



INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO ÁCIDO CÍTRICO SOBRE AS PROPRIEDADES DE HIDROFILICIDADE E ABSORÇÃO DE ÁGUA DE BLENDA DE HEMICELULOSE/POLIÁCIDO LÁCTICO (PLA)

Michaella S. B. Fialho ^{1*}, Bruno R. Ribeiro ² e Sandra M. Luz ¹

1 – Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília. Campus Universitário Darcy Ribeiro, CEP 70910-900, Brasília-DF.

2 - Engenharia Aeroespacial, Universidade de Brasília, Brasília, DF.

**michaella.socorro@gmail.com*

RESUMO

A hemicelulose tem se destacado como polímero promissor e biodegradável. No entanto, por não amolecer com a temperatura seu processamento ainda é um grande desafio. Logo, a obtenção de blendas pode ser uma alternativa que pode mitigar essa limitação. Assim, neste trabalho foram preparadas blendas de hemicelulose e PLA estudando o efeito da concentração de ácido cítrico (AC) como agente compatibilizante. Inicialmente, a hemicelulose foi extraída da fibra de juta com solução de KOH. Para a preparação das blendas, a hemicelulose foi solubilizada nas concentrações de 5, 10 e 20% (m/m) em água destilada, e adicionados entre 15 e 30% de AC. Em seguida, o PLA foi solubilizado em clorofórmio e as soluções poliméricas moldadas na forma de filmes pelo método de moldagem com solvente. Os filmes foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), ângulo de contato e testes de absorção de água. Os resultados mostraram que a adição de 15 e 30% de AC influenciaram na morfologia das blendas, obtendo-se filmes parcialmente miscíveis. Os espectros de FTIR indicaram possíveis reações de esterificação entre os grupos hidroxila da hemicelulose e os grupos carboxila do AC. Notou-se que o aumento da concentração de hemicelulose nas blendas tornou os filmes mais hidrofílicos. Apesar disso, as blendas apresentaram menores taxas de absorção de água em razão da hidrofobicidade do PLA, e observou-se uma tendência na taxa de absorção para as blendas com a adição de 30% AC.

Palavras-chave: *blendas poliméricas; hemicelulose; poliácido láctico; moldagem por solvente.*

INTRODUÇÃO

A indústria de embalagens tem desenvolvido novos materiais que sejam de fontes renováveis e que possuam curto período de degradação, destacando-se a hemicelulose. Uma das principais vantagens de processamento da hemicelulose é sua capacidade de formar filmes flexíveis, tornando-a interessante como material ecologicamente correto em várias aplicações⁽¹⁾. No entanto, algumas características como baixas propriedades mecânicas e sensibilidade à umidade podem limitar sua ampla empregabilidade⁽¹⁾. Diante deste problema, a literatura abre

possibilidades para a combinação da hemicelulose com outros polímeros, obtendo-se blendas poliméricas com combinação de propriedades e fácil processamento⁽²⁾. O poliácido láctico (PLA) é um biopolímero comercial vantajoso para compor as blendas com hemicelulose por apresentar boa transparência e processabilidade⁽³⁾. No entanto, devido ao caráter hidrofílico da hemicelulose e a parcela hidrofóbica do PLA, uma incompatibilidade entre os polímeros é esperada. Desse modo, torna-se necessária a incorporação de plastificantes e/ou compatibilizantes para facilitar a compatibilização. O ácido cítrico como agente compatibilizante, apresenta vantagens como atoxicidade e baixo custo comercial, além disso, é bastante utilizado como agente reticulante para os polímeros naturais, além de contribuir para a melhora das propriedades mecânicas e resistência à água, por exemplo⁽⁴⁾. Portanto, o objetivo principal deste trabalho é estudar o efeito da adição de ácido cítrico como agente compatibilizante sobre as propriedades de hidrofílicas, química, morfológica e absorção de água de blendas de hemicelulose/PLA.

MATERIAIS E MÉTODOS

A fibra de juta (*Corchorus capsularis*) foi fornecida pela *Sisalsul Indústria e Comércio LTDA, Brasil*. Os pellets de poliácido láctico (PLA), semicristalino, foi fornecido pela *NatureWorks*.

Extração da hemicelulose

A extração de hemicelulose seguiu a metodologia utilizada por Kataoka et al.,⁽⁵⁾ onde 100 g de fibras de juta cortadas foram adicionadas a uma solução de KOH 10% (m/v) com agitação mecânica de 50 rpm e orbital de 250 rpm por 3 h. Em seguida, as fibras foram filtradas e o licor obtido teve seu pH ajustado para 4,8 com ácido acético. Após 24 h, este licor foi centrifugado a 4000 rpm por 5 min. Então, adicionou-se ao licor uma solução de ácido acético glacial e etanol 1:10 (v/v) para precipitar a hemicelulose. A solução resultante foi filtrada e a porção de hemicelulose separada.

Obtenção das blendas

O PLA foi solubilizado na concentração de 10% (m/v) com clorofórmio, e a hemicelulose em água destilada na proporção de 33% (m/v) sob agitação magnética constante por aproximadamente 2 h, e moldadas em uma placa de vidro de 15 x 15 cm. Os filmes das blendas foram produzidos nas concentrações de 5, 10 e 20 % (m/m) de hemicelulose. Os polímeros foram dissolvidos conforme descrito anteriormente, e a hemicelulose foi dissolvida juntamente com o AC na concentração entre 15 e 30% (proporção em massa em relação a massa total de polímero). Em seguida as soluções de cada polímero foram misturadas com 1,5 mL de glicerol, e agitadas magneticamente por 2 h. As soluções foram então vertidas em placa de vidro, com os filmes sendo desmoldados após secagem por 24 h em temperatura ambiente. As blendas foram identificadas da seguinte forma: o primeiro número refere-se à proporção de hemicelulose (abreviação: HEMI) utilizada, e o número seguinte a porcentagem de AC.

Caracterização das blendas

Os espectros FTIR foram coletados em um espectrômetro *Nicolet iS10* da *Thermo Scientific* na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} com 64 varreduras. As amostras foram analisadas por transmissão em pastilhas de KBr contendo 1% em massa de amostra. Para a análise morfológica, as amostras foram recobertas com ouro e utilizou-se o MEV da marca *JEOL, modelo JSM-7001F*. A análise de DSC foi realizada em um analisador térmico *SDT Q600 TA Instruments*. Amostras de aproximadamente 10 mg foram colocadas em um cadinho de alumina sob uma atmosfera de N_2 com fluxo de 50 mL/min a uma temperatura de 25 a 500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O grau de cristalinidade ($\%X_c$) foi calculado conforme a Equação A, onde o valor

de $\Delta H_{f100\%}$ é a entalpia de fusão teórica para o polímero 100% cristalino (93,1 J/g), e o valor de ΔH_f é a entalpia de fusão das blendas e m é a fração em massa de PLA nas blendas.

$$\%X_c = (\Delta H_f / \Delta H_{f100\%} \times m) \times 100 \quad \text{Equação (A)}$$

A determinação do ângulo de contato foi realizada pelo método de gotejamento, no qual três gotas de água destilada foram depositadas em diferentes áreas da superfície dos filmes. Foi utilizado um aparelho goniômetro e o software “*angle calculator*” 1.0. Para o ensaio de absorção de água, aplicou-se o método de imersão durante 24 h, conforme descrito pela norma ASTM D570-98. Amostras retangulares de 76,2 x 25,4 mm foram colocadas em estufa a 50 °C por 24 h, e depois disso foram pesadas em uma balança analítica (massa seca). Em sequência, as amostras foram imersas em água destilada por 24 h, sendo posteriormente removidas da imersão, levemente secas com um lenço de papel e pesadas (massa úmida). Devolveram-se as amostras para a imersão por mais 7 dias, e repetiu-se a medição da massa úmida. A absorção de água foi calculada de acordo com a Equação (B).

$$\text{Absorção (\%)} = ((\text{massa úmida} - \text{massa seca}) / \text{massa seca}) \times 100\% \quad \text{Equação (B)}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros das blendas com a utilização de 15% e 30% de AC estão ilustrados na Figura 1 a) e b), respectivamente. A primeira banda intensa e larga em torno de 3400 cm^{-1} presente em ambas amostras é referente as vibrações de estiramento dos grupos hidroxila (OH). Isso indica a absorbância de OH da água devido à presença da hemicelulose e do AC, o que não ocorre com o PLA, devido a sua natureza hidrofóbica. Em seguida, os picos em torno de 2900 cm^{-1} estão relacionados ao estiramento do grupo C-H. Estudos anteriores^(1,6) reportam que a reação de esterificação ocorre entre os grupos carboxila do AC com os grupos hidroxila da hemicelulose. Assim, é possível observar bandas em 1725 cm^{-1} (5HEMI/15), 1718 cm^{-1} (10HEMI/15), 1714 cm^{-1} (20HEMI/15) com um pequeno ombro em 1580, 1620 e 1650 cm^{-1} nos espectros das blendas contendo 15% AC; e 1732 cm^{-1} (5HEMI/30), 1730 cm^{-1} (10HEMI/30), 1720 cm^{-1} (20HEMI/30) com um ombro em 1635, 1650 e 1630 cm^{-1} para 30% AC. Típicas da reação de esterificação e a formação de uma ligação éster (C=O) interagindo por ligações de hidrogênio^(1,2,7). Além disso, existem bandas que variam entre 1200 a 1000 cm^{-1} , que são o resultado de vibrações de estiramento C-O em 1125 cm^{-1} (10HEMI/15), 1032 cm^{-1} (20HEMI/15), 1038 cm^{-1} (10HEMI/30) e 1050 cm^{-1} (20HEMI/30) devido à formação das ligações éster⁽⁷⁾.

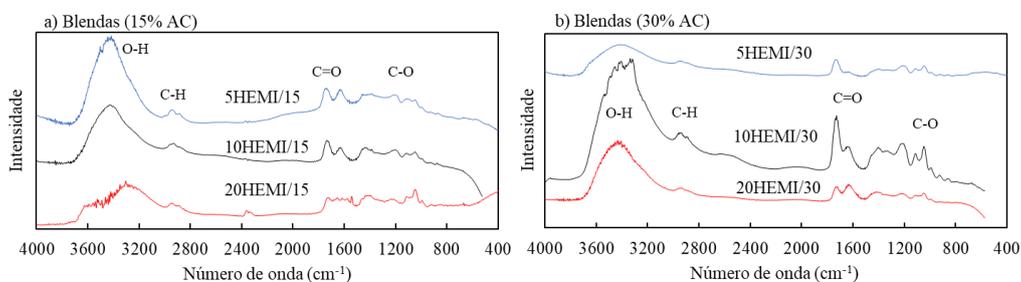


Figura 1: Espectro de FTIR das blendas com a) 15% e b) 30% de ácido cítrico.

As micrografias de MEV das blendas com adição de 15% e 30% de AC são mostradas na Figura 2, onde observa-se regiões de diferentes fases e uma certa área de rugosidade, que pode estar relacionada à separação parcial de fases da matriz de PLA⁽³⁾. Outra possibilidade pode estar

relacionado ao fato das cadeias de hemicelulose serem propícias à aglomeração devido aos parâmetros de solubilidade e polaridade entre a hemicelulose e o PLA⁽⁸⁾. Para as amostras 20HEMI/15 e 20HEMI/30, nota-se um menor volume de vazios e uma característica parcialmente homogênea. No entanto, o filme 5HEMI/30 demonstra imiscibilidade mais perceptível. Para composições de 20% (m/m) de hemicelulose, tanto para a concentração de 15 e 30% de AC, percebe-se uma parcial miscibilidade, com baixa dispersão de fases. Isso demonstra que o AC contribuiu para a dispersão da hemicelulose na matriz do PLA, pois tanto o ácido cítrico e glicerol são conhecidos por interromper as ligações intermoleculares e intramoleculares de misturas poliméricas⁽⁴⁾.

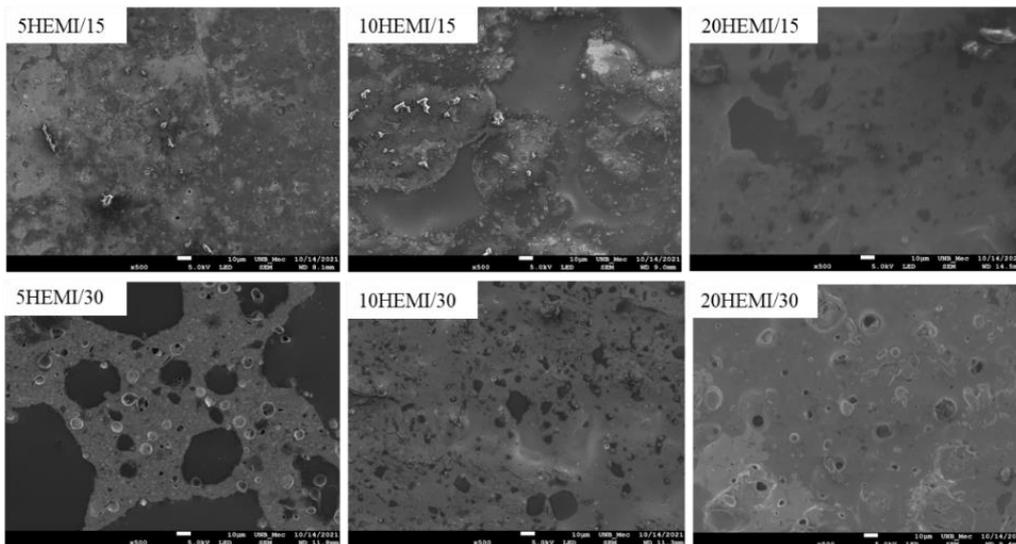


Figura 2: Micrografias de MEV das blendas com 15 e 30% de ácido cítrico.

As curvas DSC com 15% e 30% de AC estão mostradas na Figura 3 a) e b), respectivamente; e a Tabela 1 resume os valores de algumas propriedades dos polímeros puros e blendas.

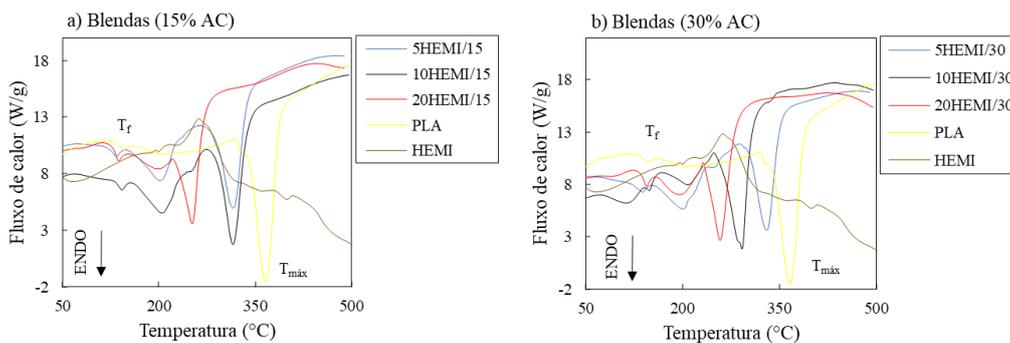


Figura 3: Curvas DSC das blendas com a) 15% e b) 30% de ácido cítrico.

Percebe-se que houve uma diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) das blendas em ~ 10 °C em relação ao filme de PLA puro (52,6 °C), e em algumas amostras a T_g não pôde ser observada. Já o filme de hemicelulose apresentou T_g de aproximadamente 190 °C, e os picos subsequentes são atribuídos a degradação da hemicelulose e celulose, respectivamente⁽⁵⁾. Já o segundo pico endotérmico nas curvas das blendas pode estar relacionado ao derretimento dos cristais com diferentes formas e tamanhos, pois a pequena fração de cristalinidade ($X_c\%$) do PLA foi perdida em função do glicerol ou do ácido cítrico⁽⁹⁾. As blendas apresentaram comportamento semelhante na diminuição da temperatura máxima de degradação⁽⁸⁾ ($T_{máx}$), valores estes próximos a temperatura de degradação da hemicelulose (~ 190 a 340 °C).

Tabela 1 – Propriedades térmicas, ângulo de contato, absorção de água dos polímeros puros e blendas.

Amostra	T _g (C°)	T _f (C°)	X _c (%)	T _{máx} (C°)	Ângulo (°)	Absorção de água (%)	
						24 h	7 dias
PLA	52,6	145,7	9,1	361,0	67,11 ± 2,73	1,30 ± 0,01	0,70 ± 0,01
HEMICELULOSE	190,0	-	-	264,0	51,52 ± 2,19	-	-
5HEMI/15	41,5	140,0	8,2	323,8	63,61 ± 2,47	5,11 ± 0,22	13,98 ± 9,36
10HEMI/15	48,5	142,4	5,9	311,4	74,35 ± 3,50	6,87 ± 0,12	3,84 ± 5,92
20HEMI/15	-	143,3	7,7	259,8	49,91 ± 4,70	6,78 ± 1,58	4,98 ± 13,15
5HEMI/30	-	142,0	7,0	335,1	63,81 ± 1,87	7,31 ± 0,12	6,19 ± 5,38
10HEMI/30	-	144,4	4,1	285,4	62,62 ± 3,17	7,90 ± 0,80	7,92 ± 0,26
20HEMI/30	-	143,3	6,3	259,4	53,39 ± 4,34	3,28 ± 0,98	8,90 ± 9,88

A média de ângulo de contato do filme de PLA foi de 67,11°, o que foi contraditório com a literatura ⁽¹⁰⁾, porém apresentou a menor taxa de absorção de água de 0,7% após 7 dias, corroborando com a sua natureza hidrofóbica. Já o ângulo para filme de hemicelulose foi de 51,52°, o que está de acordo com sua natureza hidrofílica⁽¹⁾. Devido a afinidade da hemicelulose com a água, não foi possível observar sua taxa de absorção, pois quando exposta ao meio aquoso ocorreu a fragmentação da amostra. A blenda 10HEMI/15 apresentou o maior valor de ângulo de contato de 74,34°, sendo superior ao dos polímeros puros. Observa-se que as misturas com 20% (m/m) de hemicelulose levaram a uma diminuição significativa nos valores do ângulo de contato para 49,91° com a concentração de 15%, e 53,39° para 30% de AC, o que resultou em filmes mais hidrofílicos. Ao comparar a influência do AC na taxa de absorção de água, verificou-se uma tendência para a concentração de 30% de AC nas blendas. Isso indica que a maior concentração de AC ocasiona maior compatibilidade entre os polímeros^(1,6,9).

CONCLUSÕES

Neste estudo, a utilização do ácido cítrico se mostrou viável para obtenção de filmes de hemicelulose/PLA, devido as reações de esterificação entre a hemicelulose e o ácido cítrico, proporcionando em uma melhor compatibilidade intermolecular entre os polímeros. À medida que se aumentou a concentração de hemicelulose, esta influenciou na superfície das blendas tornando-as mais hidrofílicas. Entretanto, o ácido cítrico em maior quantidade resultou em um melhor efeito compatibilizante e maior tendência a absorção de água.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pela bolsa de estudos e ao DPG/Universidade de Brasília, FAPDF e CNPq pelo apoio financeiro a este projeto.

REFERÊNCIAS

1. SHAO H, SUN H, YANG B, ZHANG H, HU Y. Facile and green preparation of hemicellulose-based film with elevated hydrophobicity via cross-linking with citric acid. RSC Adv., v. 9, n. 5, p. 2395-2401, 2019.
2. POKHREL S, SIGDEL A, LACH R, SLOUF M, SIRC J, BHATTARAI DR, et al. Starch-based biodegradable film with preparation , morphology , thermal and biodegradation properties. J Macromol Sci Part A., v. 58, n. 9, p. 610-621, 2021.
3. SHIRAI MA, ZANELA J, KUNITA MH, PEREIRA GM, RUBIRA AF, MÜLLER CMO, et al.

- Influence of Carboxylic Acids on Poly(lactic acid)/Thermoplastic Starch Biodegradable Sheets Produced by Calendering–Extrusion. *Adv Polym Technol.*, v. 37, n. 2, p. 332-338, 2018.
4. LEE SH, TAHIR PM, LUM WC, TAN LP, BAWON P, PARK BD, et al. A review on citric acid as green modifying agent and binder for wood. *Polymers.*, v. 12, n. 8, p. 1692, 2020.
 5. KATAOKA LF De MS, HIDALGO FALLA MDP, LUZ SM da. The Influence of Potassium Hydroxide Concentration and Reaction Time on the Extraction Cellulosic Jute Fibers. *J Nat Fibers.*, v.18, p. 1–13, 2021.
 6. CUI X, OZAKI A, ASOH T AKI, UYAMA H. Cellulose modified by citric acid reinforced Poly (lactic acid) resin as fillers. *Polymer degradation and Stability.*, v. 175, n. 2020, p. 109118, 2020.
 7. NIKOLIĆ L, STOJANOVIĆ T, NIKOLIĆ V, UROŠEVIĆ M, ILIĆ-STOJANOVIĆ S, TAČIĆ A, et al. Synthesis and characterisation of hydrogels based on starch and citric acid. *Adv Technol.*, v. 9, n. 1, p. 50–7, 2020.
 8. XU W, PRANOVICH A, UPPSTU P, WANG X, KRONLUND D, HEMMING J, et al. Novel biorenewable composite of wood polysaccharide and polylactic acid for three dimensional printing. *Carbohydr Polym.*, v. 187, n. 2018, p. 51–58, 2018.
 9. SHI R, BI J, ZHANG Z, ZHU A, CHEN D, ZHOU X, et al. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol / starch films when molding at high temperature. v. 74, n. 4, p. 763-770, 2008.
 10. ZHONG L, GONG X. Phase separation-induced superhydrophobic polylactic acid films. *Soft Matter.*, v. 15, n. 46, p. 9500-9506, 2019.

INFLUENCE OF THE ADDITION OF CITRIC ACID ON THE HYDROPHILICITY AND WATER ABSORPTION PROPERTIES OF HEMICELLULOSE/POLY LACTIC ACID (PLA) BLENDS

ABSTRACT

Hemicellulose has emerged as a promising and biodegradable polymer. However, as it does not soften with temperature, its processing is still a great challenge. Therefore, obtaining blends can be an alternative that can mitigate this limitation. Thus, in this work, hemicellulose and PLA blends were prepared, studying the effect of the concentration of citric acid (CA) as a compatibilizer agent. Initially, hemicellulose was extracted from the jute fiber with KOH solution. For the preparation of the blends, hemicellulose was solubilized at concentrations of 5, 10 and 20% (w/w) in distilled water, and between 15 and 30% of CA was added. Then, the PLA was solubilized in chloroform and the polymer solutions were molded into films by the solvent casting technique. The films were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM), contact angle and water absorption tests. The results showed that the addition of 15 and 30% of CA influenced the morphology of the blends, obtaining partially miscible films. The FTIR spectra indicated possible esterification reactions between the hydroxyl groups of hemicellulose and the carboxyl groups of AC. It was noted that the increase in the concentration of hemicellulose in the blends made the films more hydrophilic. Despite this, the blends showed lower rates of water absorption due to the hydrophobicity of PLA, and there was a trend in the absorption rate for the blends with the addition of 30% AC.

Keywords: *polymer blends; hemicellulose; poly (lactic acid); solvent casting.*