



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

QMC5510 - ESTÁGIO SUPERVISIONADO
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
BACHARELADO EM QUÍMICA

**FILMES FORMADOS POR GOMA GUAR: EFEITO DO
PLASTIFICANTE E AGENTE RETICULANTE NAS
PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E ABSORÇÃO
DE ÁGUA**

RODRIGO SOUZA BANEGAS

Orientador: **Prof. Dr. Valdir Soldi**

FLORIANÓPOLIS, NOVEMBRO DE 2008

"Existem apenas duas maneiras de ver a vida. Uma é pensar que não existem milagres e a outra é que tudo é um milagre."
(Albert Einsten)

AGRADECIMENTOS

Ao grande arquiteto do Universo, Deus, por estar sempre presente em minha vida.

Aos meus pais e irmão, pelo carinho, respeito, confiança e por estarem sempre me apoiando.

Ao professor Valdir Soldi por ter acreditado em mim e me conduzido ao caminho da iniciação científica.

A Marly, pela ajuda com as análises.

À Ledilege e Adriana pela sua amizade e pelo seu tempo dedicado à realização deste trabalho.

Aos colegas do Polimat, em especial a Larissa, Rodrigo, por terem tornado prazeroso nosso ambiente de trabalho.

A todos os professores pelo apoio.

Aos meus verdadeiros amigos da graduação, em especial à Renata Mior, Caroline Motta, Diego Fujita, Misael Ferreira, por todas as lembranças que nunca serão esquecidas.

Ao PIBIC/CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	V
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	VIII
RESUMO.....	1
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	2
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 POLÍMEROS.....	4
3.2 POLÍMEROS NATURAIS.....	4
3.2.1 POLISSÁCARÍDEOS.....	5
3.2.2 GOMA GUAR.....	7
3.3 PLASTIFICANTES.....	7
3.4 AGENTE RETICULANTE.....	8
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	10
4.1 MATERIAIS	10
4.2 PURIFICAÇÃO DA GOMA GUAR.....	10
4.3 OBTENÇÃO DOS FILMES.....	10
4.4 PROCESSO DE RETICULAÇÃO.....	11
4.5 DETERMINAÇÃO DA RAZÃO DE INTUMESCIMENTO.....	11
4.6 ABSORÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA.....	11
4.7 ENSAIO MECÂNICO.....	12
4.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	12
4.9 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	12

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
5.1 PURIFICAÇÃO DA GOMA GUAR.....	13
5.2 PROCESSO DE RETICULAÇÃO.....	13
5.3 RAZÃO DE INTUMESCIMENTO.....	16
5.4 ABSORÇÃO DE VAPOR D'ÁGUA.....	17
5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	18
5.6 ENSAIOS MECÂNICOS.....	20
5.7 ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	21
6. CONCLUSÕES	23
7. BIBLIOGRAFIA	24

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DTG	Derivada da curva termogravimétrica
EDC	Hidrocloreto de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GG	Goma Guar
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MY	Módulo de Young
%E	Porcentagem de Máxima Elongação
RI	Razão de intumescimento
TGA	Análise termogravimétrica
T _{max}	Temperatura de máxima velocidade de degradação
TR	Tensão de Ruptura

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de cadeias poliméricas.....	03
Figura 2. Representação da ligação α -1,4-glicosídica entre subunidades de amilose.....	04
Figura 3. Ligações de hidrogênio existentes na molécula de celulose.....	05
Figura 4. Conformação espacial da amilose	05
Figura 5. Estrutura do monômero da goma guar	06
Figura 6. Estrutura química do sorbitol	07
Figura 7. Estrutura química do EDC	07
Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura para os filmes de GG não purificada (A) e GG purificada (B).....	12
Figura 9. Mecanismo do processo de reticulação da goma guar. Mecanismo do processo de reticulação da goma guar	13
Figura 10. Espectro de UV-VIS de EDC e amostras de filmes reticulados.....	12
Figura 11. FTIR da GG pura e reticulada.....	13
Figura 12. Razão de Intumescimento versus tempo para filmes de GG pura reticulados com 10, 20 e 30% de EDC	14
Figura 13. Absorção de vapor d'água versus tempo para filmes de GG pura reticulados com 10, 20 e 30% de EDC	15

Figura 14. Gráfico de TGA (A) e curvas de derivada da DTG (B) para os filmes de GG, GG com sorbitol e GG reticuladas em atmosfera de nitrogênio.....17

Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura para o os filmes de GG pura, GG com 30% de sorbitol e GG reticulada com 30% de EDC (A, B e C) e filmes purificados de GG pura, GG com 30% de sorbitol e GG reticulada com 30% de EDC (D, E e F).....19

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros termogravimétricos para filme de GG.....16

Tabela 2. Parâmetros mecânicos dos filmes de GG.....18

RESUMO

Foram investigados os efeitos do plastificante e da reticulação de filmes formados a partir do biopolímero goma guar, um polissacarídeo natural extraído da semente da leguminosa *Cyamopsis tetragonolobus*. Os filmes formados apresentaram uma superfície homogênea, lisa e aparentemente sem porosidade. O processo de reticulação dos filmes por hidrocloreto de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) foi eficiente como comprovado pela redução da solubilidade em água e por espectroscopia de infravermelho e ultravioleta-visível. O aumento da porcentagem de EDC no processo de reticulação provocou uma diminuição na razão de intumescimento, na absorção de vapor de água e na estabilidade térmica dos filmes de GG. Os filmes puros apresentaram uma maior rigidez (maiores valores do módulo elasticidade e tensão na ruptura) e foram mais quebradiços quando comparados àqueles com adição de EDC e sorbitol. As características mecânicas, de absorção de água e morfologia, sugerem que estes filmes podem ser utilizados, por exemplo, em embalagens e em processos de recobrimento de alimentos.

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Além da busca sempre crescente por novos materiais tem sido comum a modificação química e estrutural de materiais de origem natural ou sintética com vistas a alterar suas propriedades e, como consequência, ampliar o campo de aplicação dos mesmos. Estas modificações visam ainda substituir materiais, por exemplo, os de origem sintética, que apresentam alto desempenho, por materiais que embora não apresentem o mesmo desempenho, sejam de menor custo e possam reduzir o impacto ambiental. Neste contexto, os polímeros naturais têm atraído a atenção de pesquisadores, por serem materiais relativamente baratos, de fácil aquisição e que podem ter suas estruturas e propriedades alteradas pela adição de aditivos, como plastificantes e pela ação de agentes reticulantes.

A utilização de biopolímeros tem sido extremamente atraente para as indústrias farmacêuticas, principalmente devido à baixa toxicidade desses materiais e a biodegradabilidade. Filmes obtidos a partir de proteínas e polissacarídeos têm sido aplicados, por exemplo, em embalagens e recobrimento de alimentos, em sistemas para liberação controlada de substâncias ativas (fármacos, nutrientes, etc) e em sistemas de adesão e crescimento celular.

O objetivo do trabalho foi avaliar as propriedades de filmes formados por *goma guar* modificados por agentes plastificante e reticulante. Mais especificamente, foram avaliadas as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas visando sua aplicabilidade na adesão e crescimento celular (suporte), embalagens e coberturas para alimentos e processos de liberação de substâncias ativas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Preparação e caracterização de filmes formados a partir de goma guar em diferentes proporções, analisando a influência do sorbitol como plastificante e do EDC (hidrocloro de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida) como agente reticulante. Analisar o processo de reticulação quanto às suas propriedades térmicas, mecânicas e absorção de água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ▽ Preparação dos filmes em diferentes proporções tendo como matéria prima goma guar, bem como em presença de sorbitol como plastificante ou de hidrocloro de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida como agente reticulante.
- ▽ Avaliar o grau de intumescimento dos filmes reticulados em solução aquosa.
- ▽ Analisar as propriedades térmicas dos filmes através de análise termogravimétrica (TGA).
- ▽ Caracterizar os filmes por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- ▽ Avaliar as propriedades mecânicas através de medidas de tensão de ruptura, alongação máxima e módulo de Young (elasticidade).
- ▽ Avaliar a absorção de vapores de água nos filmes em ambiente de umidade relativa controlada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS

Polímeros são substâncias geralmente orgânicas que apresentam elevada massa molecular [1]. Em geral, a palavra polímeros que é derivada do grego (poli – muitos e meros – partes), é usada para designar moléculas que apresentam cadeias longas formadas pela repetição de unidades moleculares (monômeros) unidas por ligações covalentes [2-3]. Estas macromoléculas estão presentes no cotidiano de cada ser vivo, desde simples cadeias como a glicose até cadeias mais complexas como a do DNA e RNA.

Polímeros podem ser classificados como homopolímeros (formados pela mesma unidade de repetição) e copolímeros (com duas ou mais unidades diferentes). São descritas basicamente três formas de organização da estrutura molecular: linear, ramificada ou em rede (formando ligações cruzadas) (Figura1) [4].



Figura 1 – Tipos de cadeias poliméricas

Estas macromoléculas também podem ser classificadas de acordo com a sua origem, em naturais ou sintéticas.

3.2 POLÍMEROS NATURAIS

Os polímeros naturais ou biopolímeros são sintetizados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos e geralmente essa síntese é acompanhada por enzimas que atuam como catalisadores nas reações.

A natureza é repleta de exemplos nas quais a síntese de biopolímeros ocorre. São exemplos: o armazenamento de energia que converte o açúcar em glicose, as fibras poliméricas utilizadas pela aranha para atrair e aprisionar suas presas, os materiais utilizados pelo bicho da seda para construir seu próprio casulo e, ainda alguns crustáceos que possuem o seu exoesqueleto constituído de macromoléculas [5 - 6].

Em geral os biopolímeros são definidos como materiais biocompatíveis, biodegradáveis e não tóxicos, e por este motivo apresentam um alto potencial para aplicações como embalagens plásticas, géis, adesivos, filmes para liberação de fármacos e suporte para adesão celular.

3.2.1 POLISSACARÍDEOS

Polissacarídeos são polímeros naturais que podem ser chamados açúcares encontrados principalmente em animais (crustáceos), raízes, flores ou grãos. São constituídos por monossacarídeos unidos por ligações glicosídicas na forma α ou β (Figura 2).

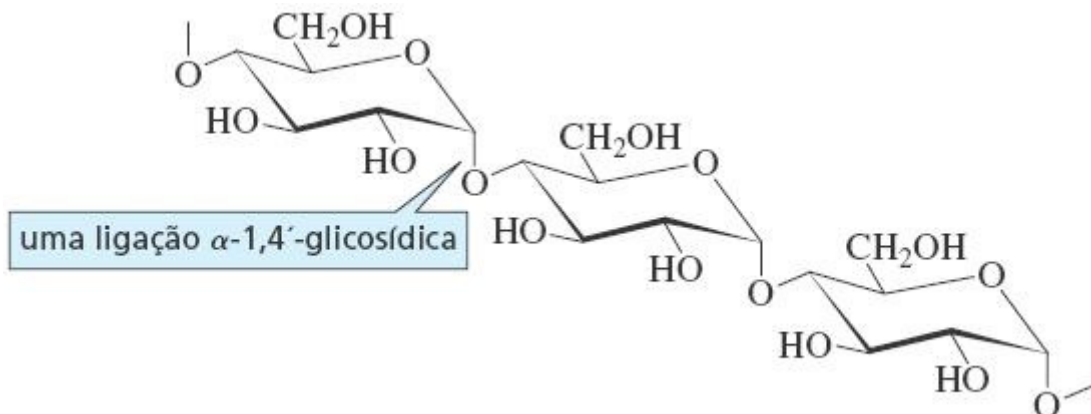


Figura 2 – Representação da ligação α -1,4-glicosídica entre subunidades de amilose.

Assim como as proteínas, os polissacarídeos também podem organizar suas estruturas tipo alfa hélice ou dupla hélice. A espécie da ligação (α ou β) e as forças existentes entre molécula influenciam significativamente as

propriedades físico-químicas do polímero. A celulose apresenta em sua estrutura ligações β -1,4 que promove a formação de ligações de hidrogênio entre seus monômeros, responsável direta pela insolubilidade desta em água (Figura 3).

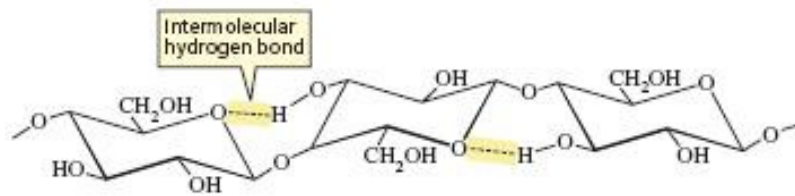


Figura 3 – Ligações de hidrogênio existentes na molécula de celulose

Em outros sistemas como a amilose, a presença de ligações do tipo α , infere a mesma uma estrutura em forma de alfa hélice (Figura 4). Essa organização promove ligações de hidrogênio entre os grupos OH e as moléculas de água, aumentando, em conseqüência, a solubilidade do material em água.

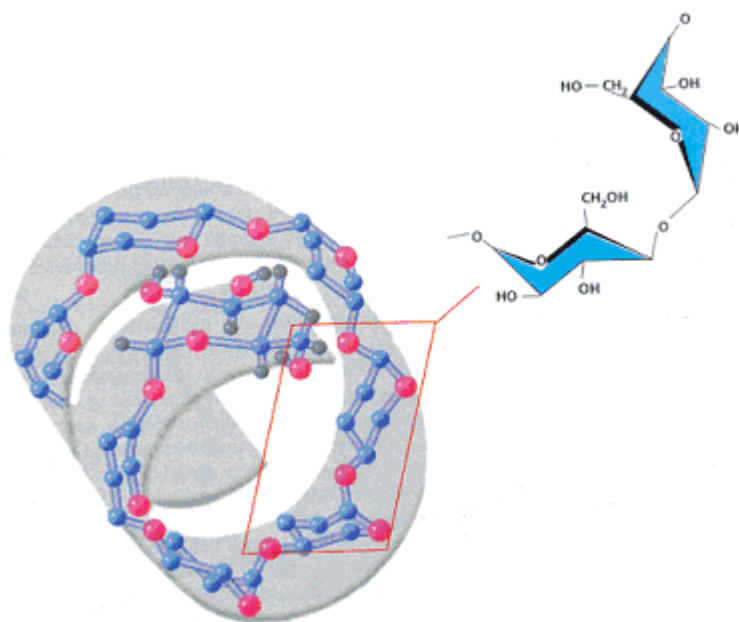


Figura 4 – Conformação espacial da amilose.

3.2.2 GOMA GUAR

A goma guar (GG) (Figura 5) é um polissacarídeo natural extraído da leguminosa *Cyamopsis tetragonolobus*, um arbusto originário da Índia. Sua molécula consiste numa cadeia longa linear de $\beta(1-4)$ manose glicosídica com subunidades de $\alpha(1-6)$ galactopiranosídeos ligados, formando um polissacarídeo altamente ramificado.

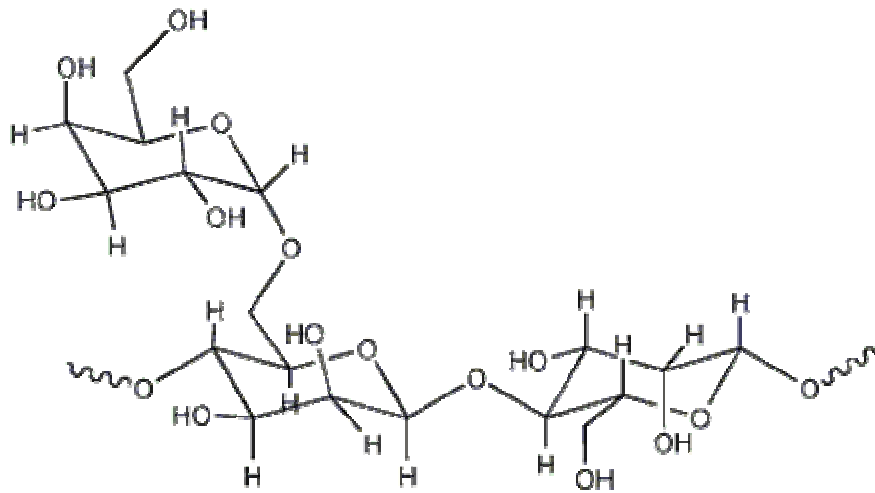


Figura 5 – Estrutura do monômero da goma guar

A característica principal GG é a presença de duas unidades de manose e uma unidade de galactose em sua estrutura. A GG apresenta-se como um polímero interessante para diferentes aplicações devido a possibilidade de formar filmes homogêneos, com boa solubilidade em água, de alta viscosidade, comestíveis e de baixo custo. Tem sido largamente utilizada na indústria alimentícia como agente espessante e na indústria farmacêutica como aglutinante, desintegrante, espessante e estabilizante, principalmente por ser um polímero biodegradável e não produzir resíduos tóxicos [7–11].

3.3 PLASTIFICANTES

Plastificantes geralmente são moléculas de baixa massa molar. São compostos adicionados em filmes poliméricos cuja intenção é melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade. Estas moléculas interagem com as cadeias poliméricas através de forças intra e intermoleculares (ligações de hidrogênio), diminuem a rigidez do filme e reduzem a viscosidade do sistema. Mesmo alterando as propriedades físico – químicas dos polímeros, os plastificantes não alteram a estrutura do material, no entanto eles possibilitam o aumento do volume livre das cadeias poliméricas, e em conseqüência, a mobilidade de macromoléculas [12-14].

O sorbitol (Figura 6), utilizado neste estudo, é um poliálcool extraído de frutas como ameixa e maçã. É um composto de baixa massa molar, muito utilizado como plastificante. A presença de seis grupos hidroxilas possibilita a interação através de ligações de hidrogênio com a goma guar [15].

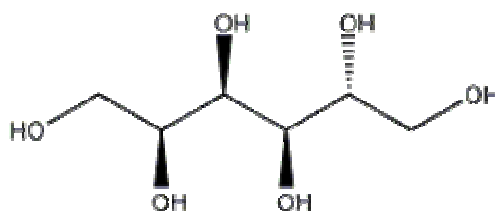


Figura 6 – Estrutura química do sorbitol.

3.4 AGENTE RETICULANTE

O uso de polímeros naturais para obtenção de filmes pode apresentar como desvantagem, a alta solubilidade em água. A hidrossolubilidade dos biopolímeros aumenta a velocidade de degradação, podendo limitar a aplicação do material. Uma das maneiras de contornar este problema é realizar ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, tornando o polímero insolúvel em meio aquoso. Estas ligações podem ser obtidas através do processo de

reticulação, alterando assim propriedades como estabilidade térmica, mecânica e a solubilidade do material em água

O EDC (Figura 7) (1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida) é muito utilizado como agente reticulante em filmes obtidos a partir de proteínas e polissacarídeos. Um dos subprodutos da reticulação com o EDC é a formação de um derivado de uréia solúvel em água, que pode ser facilmente removido por lavagem. Apresenta a vantagem de não ser tóxico, quando comparado a reticulantes como formaldeído e glutaraldeído [16].

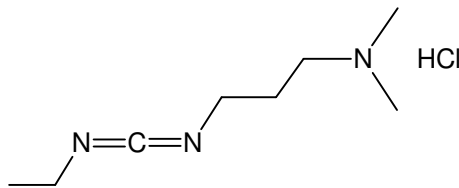


Figura 7 – Estrutura química do EDC

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - Materiais

Goma Guar e EDC (Hidrocloreto de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida) foram adquiridos juntos a Sigma-Aldrich, enquanto o Sorbitol, etanol, e a acetona foram adquiridos da Nuclear.

4.2 – Purificação da Goma Guar

A goma foi purificada (3 g) através do método descrito por Feitosa *et al.* [17] com pequenas modificações. Primeiramente a goma foi fervida por 10 minutos numa solução aquosa de etanol 80% (v/v). Após foi filtrado em funil de buchner, o resíduo foi lavado com etanol, acetona e etér. Deixou-se o resíduo (goma) em agitação por 1 hora para hidratação completa em 300 mL de água, sendo após centrifugada em 2000 RPM por 15 minutos. Separou-se a fase sólida da líquida, descartou-se a fase sólida e a fase líquida foi precipitada em acetona e o sólido formado foi re-dissolvido em água com agitação por 24 horas, e finalmente, centrifugada em 6000 RPM por 1,5 horas. Novamente O separou-se a fase sólida da líquida, descartou-se a fase sólida e a fase líquida foi precipitada em etanol e o sólido formado foi lavado com acetona e seco em ar quente.

4.3 - Obtenção dos filmes

Os filmes foram preparados em água destilada e deionizada a 1% (m/v) na temperatura ambiente. A solução foi agitada por aproximadamente 24 horas e após este tempo foi espalhada em placa de teflon e o solvente evaporado em capela de exaustão por aproximadamente 3 dias em condições ambiente. Os filmes obtidos foram cuidadosamente retirados das placas e armazenados em dessecadores com sílica para posterior utilização.

A preparação de filmes com plastificante consistiu na adição de 10%, 20%, 30% de sorbitol (m/m) juntamente com as quantidades de polímeros puros em água destilada e deionizada. Para obtenção dos filmes com plastificante seguiu-se o mesmo procedimento descrito acima.

4.4 - Processo de reticulação

Para obtenção de filmes reticulados com hidrocloreto de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida, primeiramente foram preparadas soluções aquosas com GG pura e com e sem adição de plastificante. Após o período de agitação adicionaram-se quantidades pré-estabelecidas de reticulante (m/m). Após a adição de EDC as soluções foram deixadas em agitação por aproximadamente 5 minutos e espalhadas em placas de teflon, para a obtenção dos filmes.

4.5 - Determinação da razão de intumescimento

Para a determinação do índice de intumescimento foram recortados amostras reticuladas nas dimensões de 3 cm x 3 cm, e estas foram secas por aproximadamente 24 horas em estufa a vácuo com temperatura de 60°C. Após pesagem os filmes foram e imersos em 50 mL de água destilada e deionizada e em tempos pré-determinados a massa foi novamente obtida. A pesagem de filmes intumescidos foi realizada após uma leve secagem em papel toalha para absorção do excesso de água. O procedimento foi realizado em triplicata. A razão de intumescimento foi calculada através da Equação 1, onde W_t é a massa no tempo e W_0 é a massa inicial.

$$RI = \frac{W_t}{W_0} \quad (1)$$

4.6 - Absorção de vapor de água

Para a análise de absorção de vapor de água, utilizou-se um dessecador com uma solução de Na_2SO_4 para garantir uma atmosfera com umidade relativa de 98 ± 2 %. Os filmes foram recortados nas dimensões de 2 cm x 2 cm, foram secos por aproximadamente 24 horas em estufa a vácuo. Após pesagem, as amostras foram colocadas num suporte no interior do dessecador. A pesagem dos filmes foi feita após um período de tempo pré-determinado. O procedimento foi realizado em

triplicata e a razão de intumescimento (%) foi calculada via Equação 2, onde W_t é a massa no tempo e W_0 é a massa inicial.

$$\%Absorção = \frac{(W_t - W_0)}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

4.7 - Ensaios mecânicos

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas por teste de tração usando uma máquina de Ensaio Universal (EMIC-DL-2000). Parâmetros como tensão de ruptura (TS), alongação máxima (%E) e módulo de Young (MY) (região elástica das curvas de tensão *versus* deformação) dos filmes foram determinados. As amostras foram mantidas por 15 dias em ambiente com temperatura e umidade relativa controlada (47 ± 5 % e 20 ± 2 °C) antes dos ensaios. Os filmes foram recortados nas dimensões de 2 cm x 6 cm e foram utilizadas aproximadamente 12 amostras para cada composição.

4.8 - Análise termogravimétrica.

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a decomposição das amostras. Utilizou-se em torno de 2 – 6 mg de cada amostra e as medidas foram conduzidas até 600 °C em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C / min, num equipamento Shimadzu (TGA 50).

4.9 - Análise de microscopia eletrônica de varredura.

A análise de microscopia dos filmes foi obtida através de um microscópio XL 50 (Phillips), equipado com um filamento de tungstênio como fonte de elétrons. As amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro antes da análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Purificação da Goma Guar

Os filmes purificados apresentaram uma mudança visual significativa. Antes da purificação os filmes possuíam uma coloração levemente amarelada sendo opacos e apresentando na superfície grânulos provenientes de materiais insolúveis em água. Os filmes preparados após a purificação apresentaram-se translúcidos não possuindo uma superfície áspera como anteriormente. Análises de infravermelho da GG antes e depois da purificação (espectros não incluídos) mostram a ausência de interferência nas bandas do espectro da GG purificada, estas interferências estão associadas a impurezas sólidas (restos de cascas da goma) encontradas no material, confirmando a eliminação de impurezas no material. Além da análise visual e de FTIR foram obtidas micrografias de MEV da GG antes e após a purificação (Figura 8). Conforme observado na Figura 8, o filme de GG não purificada mostra uma característica heterogênea na formação, uma superfície com rugosidades e com aparência típica de um material quebradiço. Na amostra purificada o filme apresenta uma superfície lisa, homogênea e aparentemente sem porosidade.

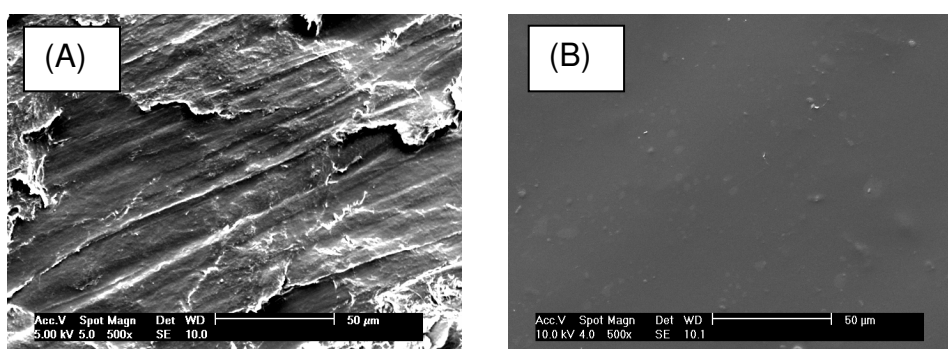


Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura para os filmes de GG não purificada (A) e GG purificada (B).

5.2 Processo de reticulação

O processo de reticulação mostrou-se eficiente, uma vez que os filmes inicialmente solúveis em água tornaram-se praticamente insolúveis após o processo

de reticulação. Estudos realizados por Nakajima *et al.* [8] sugerem que na presença de ácido carboxílico o EDC é hidrolisado originando um derivado de uréia como subproduto. Aparentemente o EDC (carbodiimida) é hidrolisado pelos grupos hidroxilas mais externos da GG, os quais são os mais reativos ocorrendo, portanto o processo de reticulação e a formação de um derivado de uréia como um subproduto, um possível mecanismo proposto está representado na Figura 9.

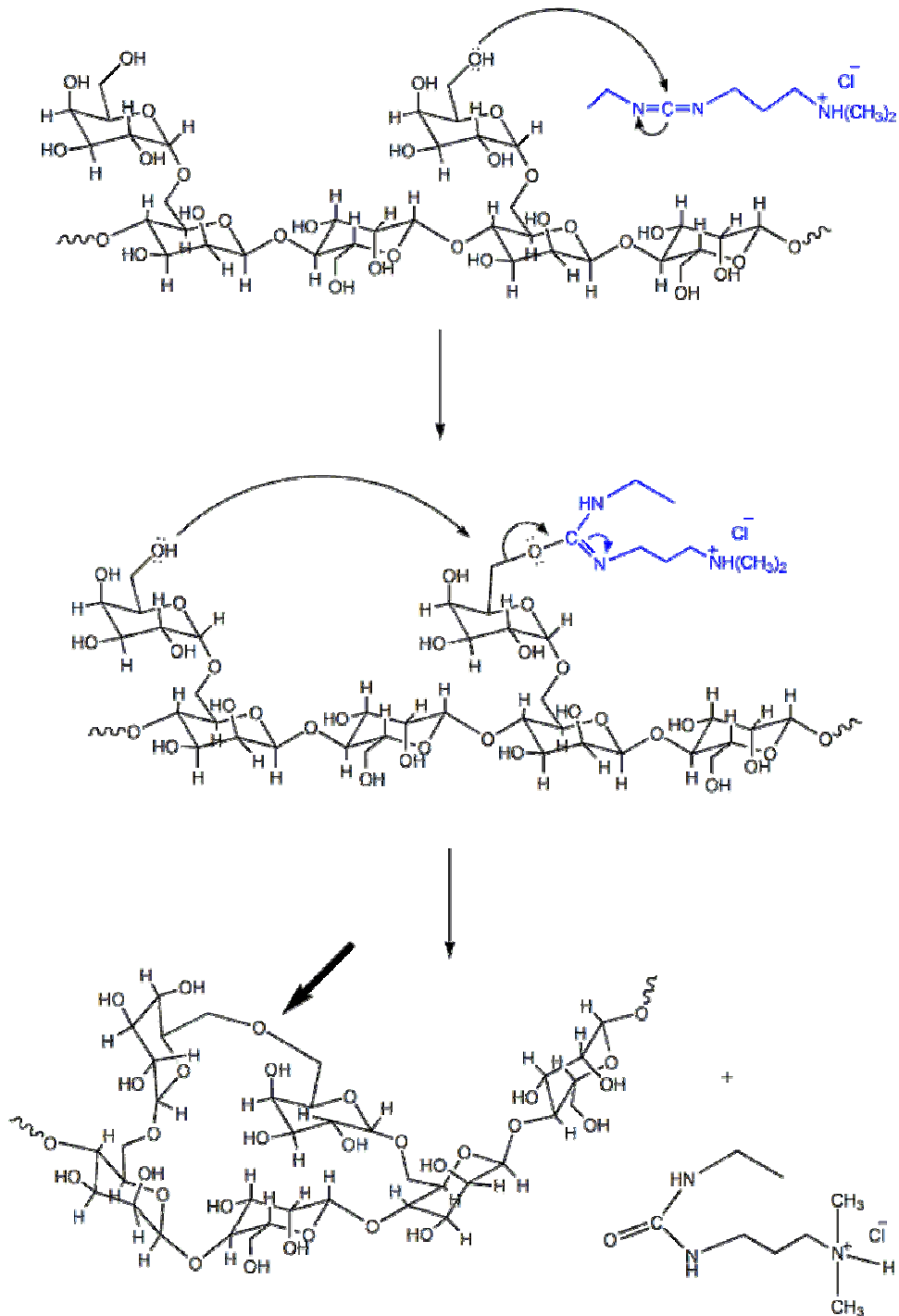


Figura 9 - Mecanismo do processo de reticulação da goma guar.

O mecanismo de reticulação está associado a diminuição de grupos hidroxilas da GG, aumentando o número de ligações éter. Este processo é responsável pela diminuição da afinidade da GG com a água, diminuindo sensivelmente a sua solubilidade. A forma mais simples e rápida de remover o subproduto formado na reação de reticulação é por processo de lavagem com água.

O mecanismo de reticulação e a formação do derivado de uréia como subproduto foram confirmados pelo espectro de UV-VIS (Figura 10). Considerando que uma solução aquosa de EDC apresenta uma banda de absorção em 213 nm, uma possível evidência de que a formação do derivado de uréia e a reação de reticulação ocorreram foi que existe uma absorção em 260 – 280 nm [9], uma absorção próxima e característica de uréias.

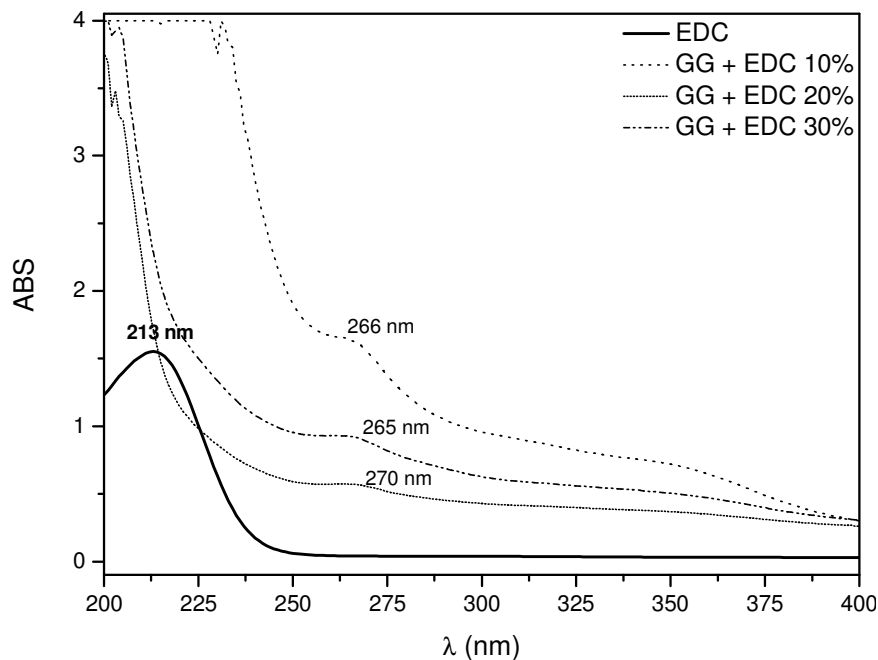


Figura 10 – Espectro de UV-VIS de EDC e amostras de filmes reticulados

O processo de reticulação também pode ser confirmado através do espectro de infra-vermelho (Figura 11). Após a reticulação ocorre o aparecimento de uma banda de baixa intensidade próximo a 2000 cm^{-1} , sugerindo a presença de carbodiimida e a baixa intensidade está associada a uma pequena concentração de EDC restante. O pico em 1700 cm^{-1} está associado ao estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$ presente em amidas. As bandas entre 1500 e 1600 cm^{-1} são características de amidas secundárias e estão associadas ao subproduto formado (derivado de uréia) [18].

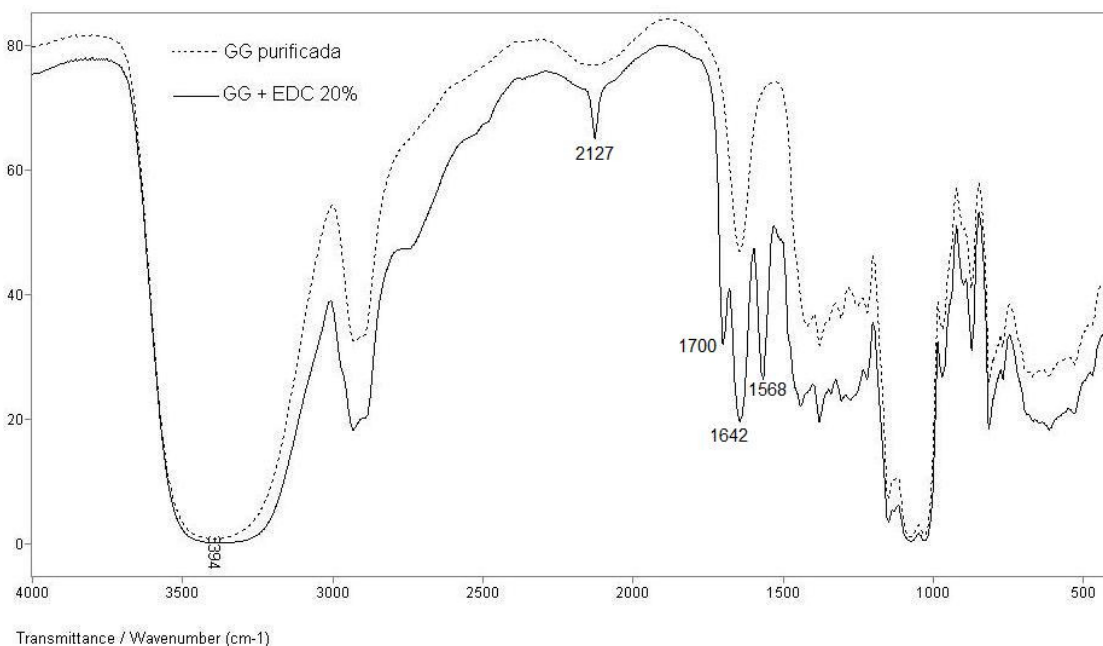


Figura 11 – FTIR da GG pura e reticulada.

5.3 Razão de intumescimento

Em geral a formação de ligações cruzadas dificulta a penetração de moléculas do solvente (neste caso a água) nas cadeias poliméricas. Aumentando a intensidade de ligações cruzadas a absorção de água tende a ser menor [19].

Considerando que os filmes não reticulados são totalmente solúveis em água, foram realizados estudos de intumescimento somente nos filmes reticulados. A análise mostrou-se eficiente sendo possível calcular a razão de intumescimento (RI) dos filmes através da Equação 1. A Figura 12 mostra a RI dos filmes reticulados em função do tempo para diferentes concentrações de EDC.

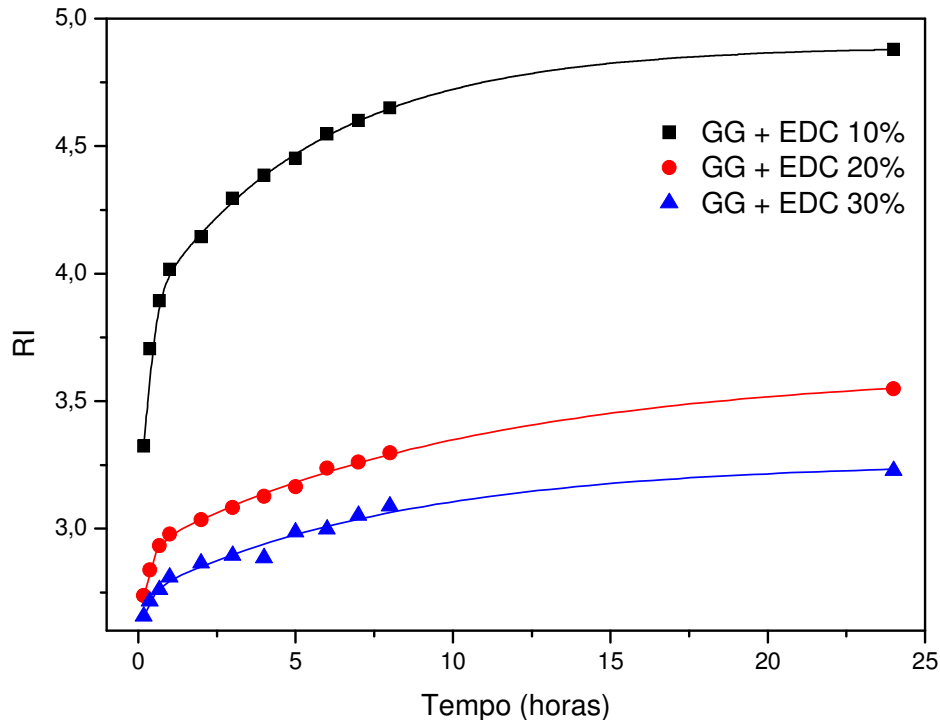


Figura 12 – Razão de Intumescimento versus tempo para filmes de GG pura reticulados com 10, 20 e 30% de EDC.

A RI diminui com o aumento da porcentagem de EDC, ou seja, diminui com a densidade da reticulação. Conforme a Figura 11, a RI diminui em aproximadamente 1,5 vezes quando a quantidade de EDC utilizado na reticulação passa de 10% para 30% (aumento da reticulação). Esta diferença está associada ao maior caráter hidrofílico do filme de GG / 10% EDC já que provavelmente no processo de reticulação houve uma menor formação dos grupos éter ou seja uma maior quantidade de hidroxilas livres, as quais através de ligações de hidrogênio interagem fortemente com a molécula de água. Já nos filmes com maior porcentagem de EDC ocorre uma maior reticulação e poucos são os grupamentos hidroxila livres, diminuindo portanto a hidrofiliabilidade e como consequência, o intumescimento.

5.4 Absorção de vapor d'água.

A Figura 13 apresenta o gráfico de absorção de vapor de água para os filmes com adição de EDC em diferentes concentrações, em sistema com umidade relativa de $98,0 \pm 2,0$ %. A absorção estabilizou em 48 horas e a porcentagem de absorção de vapor de água foi calculada utilizando a equação 2.

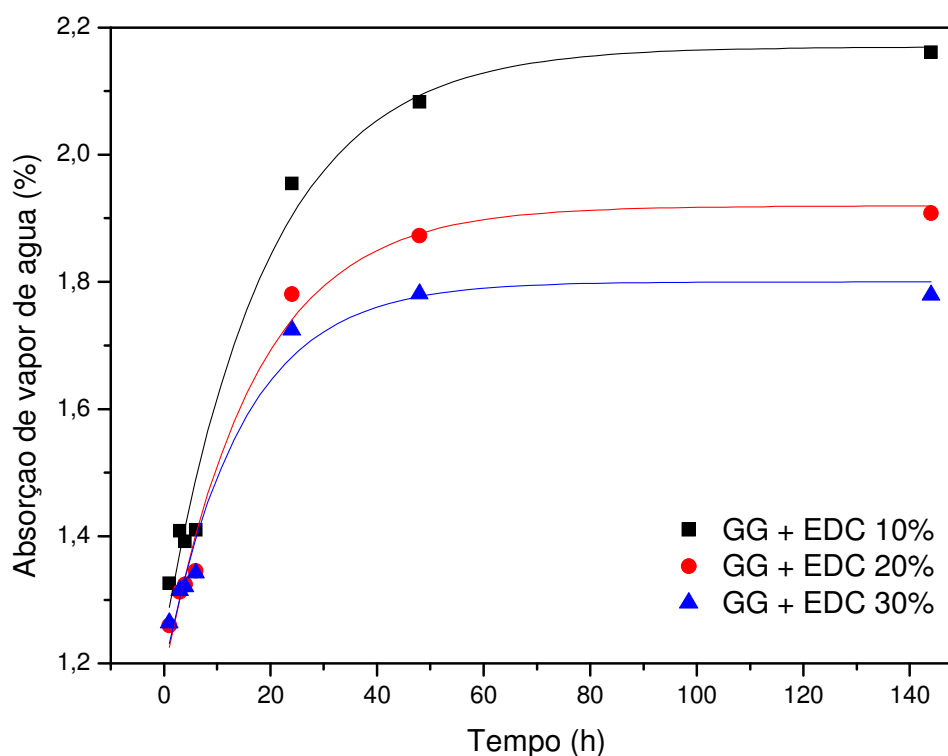


Figura 13 – Absorção de vapor d’água versus tempo para filmes de GG reticulados com 10, 20 e 30% de EDC.

Os resultados de absorção de vapor de água obtidos concordam com os dados de intumescimento previamente discutidos. O filme de goma guar com 30% de EDC apresentou a menor absorção de vapor d’água, enquanto o filme que possui 10% de EDC absorveu uma maior quantidade de vapor d’água. A porcentagem de absorção no equilíbrio variou aproximadamente 1,75% (30% EDC) a 2,15% (10% EDC). A baixa absorção observada pode estar associada a fatores como a reticulação e a conseqüente diminuição da característica hidrofílica dos sistemas reticulados.

5.5 Análise termogravimétrica.

As análises termogravimétricas mostraram dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio está associado com a perda de água presente na estrutura da molécula e o segundo estágio com a degradação das cadeias poliméricas (Figura 14). Conforme observado na Figura 14 e Tabela 1, a estabilidade térmica é

influenciada pela presença de sorbitol e EDC. De acordo com os resultados, o primeiro estágio (perda de massa de água) ocorre na faixa de temperatura 30 – 100 °C, com perdas de massa entre 3 a 9%. Por outro lado a degradação da GG (estágio 2) corresponde a uma perda de massa na faixa de 55 – 75%.

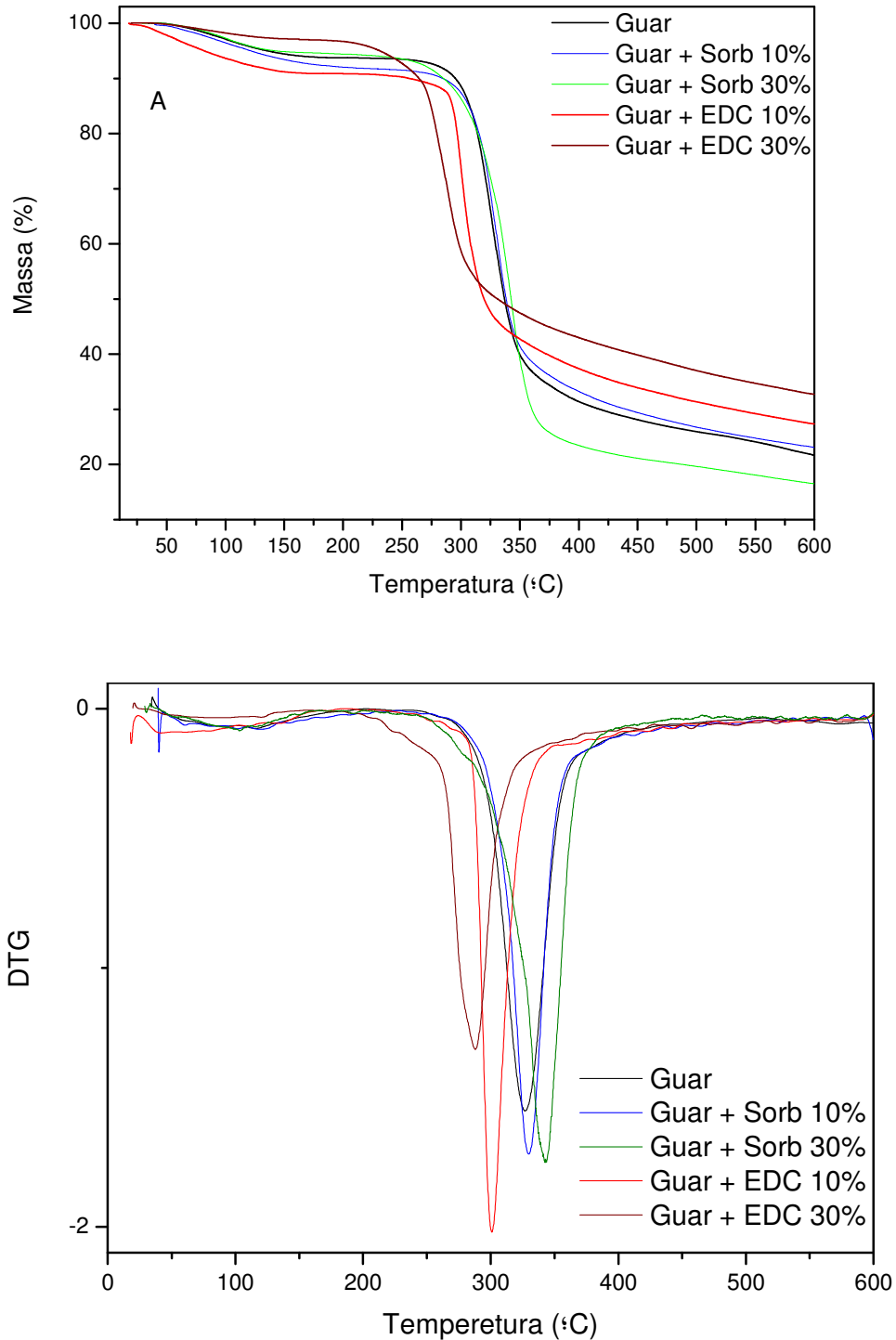


Figura 14 - Curvas de TGA (A) e DTG (B) para os filmes de GG, GG com sorbitol e GG reticulados com EDC em atmosfera de nitrogênio.

Tabela 1. Parâmetros termogravimétricos para filme de goma guar.

Goma Guar		Estágio 1		Estágio 2		Residual Massa (%)
		T ₁	P ₁	T ₂	P ₂	
	0	98,3	6,3	327,2	68,3	25,4
Sorbitol (%)	10	99,2	7,9	330,0	68,5	23,6
	20	83,5	8,2	330,3	72,6	19,2
	30	97,7	5,5	342,2	73,8	20,7
EDC (%)	10	32,7	3,0	298,7	58,6	38,4
	20	56,5	3,8	294,6	58,0	38,2
	30	46,0	6,8	284,0	55,3	37,9

Considerando a degradação da GG o filme que se mostrou mais estável termicamente foi aquele com adição de 30% sorbitol em sua estrutura, no qual a T_{máx} de degradação foi de 342,2 °C. A adição do plastificante promoveu a formação de ligações de hidrogênio na sua estrutura interna, garantindo um aumento de estabilidade térmica, observando-se no entanto uma menor porcentagem de resíduos a 600 °C.

Com a reticulação, duas situações devem ser consideradas: i) a T_{max} diminui com o aumento da % de EDC, e ii) o resíduo a 600 °C é significativamente maior que com a presença de sorbitol. No primeiro caso, a menor T_{max} sugere uma menor estabilidade após a reticulação, comparativamente ao sistema GG/Sorbitol. Por outro lado, efetivamente uma menor quantidade de material degrada nesta mesma T_{max} (faixa 280 - 300 °C). Aparentemente, com a reticulação a estrutura da GG foi alterada, observando-se uma maior quantidade de resíduos a 600 °C.

5.6 Ensaios mecânicos.

As propriedades mecânicas dos filmes obtidos foram avaliadas através de medidas de tensão de ruptura (TR), alongação máxima (%E) e módulo de Young (MY). Estes parâmetros podem ser usados para descrever como as propriedades mecânicas dos filmes se correlacionam com as suas estruturas. A Tabela 2 resume os resultados para TR, % E e MY para os filmes estudados.

Tabela 2. Parâmetros mecânicos dos filmes de GG.

Goma Guar		Tensão de Ruptura (MPa)	Elongação Máxima (%)	Módulo de Young (MPa)
Sorbitol (%)	0	33,7 ± 1,5	1,7 ± 0,2	3232,3 ± 588,0
	10	25,2 ± 4,1	4,3 ± 0,5	1569,9 ± 205,2
	30	24,6 ± 0,5	5,6 ± 2,1	1105,3 ± 217,5
EDC (%)	10	43,8 ± 6,2	2,0 ± 0,6	2968,7 ± 652,5
	20	36,5 ± 3,6	2,7 ± 1,4	2135,4 ± 196,7
	30	16,0 ± 1,2	2,9 ± 1,2	1062,3 ± 238,5

O filme de GG pura apresenta TR próximo de 33,00 MPa. Para os filmes reticulados a TR diminui conforme aumenta a % de EDC. Com a presença de maiores quantidades de agente reticulante a disponibilidade de grupos OH diminui e desta maneira as interações (ligações de hidrogênio) intra-moleculares são menores. Filmes com adição de sorbitol apresentaram uma diminuição dos valores de TR e este fato pode ser explicado pelo aumento caráter hidrofílico, diminuindo a tensão de ruptura e aumentando a porcentagem de alongação nos filmes.

Quanto à porcentagem de alongação máxima até a ruptura, observa-se que o filme de GG com 30% de sorbitol apresenta maior alongação que os demais sistemas. Filmes reticulados apresentaram uma pequena tendência em aumentar a alongação conforme aumenta a concentração de agente reticulante.

O módulo de Young é um parâmetro que caracteriza a rigidez do filme. O MY atinge o seu valor máximo para filmes puros, sem aditivos. Nos filmes com plastificante e reticulante, o MY diminui conforme a alongação máxima aumenta. Este resultado já é esperado, pois filmes que possuem maior alongação são mais maleáveis e flexíveis.

5.7 Análise morfológica

Na Figura 15 são mostrados as micrografias dos filmes de GG pura, GG com 30% de sorbitol e GG reticulada com 30% de EDC. As micrografias dos filmes com 10 e 20% de aditivo não foram mostradas por serem similares.

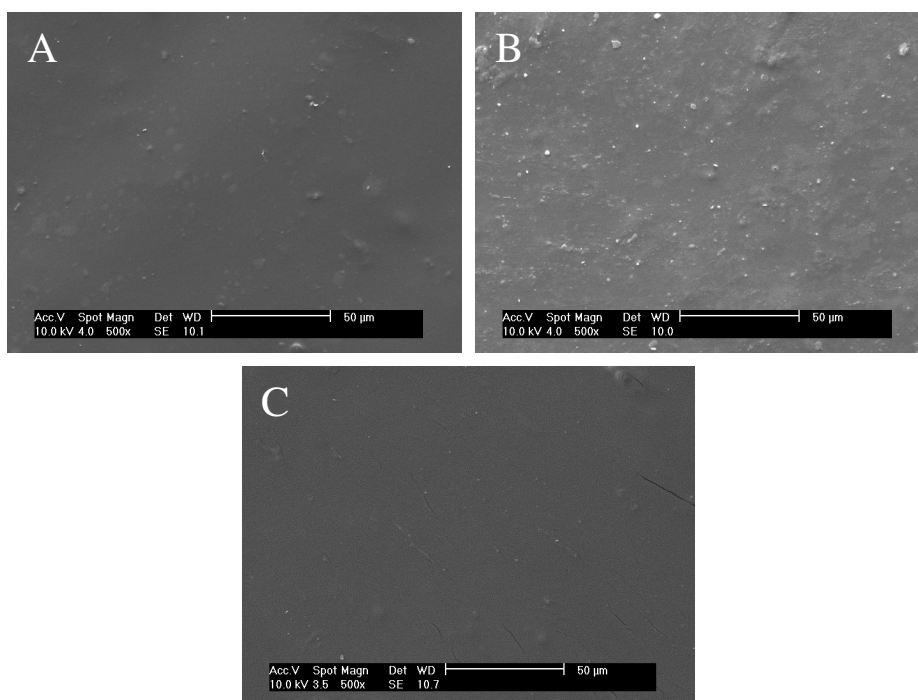


Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura para os filmes de GG: (A) pura, (B) com 30% de sorbitol e (C) reticulada com 30% de EDC.

É possível perceber que após o processo de purificação os filmes mostraram-se mais uniformes, densos e praticamente sem porosidade. Por outro lado, diferentemente dos filmes GG pura e GG reticulada, o filme de GG com plastificante apresenta uma morfologia com maior relevo e com a presença de domínios dos dois componentes. Esta característica deve estar associada a miscibilidade parcial da GG e sorbitol.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparados e caracterizados filmes obtidos a partir da goma guar com sorbitol como plastificante e EDC como agente reticulante. O efeito devido a presença de aditivos nas propriedades térmicas, mecânicas e absorção de água, foi avaliado.

Os resultados obtidos sugerem viabilidade na obtenção de filmes homogêneos e sem porosidade a partir da goma guar purificada.

O processo de reticulação do polímero foi eficiente tornando o filme praticamente insolúvel em meio aquoso.

O aumento da porcentagem de EDC no processo de reticulação provocou uma diminuição na razão de intumescimento, absorção de vapor de água e na estabilidade térmica dos filmes de GG.

Os filmes puros apresentaram uma maior rigidez (maiores valores do módulo elasticidade e tensão na ruptura) e foram mais quebradiços quando comparados àqueles com adição de EDC e sorbitol.

As características mecânicas, de absorção de água e morfologia, sugerem que estes filmes podem ser utilizados, por exemplo, em embalagens e em processos de recobrimento de alimentos.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] SHENOY, A. V. **Rheology of Filled Polymer Systems**. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [2] CANEVAROLO, Jr. S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2002.
- [3] ATKINS, P.; LORETTA, J. **Princípios de Química**. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- [4] DERMAQUETE, N. **Introdução a ciência dos materiais**.
- [5] BRAUN, D.; CHERDRON, H.; REHAHN, M.; RITTER, H.; VOIT, B. **Polymer Synthesis: Theory and Practice**. Berlin: Springer – 4^o edição, 2005.
- [6] COURTEUR, P. ; BURRESON, J., **Os botões de napoleão**. Zahar: Rio de Janeiro – 2006.
- [7] FREITAS, A. B. R.; CAVALCANTI, O. A Goma Guar como Excipiente em Matrizes Hidrofílicas: Avaliação do Índice de Hidratação. **Acta Farm. Bonaerense**. 2004; 23 (3): 334-338.
- [8] – GAMAL-ELDEEN, A.; AMER H.; HELMY, W. Cancer chemopreventive and anti-inflammatory activities of chemically modified guar gum. **Chemico-Biological Interactions**. 2006; 161: 229–240
- [9] – GLIKO-KABIR, I.; PENHASI, A.; RUBINSTEIN, A. Characterization of crosslinked guar by thermal analysis. **Carbohydrate Research**. 1999; 316: 6–13
- [10] – GLIKO-KABIR, I.; PENHASI, A.; RUBINSTEIN, A. Phosphated crosslinked guar for colon-specific drug delivery I. Preparation and physicochemical characterization. **Journal of Controlled Release**. 2000; 63: 121–127

[11] – BURRUANO, B.; SCHAARE, R.; MALAMUD, D. Synthetic cervical mucus formulation. **Contraception**. 2002; 66: 137–140.

[12] – OLIVAS, G. I.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Alginate–calcium films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity. **LWT - Food Science and Technology**. 2007.

[13] – FAYAD, S. J. **Efeitos de plastificante e reticulante nas propriedades de filmes formados por caseína e gelatina**. UFSC; 2007

[14] – SOTHORNVIT R., KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films. **Journal of Food Engineering** 2001; 50: 149-155.

[15] – LIMA A. M. F., ANDREANI L., BORSALI R., SOLDI V. Influencia do agente plastificante e do processo de reticulação sobre a morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas dos filmes de alginato de sodio. **Química Nova**. 2007; 30: 832 – 837.

[16] – TOMIHATA, K. Cross-linking and biodegradation of native and denatured collagen. **Polymers of Biological and Biomedical Significance**. 1993; 24: 275-286.

[17] – CUNHA, P. L. R., PAULA, R. C. M., FEITOSA, J. P. A. Purification of guar gum for biological applications. **International Journal of Biological Macromolecules**. 2007; 41: 324 – 331.

[18] RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in polymer science**. 2006; 31: 603-632.

[19] LUCAS, E. F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros- Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**, 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2001.