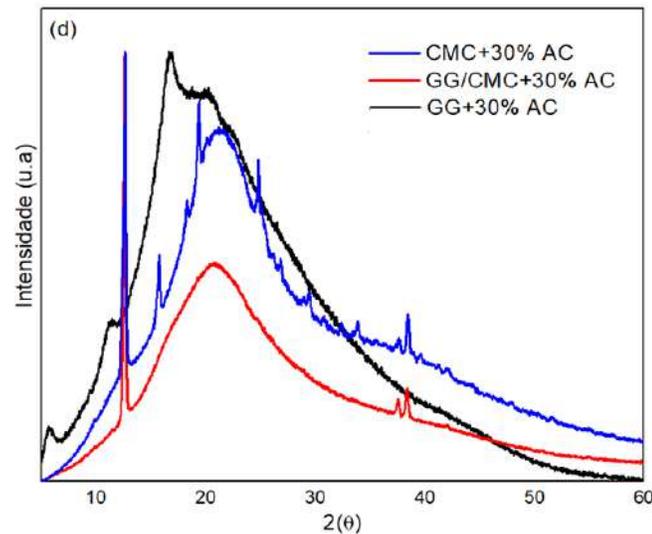
De forma geral, notou-se um comportamento semelhante nas superfícies de todos os filmes, tendo eles passado pelo processo de reticulação ou não. Essas similaridades entre as morfologias dos filmes pós-processo de reticulação indicam a miscibilidade entre os componentes da mistura polimérica e o agente reticulante empregado.

5.2.7 Análise de Difração de Raios X (DRX)

O grau de cristalinidade (C_T) para as amostras foi calculado empregando o método de separação simples da área (ver Equação 1). Os difratogramas de raios-X dos filmes analisados estão representados na Figura 14. Os difratogramas que avaliam o efeito da reticulação nos filmes de GG, CMC e da blenda, separadamente, estão presentes no Apêndice A.

Figura 14 - Difratograma de Raios-X dos filmes de GG, CMC, GG/CMC (a) puro e reticulados na concentração de (b) 10, (c) 20, (d) 30% de AC





Fonte: O Autor (2020).

Ao analisar os difratogramas dos filmes de GG, CMC e da blenda não reticulados (Figura 14a), é possível visualizar um pico característico dos polímeros por volta da região $2\theta=21^\circ$, indicando uma estrutura amorfa. Um comportamento semelhante foi observado para os filmes reticulados com 10% de ácido cítrico (Figura 14b), cujos difratogramas apresentaram apenas um pico alargado característico de cada polímero. O alargamento desse pico dos filmes reticulados com 10% de ácido cítrico é um indício de que o processo de reticulação nesse nível gerou mudanças que promoveram a amorfização das amostras do sistema.

Diferenças significativas foram observadas nos difratogramas dos filmes de GG, CMC e da respectiva blenda reticulados com 20 e 30% de ácido cítrico. Neles, foi possível observar o surgimento de alguns picos estreitos de alta intensidade que podem estar associados com o ácido cítrico. Além disso, a reticulação nesses níveis proporcionou uma redução da intensidade dos picos característicos dos polímeros, o que resultou na redução da área cristalina do material após o processo de reticulação nesses níveis.

O cálculo do grau da cristalinidade dos filmes foi realizado pelo método de separação simples da área e os resultados para essa análise estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 - Índice de cristalinidade de filmes de GG, CMC e GG/CMC antes e após reticulação com 10, 20 e 30% de AC

Sistemas	Sem reticulação	10% Ácido cítrico	20% Ácido cítrico	30% Ácido cítrico
	C _T (%)	C _T (%)	C _T (%)	C _T (%)
CMC	65,10	55,73	61,22	63,32
GG/CMC	62,27	53,44	58,70	60,41
GG	53,98	51,72	57,70	52,25

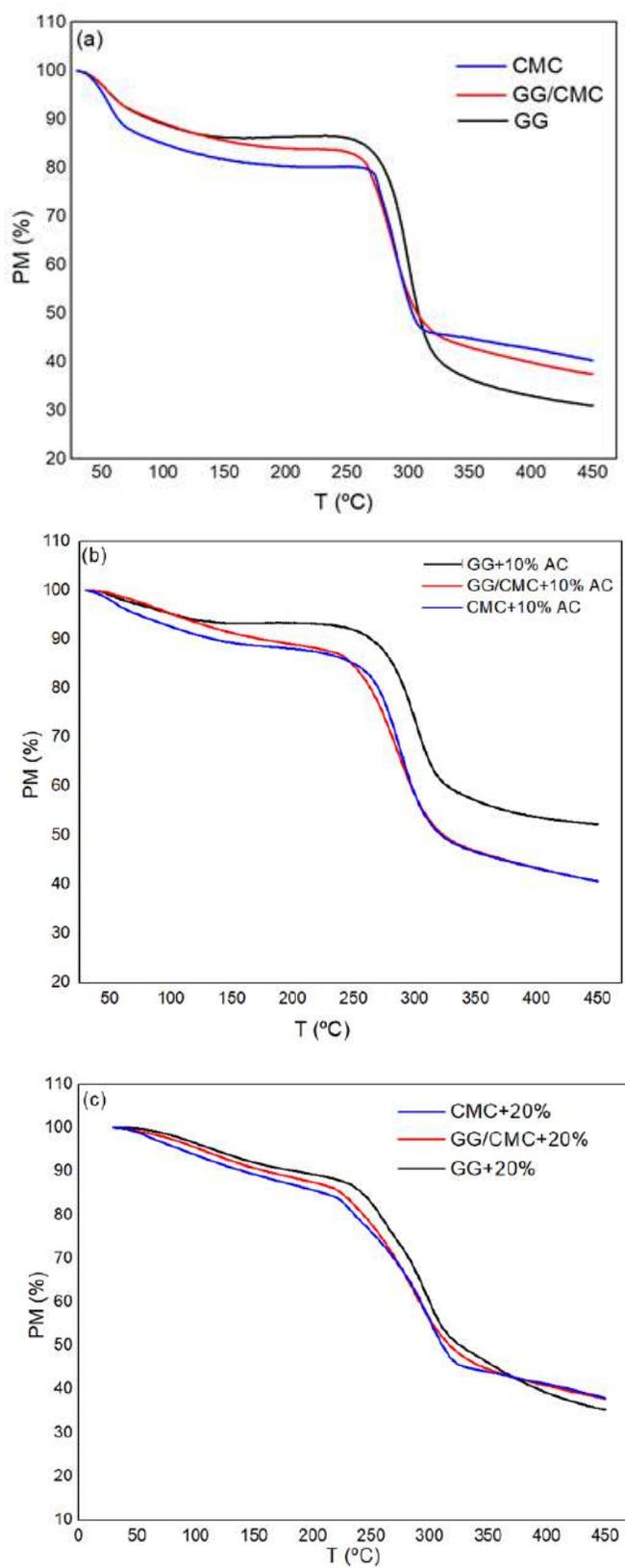
Fonte: O Autor (2020).

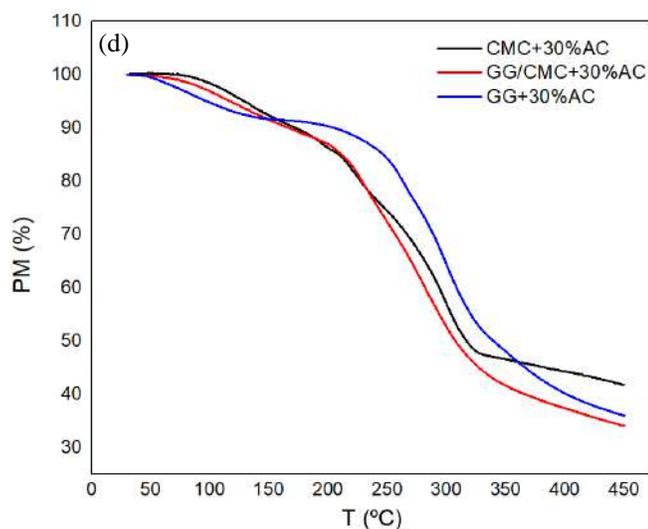
A partir da análise dos dados dispostos na Tabela 8, infere-se que a incorporação do agente reticulante nos filmes de GG, CMC e na respectiva blenda promoveu a redução do grau de cristalinidade dos filmes, nas concentrações de ácido cítrico avaliadas neste estudo, quando comparadas com os filmes que não passaram pelo processo de reticulação. De acordo com Martin, Ousna e Peilla (2020) esse comportamento é recorrente em filmes de polissacarídeos reticulados com ácido cítrico, visto que a incorporação desse componente pode promover um aumento da mobilidade das moléculas dos polissacarídeos, reduzindo a possibilidade de cristalização.

5.2.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a influência da reticulação em diferentes concentrações de ácido cítrico no processo de decomposição térmica dos filmes. Na Figura 15, são apresentados os termogramas dos filmes de GG, CMC e GG/CMC (a) puros e reticulados com (b) 10, (c) 20 e (d) 30% do agente reticulante

Figura 15- TGA dos filmes de GG, CMC e da blenda GG/CMC (a) puros e reticulados com (b)10, (c)20 e (d)30% de AC





Fonte: O Autor (2020).

Os resultados das temperaturas iniciais (T_{on}), temperaturas máximas de degradação térmica ($T_{máx}$) e as percentagens de perda de massa (PM) sob atmosfera inerte (N_2) estão sumarizados na Tabela 9. As figuras das curvas derivativas (DTG) dos filmes puros e reticulados estão presentes no Anexo B.

Tabela 9- Temperaturas de degradação térmica e percentual de perda de massa sob atmosfera inerte (N_2) obtidos para o filme de GG, CMC e GG/CMC (0,9% m/v) puros e reticulados com 10, 20 e 30% de AC

Sistemas	1º Estágio		2º Estágio		3º Estágio		Resíduo a 450°C PM (%)
	T_{ON} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	T_{ON} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	T_{ON} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	
CMC	39,97	55,00	270,55	276,33	-	-	40,32
GG/CMC	39,00	55,00	263,20	288,00	-	-	37,50
GG	39,71	52,18	278,92	300,00	-	-	31,01
CMC+10%AC	37,41	75,00	260,90	288,00	-	-	40,68
GG/CMC+10%AC	50,57	90,00	254,92	290,00	-	-	40,68
GG+10%AC	40,87	80,00	275,15	300,00	-	-	52,30
CMC+20%AC	44,30	84,00	215,66	233,00	256,5	299,00	15,83
GG/CMC+20%AC	53,42	107,00	237,67	287,00	-	-	34,19
GG+20%AC	58,17	110,00	238,08	260,83	273,15	296,67	30,70
CMC+30%AC	85,06	145,00	240,44	264,33	273,15	300,55	36,05
GG/CMC+30%AC	70,51	123,00	215,22	290,00	-	-	34,16
GG+30%AC	45,52	86,50	185,84	224,33	265,15	300,50	41,83

Fonte: O Autor (2020).

Em todas as composições avaliadas, os eventos abaixo de 150 °C estão relacionados à desidratação do material (LEWANDOWSKA, 2009). Perdas de massa mais significativas foram observadas em temperaturas superiores a 200° C e estão associadas à decomposição dos polissacarídeos.

Ao analisar o termograma e os resultados dispostos na Tabela 9, verifica-se que a amostra de GG sem a presença do agente reticulante apresenta uma perda de massa de, aproximadamente, 8% no primeiro estágio. Esse fenômeno foi atribuído à perda de água adsorvida na matriz polimérica associada por ligações de hidrogênio à estrutura sacarídica da goma. O segundo evento, que ocorreu entre 275 e 310° C, foi marcado pela perda de quase 60% da massa total do polímero e corresponde a decomposição do amido, caracterizando a degradação de unidades poliméricas de manose e galactose. Além disso, sabe-se que a grande parte dos polissacarídeos é composta por grupos funcionais de ácido carboxílico ou carboxilato. A cisão térmica desses grupos, associados à eliminação de CO₂, pode ser um dos prováveis mecanismos de degradação térmica envolvidos nessa etapa (BUKHARI et al., 2014).

A amostra de CMC não reticulada apresentou dois estágios de perda de massa. O primeiro referente à perda de água totalizou pouco mais de 7%. Esse valor leva em consideração os diversos grupos hidrofílicos presentes na molécula de CMC, tais como hidroxil e carboxil. Além disso, a presença de íons de sódio (Na⁺) em sua estrutura molecular reduz o campo eletrostático, resultando em uma maior afinidade com moléculas de água (TAN et al., 2016).

O segundo estágio de perda de massa de CMC ocorre entre 270 e 320 °C, sendo este onde ocorre a maior perda de massa (cerca de 40% da massa do polímero). É também nesse evento térmico onde ocorrem muitas reações químicas que alteram a composição da amostra. Essas reações acontecem devido a degradação térmica oxidativa de CMC que libera diversos hidrocarbonetos de baixa massa molecular. Além disso, fragmentos da cadeia molecular de CMC se rearranjam durante o processo de degradação térmica e o conteúdo dos produtos carbonizados (cadeias poli-insaturadas) aumenta (TAN et. al, 2017). Ademais, a segunda fase de perda de massa do polímero CMC também está relacionada à perda de CO₂ do polissacarídeo, bem como a descaboxilização promovida pelos grupos COO⁻ presentes na estrutura desse polissacarídeo (BISWAL; SINGHR, 2004).

Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com o estudo publicado por Britto e Assis (2009) que investigaram a degradação térmica de diversos derivados de celulose, entre eles CMC-Na. Esses autores reportaram que a maior perda de massa (cerca de 45%) do CMC ocorre na faixa de 230 a 310° C com temperaturas máximas de degradação térmica por volta de 280°C.

Os resultados apresentados no ensaio termogravimétrico para blenda não reticulada apontam a existência de dois eventos térmicos, cujos valores de $T_{Máx}$ e perda de massa são intermediários quando comparado com os polímeros puros e não reticulados de GG e CMC. Conforme relatam Yadav, Lu e Zhavg (2014), os valores de degradação máxima ($T_{Máx}$) em blendas poliméricas tendem a se deslocar para o valor de degradação do polímero em maior quantidade. No experimento realizado neste trabalho, as blendas GG e CMC foram preparadas em iguais proporções; sendo assim, espera-se obter um valor intermediário de $T_{Máx}$ para essa composição no evento térmico onde ocorreu a maior perda de massa.

Ainda analisando os resultados da blenda, foi constatado a presença de apenas um pico no evento térmico de maior degradação, o que indica que, provavelmente, a combinação entre os polímeros GG e CMC não resulta na separação de fases, demonstrando a homogeneidade do filme da blenda polimérica (TREVISOL, 2018).

Ao avaliar o efeito da incorporação do agente reticulante nos filmes, notou-se que o aumento da concentração do agente reticulante nos filmes poliméricos fez com que surgisse, em algumas amostras, um novo estágio de degradação térmica por volta de 200 e 300°C. De acordo com CHI (2019) e SILVA (2016), esse novo evento pode estar relacionado com a evaporação de molécula de água estrutural bem como à decomposição de ácido cítrico incorporado à cadeia polimérica dos filmes.

Uma forma de avaliar o efeito do grau de reticulação sobre a estabilidade térmica dos filmes se dá pela comparação das temperaturas de início de degradação (T_{on}) do segundo evento térmico que está associado a degradação da matriz polimérica do filme.

Ao analisar os dados da T_{on} , disponíveis na Tabela 9, percebe-se uma clara tendência na redução da estabilidade térmica nos filmes de GG e da blenda GG/CMC com o aumento do grau de reticulação. No entanto, embora o tratamento térmico do comportamento de curvas de TGA de uma reação ideal é relativamente simples e direto, certas amostras podem exigir uma análise mais robusta para que se possa compreender o efeito sobre a estabilidade térmica naquele sistema. Por exemplo, na pirólise de celulose, certas imperfeições experimentais podem surgir.

Consequentemente, se faz necessário o uso de métodos analíticos para obter parâmetros cinéticos das curvas de TGA (BROIDO, 1969).

Neste trabalho, foi utilizado o método proposto por Broido (1969) para determinar o efeito do aumento da concentração do agente reticulante sobre a estabilidade térmica dos filmes poliméricos.

O método de Broido consiste na obtenção de parâmetros relacionados com a energia de ativação do processo de degradação térmica a partir da inclinação da reta do gráfico de $\ln[\ln(1/y)]$ versus $(1/T)$, sendo y a fração do número de moléculas iniciais ainda não decompostas e T os valores utilizados na faixa de temperatura do ensaio termogravimétrico (MORAIS, 2016).

O Método Integral de Broido, expresso na equação 4, adota generalização de primeira ordem assim como assume algumas aproximações.

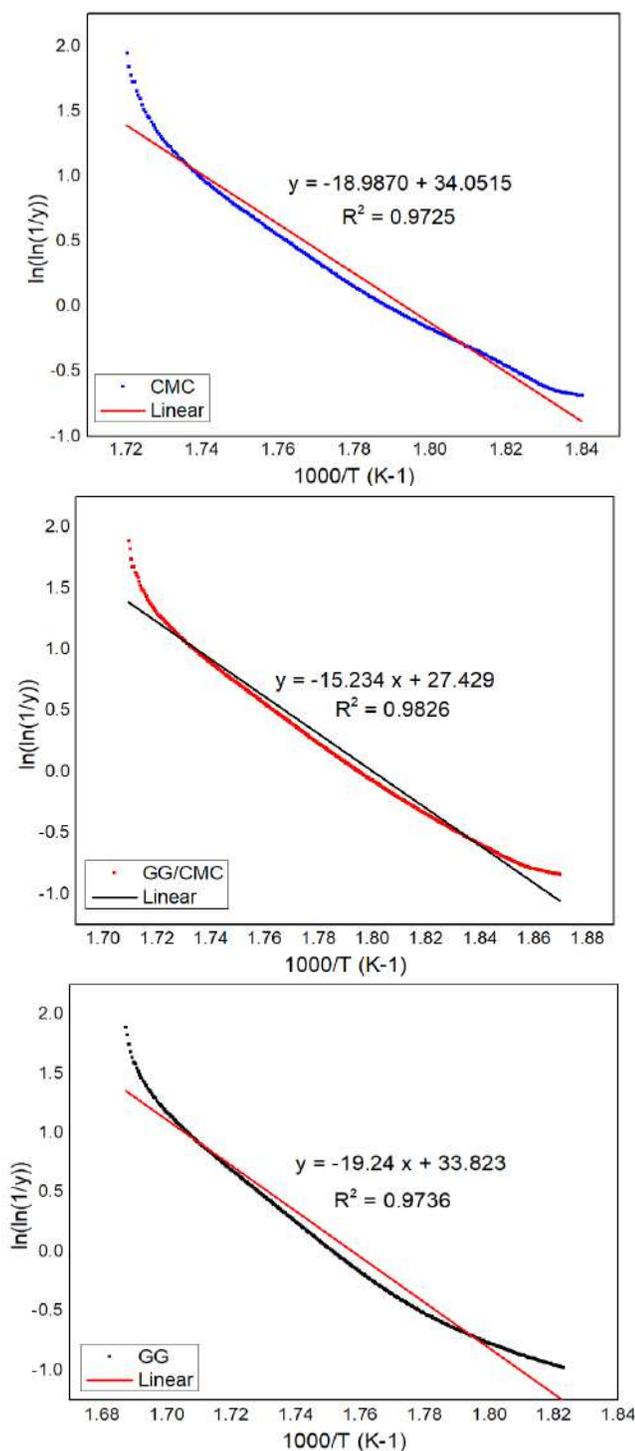
$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{y} \right) \right] = \left(\frac{E_a}{R} \right) \frac{1}{T} + \text{constante} \quad (4)$$

$$y = \frac{(W_i - W_\infty)}{(W_0 - W_\infty)} \quad (5)$$

Na equação 4, o termo R representa a constante real dos gases, E_a a energia de ativação e y a fração do número de moléculas iniciais ainda não decompostas. Este último, também representado na equação 5, pode ser calculado a partir do quociente entre a diferença de massas onde w_i refere-se à massa num instante t , enquanto os termos w_∞ e w_0 referem-se da massa final e inicial da amostra analisada, respectivamente.

A Figura 16 apresenta as curvas obtidas pelo método de Broido aos dados de maior perda de massa do processo de degradação térmica de GG, CMC e GG/CMC para os sistemas não reticulados. Os gráficos para as composições reticuladas encontram-se nos Apêndices C, D e E.

Figura 16 - Curva obtida através da aplicação do método de Broido aos dados do processo de maior perda de massa dos filmes de CMC, GG/CMC e GG não reticulados.



Fonte: O Autor (2020).

Os valores obtidos pelo tratamento dos gráficos foram utilizados para calcular a energia de ativação do processo de degradação térmica de maior perda de massa dos filmes. Os valores referentes à energia de ativação correspondem à barreira energética envolvida na cisão da cadeia

lateral e principal do polímero analisado. De outra forma, trata-se da quantidade de energia que se necessita conferir ao material para que se inicie sua degradação no estado sólido e por isso é um fator importante na determinação da estabilidade térmica de um material (MORAIS,2016).

Conforme observado nos gráficos da Figura 16, obteve-se uma reta de inclinação correspondente a (E_a/R) . Dessa forma, o valor da energia de ativação é facilmente calculado como sendo o produto entre a inclinação desta reta e a constante real dos gases, R.

A Tabela 10 apresenta a temperatura de início e fim de degradação térmica dos eventos térmicos mais significativos bem como a energia de ativação calculada pelo método de Broido.

Tabela 10- Energia de ativação dos filmes de GG, CMC e GG/CMC puros e reticulados com 10, 20 e 30% de AC

Sistemas	T_{ON} (°C)	T_{END} (°C)	E_a (KJ/mol)
CMC	270,55	319,79	157,80
GG/CMC	263,20	308,56	126,62
GG	278,92	312,07	158,13
CMC+10% AC	260,90	329,84	128,53
GG/CMC+10% AC	254,92	319,22	92,53
GG+10% AC	275,15	314,50	93,78
CMC+20% AC	215,66	314,20	59,36
GG/CMC+20% AC	237,67	319,62	57,28
GG+20% AC	238,08	319,56	62,94
CMC+30% AC	240,44	356,98	61,39
GG/CMC+30% AC	215,22	317,68	47,76
GG+30% AC	185,84	323,92	53,27

Fonte: O Autor (2020).

O valor da energia de ativação (E_a) para CMC obtido nesse trabalho é próximo ao reportado por Nada e Mohammed (2000) que investigaram a quantidade de energia necessária para iniciar a degradação da molécula de CMC e alguns de seus derivados por diversos métodos analíticos, entre eles o de Broido. Em seu estudo, Nada e Mohammed calcularam uma energia de ativação para CMC equivalente a 184 KJ/mol.

Quanto a amostra de GG, o valor calculado para energia de ativação dessa amostra no presente trabalho foi menor que o reportado por Patel et al. (1988) (218,6 KJ/mol). Uma provável justificativa da diferença entre os resultados reportados pode estar nas simplificações adotadas por Patel e colaboradores no cálculo da energia de ativação de goma guar que estão relacionadas as propriedades físicas do polímero utilizado no estudo, tais como tamanho da cadeia polimérica, grau de substituição e massa molecular.

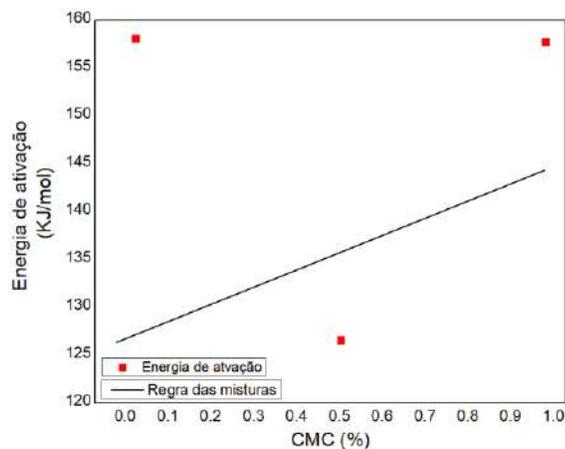
Aplicou-se a lei das misturas para de avaliar o efeito da composição do filme na energia de ativação da blenda polimérica de GG e CMC. A Figura 17 representa a relação entre a energia de ativação dos filmes (E_a) em razão da composição da blenda. Nela, a linha em cor preta representa à energia de ativação prevista pela “lei das misturas” que corresponde a combinação linear da energia de ativação dos componentes da blenda.

As equações matemáticas da mistura (6) e (7) foram descritas por Kim et al. (2013); nelas, a energia de ativação da mistura ($E_{a_{mis}}$) é descrita em termos da energia de ativação e fração volumétrica de cada polímero.

$$E_{a_{mis}} = E_{a_{E1}} * X_{GG} + E_{a_{E2}} * X_{CMC} \quad (6)$$

$$E_{a_{mis}} = E_{a_{E1}} * (1 - X_{CMC}) + E_{a_{E2}} * X_{CMC} \quad (7)$$

Figura 17 – Relação entre a energia de ativação (E_a) e a fração de composição de CMC na blenda polimérica



Fonte: O Autor (2020).

Uma análise dos dados dispostos na Figura 17 sugere que a energia de ativação no filme da blenda contendo 50% de CMC é menor do que a prevista pela regra das misturas. Tal efeito é conhecido como desvio negativo da regra das misturas. Esse comportamento sugere uma baixa interação entre os polímeros GG e CMC no filme da blenda, onde a presença de cada componente mitiga a energia de ativação do material na concentração avaliada.

Ao analisar o efeito da reticulação sobre a estabilidade térmica dos filmes, nota-se um decaimento significativo da energia de ativação com o aumento da concentração de ácido cítrico nas amostras que também passam a iniciar o processo de degradação térmica a uma temperatura consideravelmente menor após a reticulação. Um resultado semelhante foi reportado por Banegas et al. (2013), ao estudar o efeito da reticulação de filmes de goma guar utilizando 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) como agente reticulante. Os autores reportaram a redução da estabilidade térmica de GG com o aumento progressivo da concentração de EDC nos filmes. Esse fenômeno foi atribuído a alteração da estrutura polimérica de GG, redução das ligações de hidrogênio, após a formação de ligações cruzadas provenientes do processo de reticulação de GG com EDC.

A redução da energia de ativação dos filmes associado a diminuição da temperatura de início da degradação térmica dos polímeros confirmam a redução da estabilidade térmica dos filmes associado ao aumento do grau de reticulação das amostras. Esse comportamento está de acordo com o resultado obtido no ensaio sobre o grau de cristalinidade dos materiais, visto que a redução da regularidade estrutural das moléculas dos polímeros reduz o tamanho e conteúdo dos cristais afetando o grau de cristalinidade e a temperatura de fusão do material (LABARTA; OYALA; MARCILLA, 2006).

Materiais poliméricos com aplicações farmacêuticas ou biomédicas podem ser aquecidos até uma temperatura inferior a que se inicia o processo de degradação da matriz polimérica do filme (T_{ON}) sem que haja prejuízo às propriedades físico-químicas desse material (SZYMANSKA; WINNICKA, 2015). Como a preparação de filmes transportadores de fármacos à base de polissacarídeos não envolve aquecimento acima de 100°C.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Nesse item, são apresentadas as principais conclusões referentes ao estudo do efeito do grau de reticulação utilizando ácido cítrico como agente reticulante nas concentrações de 10, 20 e 30% (m/v) sobre as propriedades físicas dos filmes de goma guar, carboximetilcelulose e da respectiva blenda.

6.1 CONCLUSÕES

A mistura de polissacarídeos, como celulose e a goma guar, mostra-se uma opção favorável a ser utilizada como plástico biodegradável, visto que esses componentes são substâncias naturais capazes de produzir biofilmes de boa qualidade.

O processo de reticulação utilizando ácido cítrico na composição das blendas se mostrou eficiente, capaz de produzir materiais homogêneos e de baixa espessura. Evidências da formação de ligações cruzadas do tipo éster, após o processo de reticulação apontaram o surgimento de bandas características desse grupo funcional cada vez mais expressivas com o aumento do teor de ácido incorporado à estrutura dos polímeros.

A redução substancial da capacidade de intumescimento e solubilização dos filmes em água após o processo de reticulação foi comprovada. Além disso, as blendas poliméricas de GG e CMC obtiveram os menores percentuais de solubilização em água em todos os níveis de reticulação avaliados neste estudo, indicando o sinergismo almejado pela mistura física dos polímeros.

Ao fim do ensaio de permeabilidade ao vapor d'água, constatou-se a redução significativa dessa propriedade decorrente do aumento progressivo da concentração do agente reticulante nos filmes. Esse comportamento está de acordo com o aumento da resistência à água verificado no ensaio de intumescimento e solubilidade.

A partir da análise das micrografias das superfícies dos filmes, foi possível constatar que a mistura física de GG e CMC gerou um material homogêneo, sem fissuras e compacto. Além disso, a semelhança entre as micrografias das superfícies dos filmes puros e reticulados permite concluir que o processo de reticulação não interferiu significativamente na morfologia da superfície dos materiais.

A incorporação de ácido cítrico, nas proporções avaliadas, aos filmes de goma guar, carboximetilcelulose e à blenda, ocasionou uma redução do grau de cristalização dos filmes, tendo ocorrido uma maior amorfização no sistema reticulado com 10% de ácido cítrico.

A análise termogravimétrica permitiu entender como a estabilidade térmica dos filmes se comportou frente ao processo de reticulação. Percebe-se que o aumento do grau de reticulação reduziu a estabilidade térmica dos filmes. Esse comportamento pode ser confirmado a partir do cálculo da energia de ativação pelo método de Broido que demonstrou a redução progressiva desse parâmetro com o aumento do grau de reticulação no sistema.

Por fim, foi confirmado o sinergismo proveniente da mistura física entre os polímeros de goma guar e carboximetilcelulose. Esse fenômeno, proporcionou a melhoria das propriedades de resistência à água da blenda, reduzindo a solubilidade, intumescimento e permeabilidade ao vapor d'água dos filmes.

Sendo assim, conclui-se que a mistura física entre os polímeros de goma guar e carboximetilcelulose é capaz de formar filmes com boas propriedades físicas e que a reticulação desse sistema utilizando ácido cítrico promoveu melhorias significativas nas propriedades avaliadas, formando materiais com aplicações promissoras para diversos segmentos industriais, tais como farmacêutico.

6.1.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

- a) Preparar filmes a partir de métodos de processamento distintos, como uso de extrusora, visando aumento de escala;
- b) Avaliação da reticulação a partir da análise da reometria de torque resultante do processamento de misturador interno;
- c) Avaliar possíveis aplicações para os filmes da blenda polimérica de GG e CMC, com a produção de curativos inteligentes utilizados na liberação controlada de fármacos.

REFERÊNCIAS

- AHMED, H. T.; ABDULFA, O. G. Preparation and composition optimization of PEO: MC polymer blend films to enhance electrical conductivity. **Polymers Journal**, v.11, p. 853-866, 2019.
- AKCEIRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1. ed. Barueri: Manole, 2007. p. 288.
- ALBUQUERQUE, G. A. N.; MONTEIRO, T. M.; SILVA, I. D. V.; CRISTIANO, C. M. Z. Estudos de degradação térmica e no solo de filmes formados por goma xantana e carboximetilcelulose. **Revista Iberoamericana de Polímeros y Materiales**, v. 20, p. 82–89, 2019.
- ANDRADE, C. T.; COUTINHO, F. M. B.; DIAS, M. L.; LUCAS, E. F.; OLIVEIRA, C. M. F.; TABAK, D. **Dicionário de Polímeros**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.
- ARAÚJO, K. S. D.; ANTONELLI R., FAYDECZKA B., GRANATO A. C., MALPASS G. R. P. Processo oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de água residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 9, p. 445–458, 2016.
- ASTM. **D5488-94**. Standard Terminology of Environmental Labeling of Packaging Materials and Packages (Withdrawn 2002). West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2002. Disponível em: www.astm.org. Acesso em: 5 de outubro de 2020.
- ASTM E1993-98. Standard Terminology of Environmental Labeling of Packaging Materials and Packages (Withdrawn 1993) ASTM International; West Conshohocken, PA, USA: 1993. **Disponível online em : www.astm.org**.
- ASTM E96-95: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. **ASTM Standards**, p. 1-13, 2014 ASTM International; West Conshohocken, PA, USA: 2014. **Disponível online em : www.astm.org**.
- BAVARESCO, V. P.; MACHADO B. L. D., ZAVAGHA C. A.C., REIS M. C., Caracterização mecânica de hidrogéis de PVA para serem utilizados como cartilagem articular artificial reticulados por radiação, **Química Nova**, v.1, p.1-5, 2019.
- BARLOW J. W., PAUL D. R., Mechanical compatibilization of immiscible blends, **Polymer Engineering & Science**, v.24, p.525-534,1984.
- BATISTA, J. G. S. **Desenvolvimento de matrizes poliméricas biodegradáveis à base de quitosana e possíveis blendas como sistemas de liberação controlada de fármacos**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2015.
- BENGHANEM, S.; CHETOURANI, A.; MERIEM, E.; BOUNEKHEL, M.; BENACHOUR, D. Effects of physical and chemical modification on biological activities of chitosan/

carboxymethylcellulose based hydrogel. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 62, p. 245-255, 2017.

BISWAL D., SINGH R. Characterization of carboxymethylcellulose and polyacrylamide graft copolymer, **Materials Science and Engineering C**, v. 57, p.379-387, 2004.

BLEDZKI A. K., JASZKIEWICZ A., SCHERZER D., Mechanical properties of PLA composites with man made cellulose and abaca fibres, **Composites: Part A**, Vol. 40, p. 404-412, 2009.

BOTHARA S. B., SINGH S., Thermal studies on natural polysaccharide, **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, v.2, p.1031-1035, 2012.

BRITTO D., ASSIS O. B. G., Thermal degradation of carboxymethylcellulose in different salty forms, **Thermodynamica Acta**, v.495, p.115-122, 2009.

BRITO G. F., AGRAWAL P., ARAÚJO E. M., MÉLO T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6.2 p. 127-139, 2011.

BROIDO A., A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data, **Journal of Polymer Science: Part A-s**, v.7, p.1761-1773, 1969.

BUNHAK E. J., MENDES E. S., PEREIRA N. C., CAVALCANTI O. A., Influência do sulfato de condotina na formação de filmes de polimetacrilato: avaliação do índice de intumescimento e permeabilidade ao vapor d'água, **Química Nova**, v.30, p. 312-317, 2007.

BUKHARI S.; SHAHID M.; RASHEED F.; MUNIR H.; Purification, fragmentation and characterization of guar gum from *cyamopsis* to enhance its nutraceutical attributes. **Pak.J.Agri.** v. 51, p. 1059 - 1098, 2014.

CANEVAROLO, S. V. J. **Ciência dos polímeros**. 3. ed. São Paulo: Editora Art-liber, 2015.

CAROLINO, A. S. **Estimativa do Percentual de cristalinidade de polímeros semicristalinos derivados de anilina através dos padrões de difração de raios-x**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

CHARULATA, V.; RAJARAM, A. Influence of different crosslinking treatments on the physical properties of collagen membranes. **Biomaterial Journal**, v. 24, p. 759-787, 2002.

CHEREMISINOFF N. P. **Handbook of polymer science and technology**. New York - Basel: Marcel Dekker, Inc., 1989.

CHI Y. H. S., The influence of citric acid, glycerol, and pH on crosslinking and their effects on the morphology, mechanical, and thermal properties of tapioca starch films, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade do Estado de Ohio, 2019.

COSTA J. E. S., MANSUR H. S., Preparação e caracterização de blendas de quitosan/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecidos, **Química Nova** v.31, p.1460-1466, 2009.

DAS, D. ARA, T. DUTTA, S. MUKHERJEE, A., New water resistant biomaterial biocide film based on guar gum bioessour, **Technol Journal**, v.102, p.5878-5883, 2011.

DIAS, A. B. Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Caratina, 2008.

DIAS, L. W. Preparação de filmes poliméricos biodegradáveis para aplicação em embalagens para cosméticos. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Ctólica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

DIAS D. S. B., TAKETANI N. F., CUNHA C. D., Série Tecnologia Ambiental - Aplicação de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) com viés biotecnológico: Ênfase na produção por Paenibacillus, Rio de Janeiro, CETEM/MCTIC, 2019.

DODI, G., PALA A., BARBU E., PEPTANARIU D., HRITCU D., POPA M. I., TAMBA B.I., Carboxymethyl guar gum nanoparticles for drug delivery applications : preparation and preliminary in-vitro investigations. **Materials Science and Engineering C**, v. 63, p. 628–636, 2016.

DODI, G, D HRITCU, M I POPA. Carboxymethylation of Guar Gum: Synthesis and Characterization. **Cellulose Chemistry and Technology** v. 45 p.171–176. 2011.

DROBNY, J., A brief history of thermoplastic elastomers, **Handbook of Thermoplastic Elastomers**, v. 10, p.9-11, 2007.

FERREIRA, A. R. V; ALVES, V. D.; COELHO, I. M. Polysaccharide-based membranes in food packaging applications, **Membranes**, v. 6, p. 1–17, 2016.

FRANCHETTI S. M. M., MARCONATO J. C., Polímeros biodegradáveis- uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos, **Química Nova**, v.29, p. 811-816, 2006.

GALGANO, F. Biodegradable packaging and edible coating for fresh-cut fruits and vegetables. **Ital. J. Food Sci**, v. 27, p.114-125, 2015.

GEORGE S., PUGLIA D., KENNY J. M., CAUSIN V., PARAMESWARANPILLAI J., THOMAS S., Morphological and mechanical characterization of nanostructured thermosets from epoxy and styrene-block-butadiene-block-styrene triblock copolymer, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.52, p.9121-9129, 2013.

GHANBARZADEHA, B., ALMASIA, H., ENTEZAMI, A., Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl

cellulose, **Industrial Crops and Products Journal**, v.33, p. 229-235, 2011.

GOMES A. C. D., Desenvolvimento e caracterização de blendas poliméricas biodegradáveis de quitosana e policaprolactona, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biomateriais)- Universidade Federal de Lavra, Lavras, 2017.

GONÇALVES M., VASCONCELOS I. S., ABREU A. I. M., SOFIA A., MACHADO A., VERA A. Bioplastics from agro-wastes for food packaging applications. **Elsevier Inc.** v.01, p.1-41, 2017.

GUPTA, S.; VARIYAR, P. S. Guar gum: a versatile polymer for the food industry. **Elsevier Inc.**, v.01, p.1-8, 2018.

HAZIRAH N., ISA M. I. N., SARBON N. M., Effect of xanthan gum on the physical and mechanical properties of gelatin-carboxymethyl cellulose film blends, **Food Packaging and Shelf-Life**, v.9, p.55-63, 2016.

HAGE JR, E. **Apostila do Curso de Blendas Poliméricas**, PPGCEM - UFSCar, São Carlos, 2001.

IMMICH, A. P. S. Reticulação de compostos poliméricos para recobrimento de superfícies, Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2009.

IQBAL D. N., TARIQ M., KHAN S. M., GULL N., SAGAR S., AZIZ A., NAZIR A., IQBAL M Synthesis and characterization of chitosan and guar gum based ternary blends with polyvinyl alcohol, **Journal of Biological Macromolecules**, v. 10, p.2-30, 2019.

JUNIOR O. J. A.; SHIOTA L. M., CHIAVACCI L. A., Desenvolvimento de formadores de filmes poliméricos orgânico-inorgânico para liberação controlada de fármacos e tratamento de feridas, **Revista Matéria**, v. 19, p.24-32, 2014.

LEWANDOWSKA K., Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol) chitosan mixtures., **Thermochemica Acta**, v.493, p 42-48, 2009.

KIM T. J., CHOI D. Y., YOON K. H., KIM K., LEE S. J., Application of mixture rule to determine arrhenius energy of time temperature integrator using mixture of Laccase from pleurotus ostratus and PEGylated Laccase from Trametes versicolor, **Korean Journal Society of Applied Biology and Chemistry**, v.56, p. 419-425, 2013.

MACEDO T. C. P., Processamento e caracterização da blenda poli(metacrilato de metila) (PMMA) com partículas elastoméricas e policarbonato (PC), Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

MAIA, N. V. L. P. Produção e caracterização de blendas poliméricas com poli (3-hidroxibutirato) (PHB) e amido de milho para produção de plástico biodegradável, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2016.

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**, v.80, p.657-667, 2018.

MARTIN L. A., OUSINA A. A. B., PERILLA J. E., Effect of the addition of citric acid and whey protein isolate in *Canana indica* L. starch films obtained by solvent casting, **Journal of polymers and the environment**, v. 28, p.871-883, 2020.

MARTINS J. T., BOURBON A. I., PINHEIRO A. C., SOUZA B. W. S., VICENTE A. A., Synergistic effects between k-carrageenan and locust bean gm on physicochemical properties of edible films made thereof, **Food Hydrocolloids**, v.29, p;280-289, 2012.

MEIRA, V. C. R. S. Preparação e caracterização de filmes de amido modificado por reticulação, acetilação e com adição de lipídio e celulose bacteriana. Tese (Doutrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

MIKKONEN, K.S.; RITA, H.; HELÉN, H.; TALJA, R.A.; HYVÖNEN, L.; TENKANEN, M. Effect of polysaccharide structure on mechanical and thermal properties of galactomannan-based films. **Biomacromolecules**, v.8, p.3198–3205, 2007.

MIRANDAV. R.; CARVALHO A. J. F., Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizados com ácido cítrico. **Polimeros**, v.21, p.353-360, 2011.

MORAIS S. C., Estabilidade térmica de polímeros hidrossolúveis, Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

MUDGIL D., BARAK S., KHATKAR B.S.M Guar gum processing properties and food applications - a review, **Food Science Journal**, v.51, p.409-418, 2014.

MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 82-87, 2008.

MURTHY S. N., RANI S., HIREMATH R., PARANJOTHY K. L. K., Evaluation of carboxymethyl guar films for the formulation of transdermal therapeutic systems, **International Journal of Pharmaceutics**, v 272, p.11-18, 2004.

NADA A.M.A., MOHAMMAD L. H., Thermal behavior of cellulose and some cellulose derivatives, **Polymer Degradation and Stability**,v.67, p.111-115, 2000.

NASCIMENTO J. A. A., Nano-compósitos biodegradáveis à base de amido de araruta e poli(álcool vinílico) para aplicação em embalagens ativas, Qualificação (Qualificação do Doutorado em Ciência de Materiais), Universidade Federal de Pernambuco, 2020.

OLIVEIRA, A. F. Desenvolvimento, caracterização e aplicação de filmes e esferas obtidos a partir de carboximetilcelulose e alginato de sódio em processos de liberação controlada de nutrientes. Tese (Doutorado em Química) da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

OLIVEIRA A. M., Estudo de desenvolvimento de filmes poliméricos de poli(álcool vinílico)/ carboximetilcelulose sódica/ ibuprofeno para a utilização em feridas, Tese (Doutorado em Ciências Aplicadas a Produtos para Saúde) da Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2018.

OLIVEIRA R. N., MCGUINNESS G. B., Cellulose incorporating antimicrobials for absorbance and wound healing applications, **Polymers and Polymeric Composites: A**, v.1, p.1-29, 2018.

PALMER M., Prospective of guar gum and its derivatives as controlled drug delivery systems, **Int. Journal of Biological Macromolecules**, v.49, p.117-124, 2011.

PARK H. W., LEE W., PARK C., CHO W., HA C., Environmentally friendly polymer hybrids: Part 1. Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastics starch/clay nanocomposites, **Journal of Materials Science**, v.38, p.909-915, 2003.

PAUL D.R., NEWMAN S., **Polymer Blends**, Academy Press 2, Nova York, 1978.

PATEL S. P., PATEL R. G., PATEL V. S., Kinetic study of thermal degradation of guar gum esters, **Thermocimica Acta**, v.128, p. 141-148, 1988.

PAUL D. R., BARLOW J. W., KESKKULA H., Polymer blends: Encyclopedia of polymer science and engineering, 2 ed., Universidade de Texas, John Wiley & Sons, v.12, 1988.

PEESAN M., SUPAPHOL P., RUJIRAVANN R., Preparation and characterization of hexanoyl chitosan/poly lactide blend films, **Carbohydrate Polymers Journal**, v.60, p.343-350, 2005.

PORTO, L. C. Filmes formados por gelatina e poli(acrilamida-co-ácido acrílico) efeito da composição do plastificante e agente reticulante nas propriedades térmicas, mecânicas e absorção de água, Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

QUEEN, D.; GAYLOR, J. D.; EVANS, J. H.; COURTNEY, J. M.; REID, W. H. The preclinical evaluation of the water vapour transmission rate through burn wound dressings. **Biomaterials**, v. 8, p. 367-71, 1987.

RASCHIP I. E., HITRUC G. E., VASILE C., POPESCU M. C., Effect of the lignin type on morphology and thermal properties of the xanthan/lignin hydrogels, **International Journal of Biological Macromolecules**, v.54, p.230-237, 2013.

RÉBUDA G., GIRARD F., ARTAUD J., DUPUY N., Discrimination by infrared spectroscopy: application to micronized locust bean and guar gum, **Intech Open Journal**, v.1, p.1-14, 2019.

RINAUDO M., SCHIMITT C., SANCHEZ, C., DESOBRY-BANON, S. HARDY, Structure

and technofunctional properties of protein-polysaccharide complexes: A review **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.38, p. 689-753, 2008.

ROHR, T. G. Estudo reológico da mistura carboximetilcelulose/amido e sua utilização como veículo de inoculação bacteriano. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Florianópolis, 2007.

SCHMITT C., SANCHEZ C., DESODOBRY-BANON S., HARDY J., Structure and technofunctional properties of protein-polysaccharide complexes: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.38, p.689-753, 1998.

SHUKLA, S. K. Advancement in cellulose based bio-plastics for biomedical. **Intelligent Nanomaterials: Processes, Properties, and Applications**,v.3, p. 467–486, 2012.

SIEPMANN, F.; SIEPMANN, J.; WALTHERB, M; MACRAERB, R.J.; BODMERICA, R. Review Polymer blends for controlled release coating, **Journal of Controlled Release**, v.125, p.1-15,2008.

SILVA, I. D. V. Estudo de blendas poliméricas constituídas por goma xantana e poli (álcool vinil) reticuladas com ácido cítrico para aplicação em sistema de liberação controlada de fármacos. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, 2016.

SILVA G. T., Blendas poliméricas de poli(álcool vinílico) e carboximetilcelulose com aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos, Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, 2016.

SILVA F. T. S. Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos de amido de araruta aditivados com óleo essencial de tomilho, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, 2018.

SU J., HUANG, Z., WANG X, LI M., Structure and properties of carboxymethylcellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions, **Carbohydrate Polymers**,v.79, p.145-153, 2010.

SUDHAMANI, S. R.; PRASAD, M. S.; SANKAR, K. U. DSC and FTIR studies on gellan and polyvinyl alcohol (PVA) blend films. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 245-250, 2003.

SULLAD A. G., MANJESHWAR L. S., AMINABHAVI T. M., Microspheres of carboxymethyl guar gum for *in vitro* release of abacavir sulfate: Preparation and Characterization, **Journal of Applied Polymer**, v.122, p.452-463,2011.

SZYMANSKA E., WINNICKA K., Stability of chitosan - A challenge for pharmaceutical and biomedical applications, **Mar Drugs Journal**, v.13, p.1819 - 1846, 2015.

TAN I., SHI R., JI Q., WANG B., QUAN F., XIA Y., Effect of Na⁺ and Ca⁺² on the thermal degradation of carboxymethylcellulose in air, **Polymers & Polymer composites**, v.25, p.4-10, 2017.

THROMBARE N., JHA U., MISHRA S., SIDDIQUI M. Z., Guar gum as promising starting material for diverse applications: a review, **International Journal of Biological Macromolecules**, v.12, p 1-28, 2016.

TONG G., XIAO Q., LIM L., Preparation and properties of pullulan-alginate carboxymethylcellulose blends films, **Food Research International**, v. 41, p.1007-1014, 2008.

TOGRUL H., ARSLAN N., Production of carboxymethylcellulose from sugar beet pulp cellulose and rheological behavior of carboxymethylcellulose, **Carbohydrate Polymers Journal**, v.54, p.73-82, 2003.

TREVISOL, T. C. Filmes em mono e bicamada de alginato e carboxietilcelulose com liberação controlada de diclofenaco de sódio. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

TRIPATHY J., MISHRA D. K ., SRIVASTAVA A., MISHRA M. M., BEHARI K., Synthesis of partially carboxymethylated gum-guar-4 vinyl pyridine and study of its water swelling, metal ion sorption and flocculation behavior, **Carbohydrate Polymers Jurna**, v.72, p.462-472, 2008.

TRIPRAJAPATI, V.D.; JANI, G.K.; MORADIYA, N.G.; RANDERIA, N.P.; NAGAR, B.J.; NAIKWADI, N.N.; VARIYA, B.C. Galactomannan: A versatile biodegradable seed polysaccharide. **Int. J. Biol. Macromol.**, v.60, p,83–92, 2008.

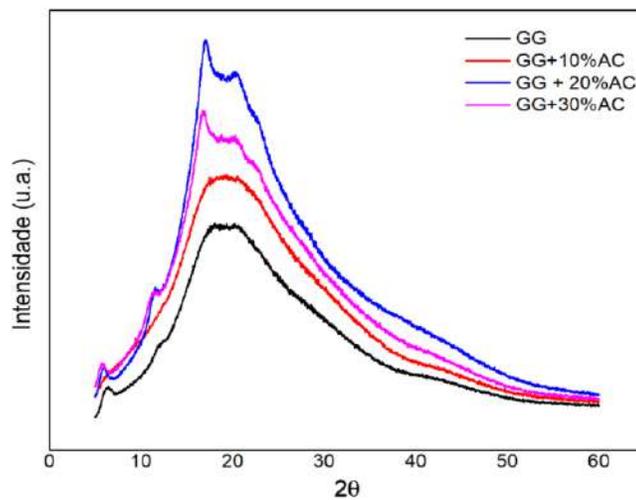
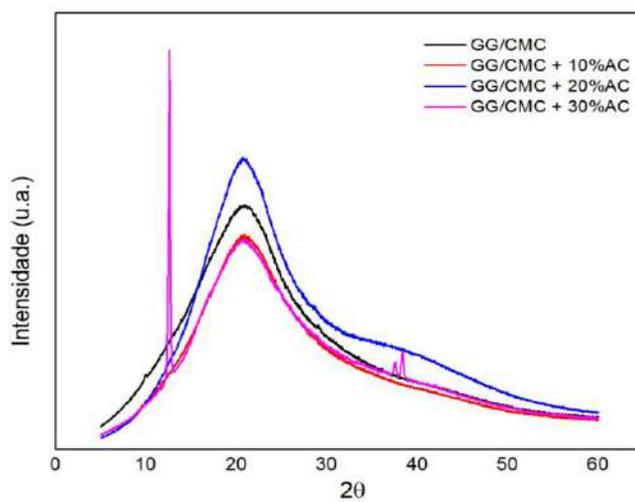
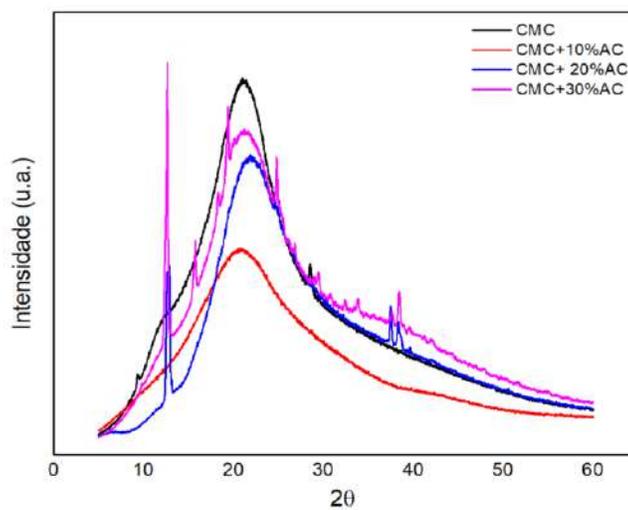
UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook**, Volume 1. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1989

VASQUES, C. T. Preparação e caracterização de filmes poliméricos a base de amido de milho e polipirrol para aplicação como biomaterial. **Int. J. Biol. Macromol**, v.1, p. 140-147, 2007.

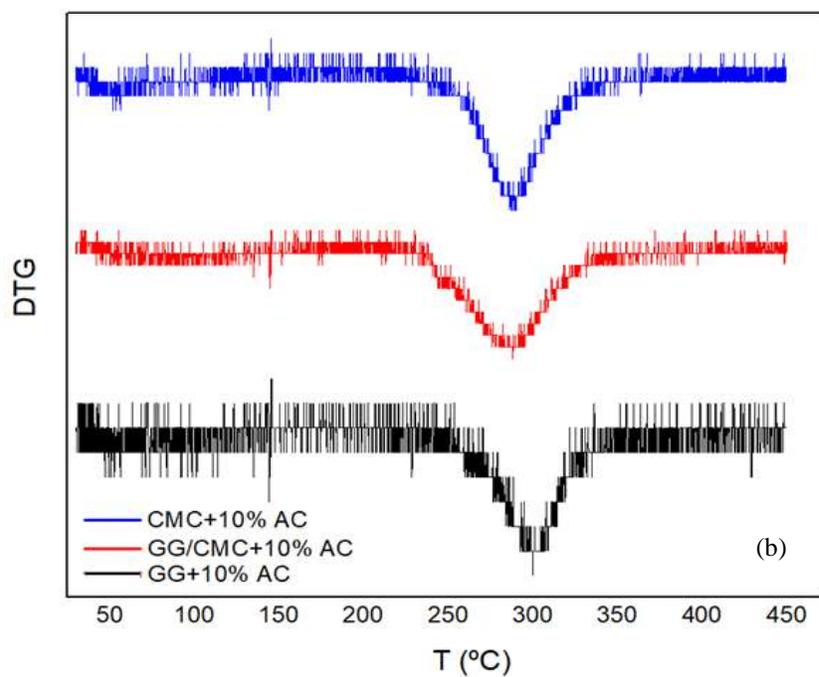
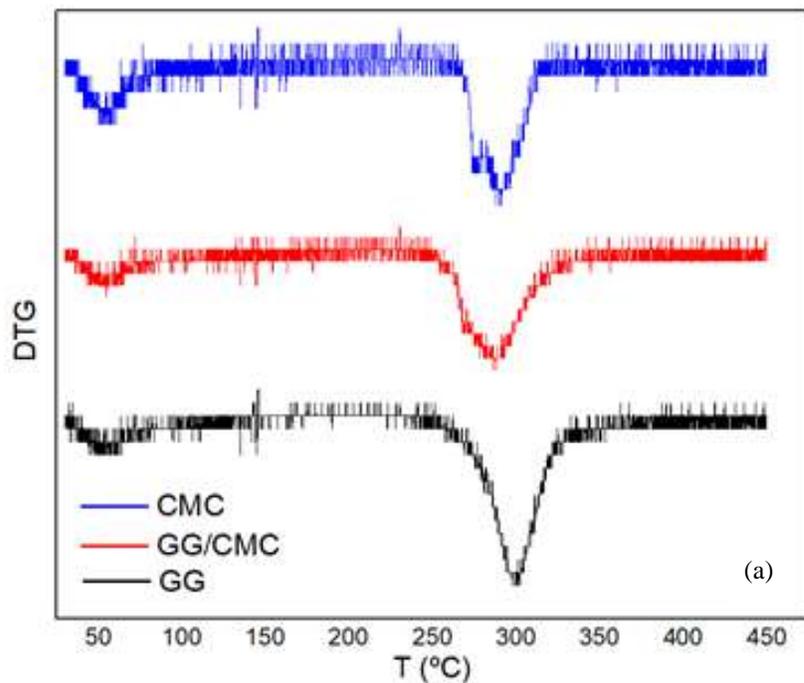
VILLALOBOS, R. R., SÁNCHEZ, A. O., SÁNCHEZ E. T., HUICOCHEA. E. F. The Role of Biopolymers in Obtaining Environmentally Friendly Materials. **Intech**, v. i, p. 11-17, 2016.

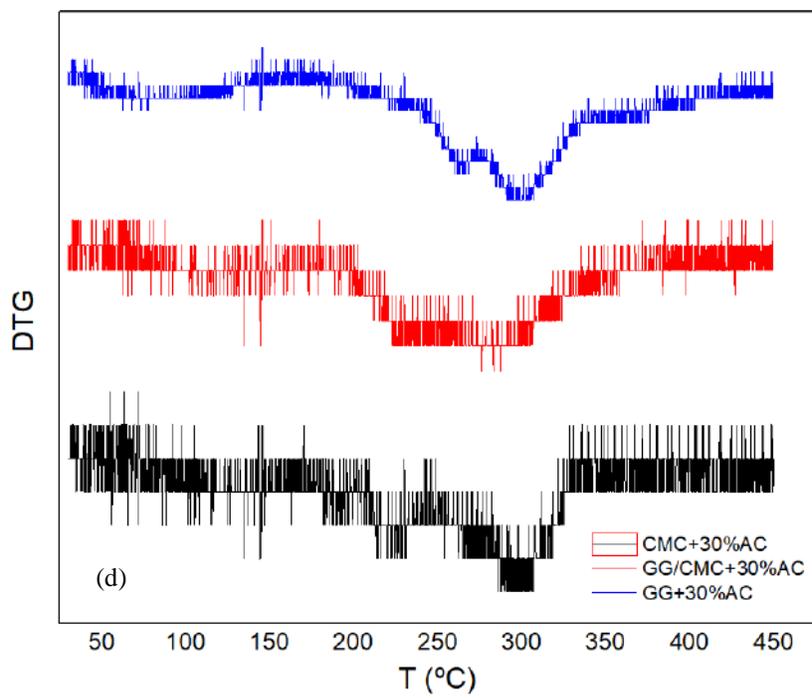
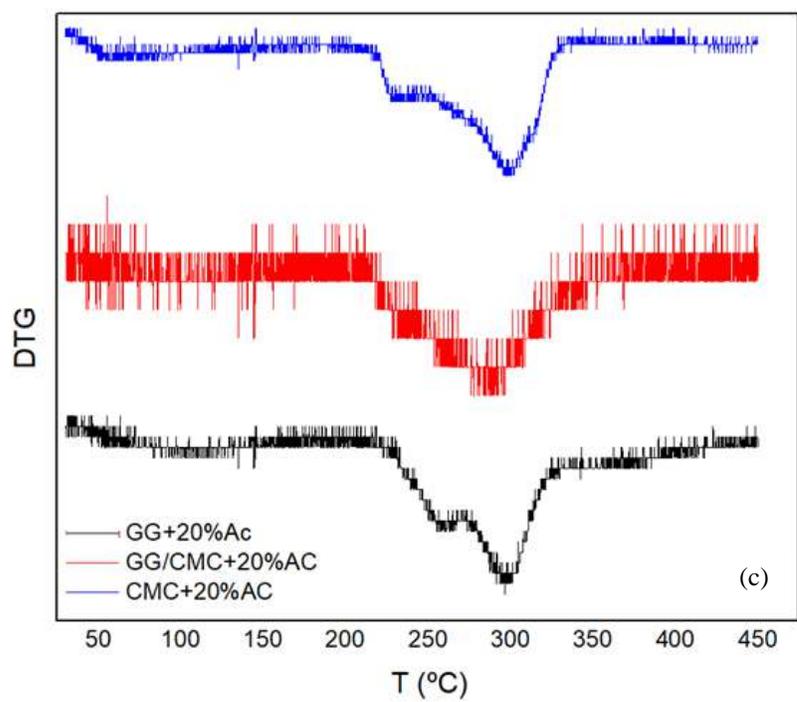
YADAV C., LU H., ZHANG L., Preparation and characterization of konjac glucomannan and sodium carboxymethylcellulose blend films, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, p.26-31, 2001.

APÊNDICE A – DIFRATOGRAMAS DE FILMES DE FILMES DE CMC, GG/CMC E GG PUROS E RETICULADOS COM 10, 20 E 30% DE ÁCIDO CÍTRICO

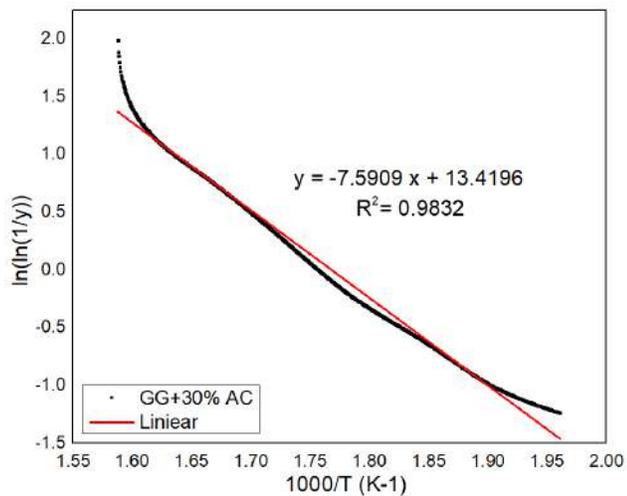
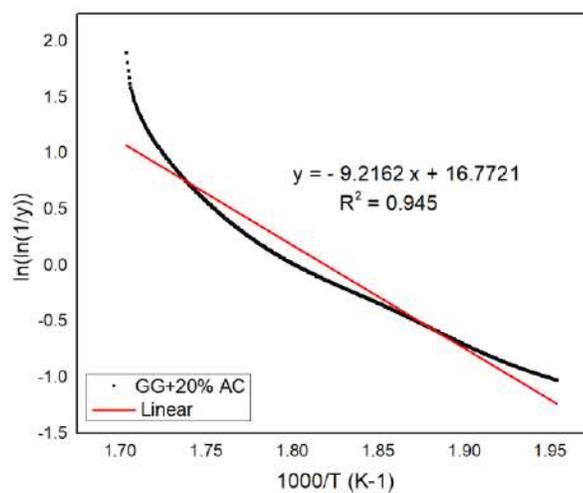
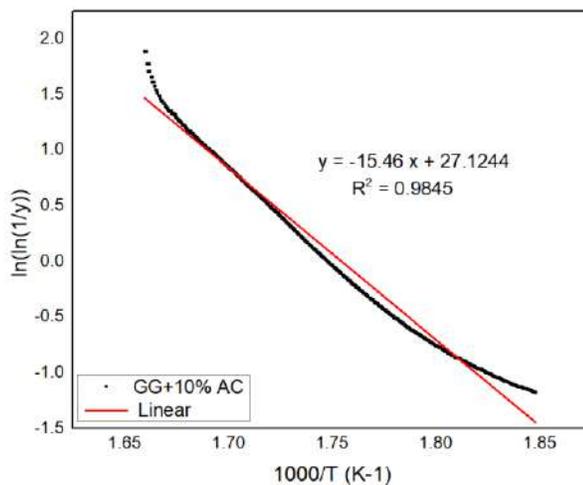


APÊNDICE B - CURVAS DERIVATIVAS DOS FILMES DE GG, CMC, DA BLENDAS GG/CMC PUROS E RETICULADOS COM (A) 10, (B)20, (C)30% DE ÁCIDO CÍTRICO

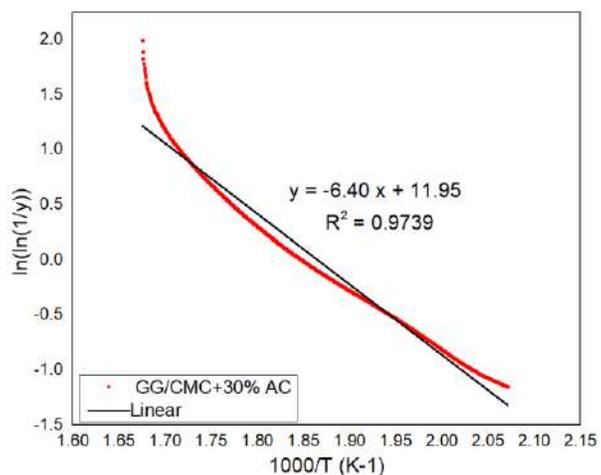
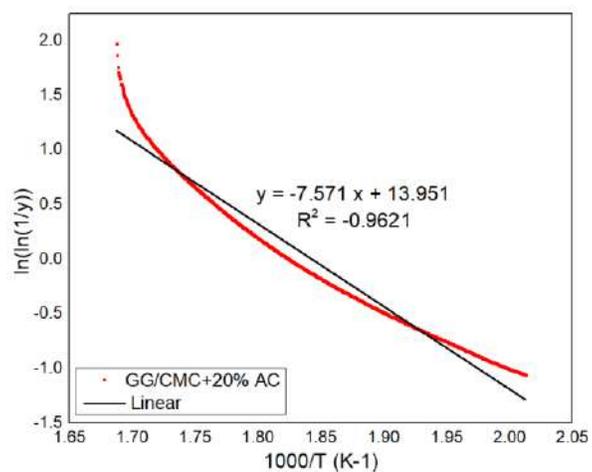
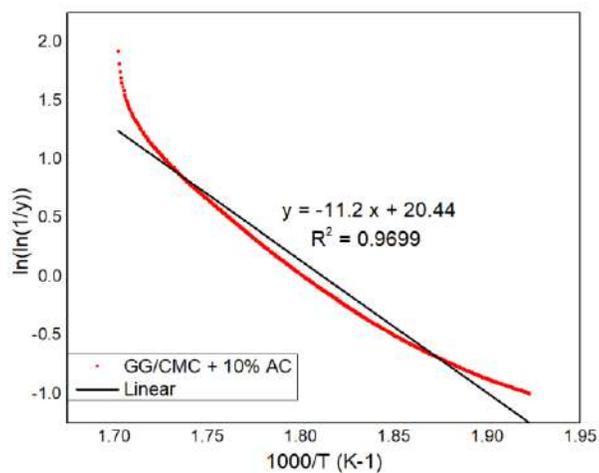




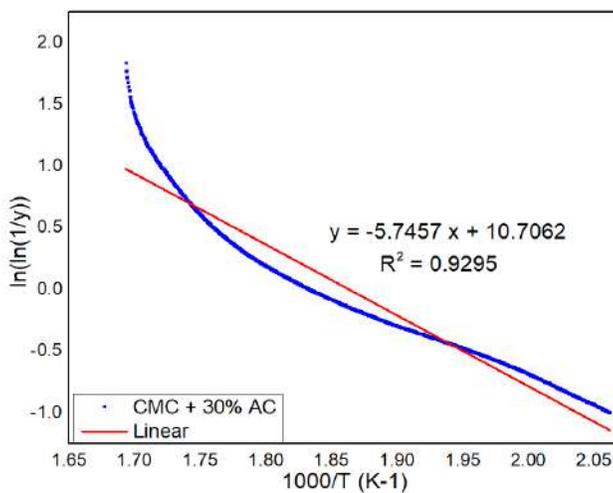
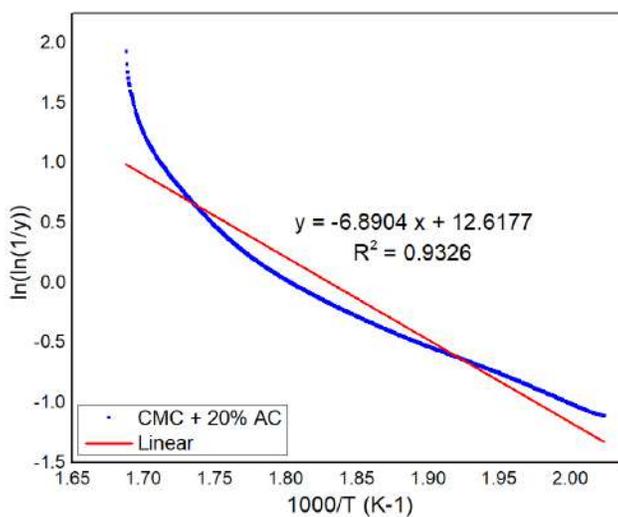
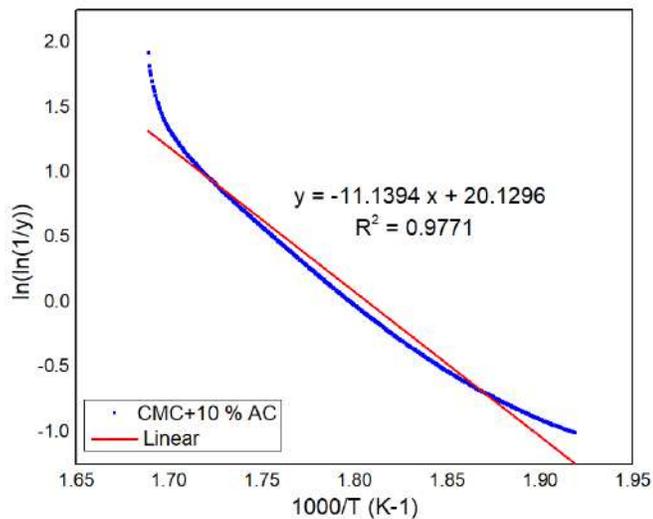
**APÊNDICE C - CURVAS OBTIDAS PELO MÉTODO DE BROIDAO AOS DADOS DO
EVENTO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA ONDE OCORREU MAIOR PERDA DE
MASSA DE GG RETICULADOS COM 10, 20 E 30% DE ÁCIDO CÍTRICO**



APÊNDICE D - CURVAS OBTIDAS PELO MÉTODO DE BROIDO AOS DADOS DO EVENTO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA ONDE OCORREU MAIOR PERDA DE MASSA DE GG/CMC RETICULADOS COM 10, 20 E 30% DE ÁCIDO CÍTRICO



**APÊNDICE E - CURVAS OBTIDAS PELO MÉTODO DE BROIDAO AOS DADOS DO
EVENTO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA ONDE OCORREU MAIOR PERDA DE
MASSA DE CMC RETICULADOS COM 10, 20 E 30% DE ÁCIDO CÍTRICO**



**ANEXO A – FICHA TÉCNICA DA GOMA GUAR FORNECIDA PELA FARMÁCIA
ROVAL**



1

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Insumo:	Goma Guar Po	Data de Análise:	12-03-2020
Lote Interno:	20B26-FL02-007398	Lote Fabricante:	V19113874
Data de Fabricação:	08-11-2019	Data de Validade:	07-11-2021
Origem:	Índia	Procedência:	Brasil
Condições de Armazenamento:	Temperatura Ambiente	Ordem de Fracionamento:	007398

DCB:	10851	DCI:	
CAS:	9000-30-0	Peso Molecular:	
Fórmula Molecular:			
Observações:	Nome científico	Cyamopsis Tetragonolobus	
	Parte Utilizada	Semente	

Testes	Especificações	Resultados	Unidade	Referências
Aspecto *	Pó fino	Conforme		Fabricante
Contagem de bactérias *	< 5000	Conforme	ufc/g	Fabricante
Bolores e leveduras *	< 500	Conforme	ufc/g	Fabricante
Cinzas insolúveis *	< 0,5	0,13	%	FB6
Cinzas totais *	< 1,0	0,39	%	Fabricante
Cor *	Creme	Creme		Fabricante
Densidade (Sem compactação) *	0,400 - 0,700	0,631	g/mL	FB6
Elementos estranhos	Ausente	Conforme		FB6
Escherischia *	Ausente	Conforme		Fabricante
Metais pesados	< 20	Conforme	ppm	Fabricante
Odor *	Inodoro	Conforme		Fabricante
pH *	Máx.6,5	6,500		Fabricante
Proteína	< 4,5	4,340	%	Fabricante
Pseudomonas *	Ausente	Conforme		Fabricante
Sabor *	Característico	Conforme		Fabricante
Salmonella *	Ausente	Conforme		Fabricante
Solubilidade *	Hidrata em água	Conforme		FB6
Staphylococcus *	Ausente	Conforme		Fabricante
Concentração de Goma	> 80,0	84,530	%	Fabricante
Umidade *	< 10,0	9,9	%	Fabricante
Viscosidade após 2h	Min.5500	5,640	CPS	Fabricante



2

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Insumo:	Goma Guar Po	Data de Análise:	12-03-2020
Lote Interno:	20B26-FL02-007398	Lote Fabricante:	V19113874
Data de Fabricação:	08-11-2019	Data de Validade:	07-11-2021
Origem:	India	Procedência:	Brasil
Condições de Armazenamento:	Temperatura Ambiente	Ordem de Fracionamento:	007398

DCB:	10851	DCI:	
CAS:	9000-30-0	Peso Molecular:	
Fórmula Molecular:			
Observações:	Nome científico	Cyamoposis Tetragonolobus	
	Parte Utilizada	Semente	

* Resultados obtidos em análises realizadas no Laboratório de Controle de Qualidade FLORIEN FITOATIVOS LTDA. E os demais foram transcritos conforme certificado de análise do fabricante.

Conclusão: Aprovado (X) Reprovado ()

Karina Maria da Silva

Responsável Técnico
Karina Maria da Silva
CRF-SP Nº 66.627

Lilian C. Faganello

Responsável Técnico Substituto
Lilian Cristina Faganello
CRF-SP Nº 75.642

Fim do Documento