



Ação reticulante de glioxal em filmes biodegradáveis

Crosslinking action of glyoxal in biodegradable films

João Pedro Eschiavo Kerniski¹, Letícia Marini Gomes², Samuel Almeida Felix Pereira³,
Wellington Da Silva Domiciano⁴, Patrícia Salomão Garcia⁵

RESUMO

A geração e consumo desenfreado de plásticos tornou-se uma grande problemática quando estes perdem sua utilização, com isto surge uma nova classe de plásticos, os biodegradáveis, os quais se decompõem pela ação de microrganismo presentes no meio ambiente. A partir disto, tem-se o desafio de obter-se propriedades semelhantes dos plásticos não renováveis nos biodegradáveis, com isto o objetivo do presente trabalho consiste em avaliar a ação do glioxal como agente reticulante em filmes produzidos por casting de amido de mandioca e álcool polivinílico, plastificados com glicerol, através da análise e execução de um planejamento fatorial 2², com duas variáveis independentes em dois níveis com três repetições no ponto central, para utilização em embalagens alimentícias. Por fim, foi possível caracterizar as propriedades mecânicas e analisar através de superfícies de contorno como as concentrações de glioxal e glicerol influenciaram nestas e sua viabilidade para a aplicação citada, assim como a análise da Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

PALAVRAS-CHAVE: Amido; Biofilmes; Embalagens; Ligação cruzada.

ABSTRACT

The generation and rampant consumption of plastics has become a major problem when they lose their use, resulting in a new class of plastics emerging, biodegradable, which decompose through the action of microorganisms present in the environment. From this arises the challenge of obtaining similar properties of non-renewable plastics to biodegradable ones. Therefore, the objective of the present work is to evaluate the action of glyoxal as a crosslinking agent in films produced by casting cassava starch and polyvinyl alcohol plasticized with glycerol, through the analysis and execution of 2² factorial planning, with two independent variables at two levels with three repetitions at the central point, for use in food packaging. Finally, it was possible to characterize the mechanical properties and analyze through contour surfaces how the concentrations of glyoxal and glycerol influenced them and their viability for the suggested application, as well as the analysis of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

KEYWORDS: Biofilms; Cross-linking; Packaging; Starch.

Introdução

A problemática gerada pela questão de como tratar resíduos plásticos tem preocupado não apenas o meio ambiente como o mundo inteiro, estima-se que doze milhões de toneladas de plásticos podem ser descartados ao meio ambiente até 2050 (SENAC, 2023). A partir disto, pode-se destacar um grupo de plásticos preocupante, os utilizados para fins de consumo e embalagem alimentícia, os quais em sua grande maioria

¹ (IC) do(a) UTFPR. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: kerniski@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 3003434024495425.

² (IC) do(a) UTFPR. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: leticiamarini63@gmail.com. ID Lattes: 2164816354227519.

³ (IC) do(a) UTFPR. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: sfsamuel16@gmail.com. ID Lattes: 6425629451370790.

⁴ (IC) do(a) UTFPR. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: wellington@alunos.utfpr.edu.br.

⁵ Docente no curso de licenciatura em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: p.salomaogarcia@gmail.com. ID Lattes: 7407591269382580



possuem uso único para sua finalidade, contribuindo dessa forma para o acúmulo desenfreado de resíduos plásticos (AZZARI, 2022).

Sendo assim, uma alternativa a qual procura atenuar esta adversidade é o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis, os quais se decompõem pela ação de microrganismos presentes no meio ambiente (SOUZA et al., 2021). Com isto, busca-se atingir as propriedades de plástico de origem não renovável em biodegradáveis através da utilização de plastificantes e reticulantes eco-amigáveis a fim de produzir um material com propriedades desejadas.

Dessa forma, o objetivo do presente trabalho consiste em avaliar o efeito da ação do glicol como agente reticulante em filmes biodegradáveis de blendas de amido de mandioca e álcool polivinílico plastificados com glicerol.

Materiais e Métodos

Para a produção dos filmes por casting foram utilizados amido de mandioca (AM) (Indemil, Apucarana, PR) e álcool polivinílico (PVOH) (Reatec, Colombo, Paraná) como polímeros, glicerol (G) (Reatec, Colombo, Paraná) como plastificante e Glyoxal (Gly) (Merck, Darmstadt, Alemanha) como agente de reticulação.

Os filmes foram produzidos por casting a partir de um Planejamento Fatorial 2², com duas variáveis independentes em dois níveis com três repetições no ponto central. As variáveis independentes foram concentração de glicerol (G - % (v/m) em relação ao total de polímeros) e concentração de glicol (Gly - % (v/m) em relação ao total de polímeros). A ordem dos experimentos e os níveis de cada uma das variáveis independentes estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Níveis codificados e reais para as variáveis independentes do Planejamento Fatorial 2².

Experimento	Níveis codificados		Níveis reais	
	G	Gly	G (%)	Gly (%)
1	-1	-1	16	2
2	-1	+1	16	10
3	+1	+1	20	10
4	+1	-1	20	2
5	0	0	18	6

Fonte: Autoria própria (2023). ([G] e [Gly] em % ((v/m) em relação ao total de polímeros; Experimento 5 realizado em triplicata).

Seguindo as concentrações indicadas na Tabela 1 e fixando a concentração de polímeros em 4% (m/v) em uma proporção de 1:1 de AM:PVOH, os filmes foram produzidos adicionando-se 100mL de água destilada, com agitação em chapa de agitação magnética e sem aquecimento, misturou-se os componentes na seguinte ordem: glicerol, glicol, polímeros. Terminada a adição dos polímeros, a solução filmogênica foi aquecida até 95 ± 5 °C e mantida nesta temperatura por aproximadamente 2 horas. A solução filmogênica foi dispensada em placas de petri de polipropileno com diâmetro de 50mm e levadas para secagem em estufa com circulação de ar à 40 ± 5 °C por aproximadamente 20 horas.



Quanto a caracterização, realizou-se uma análise subjetiva dos filmes, estes foram avaliados quanto à manuseabilidade, facilidade de desprendimento do suporte (ou aderência ao suporte), presença de bolhas e/ou rachaduras e/ou grumos, homogeneidade e pegajosidade.

A espessura média dos filmes foi determinada com micrômetro digital (marca) em 5 pontos distintos dos corpos de prova com dimensões de 20 x 50 mm obtidos de cada formulação.

Um texturômetro modelo TA.TX2 plus (Stable Micro Systems, Inglaterra) foi utilizado para realizar os testes de tração segundo método da ASTM D882-02 (2002) com algumas modificações quanto às dimensões dos corpos de prova. As propriedades avaliadas foram: resistência à tração (σ -MPa) e módulo de Young (E_0 -MPa).

Os espectros de FT-IR foram obtidos com auxílio de espectrofotômetro FT-IR (Varian, modelo 640-IR, São Paulo, Brasil) provido de um módulo para leitura de Refletância Total Atenuada Universal (UATR) Pike Miracle HATR com base de cristal diamante/ZnSe e tripla reflexão.

Resultados e discussões

De maneira geral os filmes produzidos no presente trabalho apresentaram boa aparência, sem a presença de rachaduras e/ou bolhas. As formulações contendo diferentes concentrações de glicerol e glioxal apresentaram-se homogêneas com fácil desprendimento do suporte de secagem em razão de uma baixa aderência, o que indica uma proporção de plastificante (glicerol) e agente reticulante (glioxal) ideal para estas condições de composição e produção.

Para o planejamento Fatorial 2^2 , foram determinadas como variáveis dependentes as propriedades mecânicas de resistência à tração e Módulo de Young, uma vez que os filmes se apresentaram mais rígidos do que flexíveis, sendo assim possível obter a Tabela 3 com os seguintes resultados.

Tabela 3 – Propriedades dos Filmes.

Experimento	Níveis codificados		Níveis reais		Variáveis Dependentes		
	G	Gly	G (%)	Gly (%)	e (μ m)	σ (MPa)	E_0 (MPa)
1	-1	-1	16	2	154,6	16,9	36,8
2	-1	+1	16	10	222,9	24,4	17,9
3	+1	+1	20	10	227,8	30,2	71,0
4	+1	-1	20	2	228,5	28,7	34,3
5	0	0	18	6	197,4	17,6	18,3

Fonte: Autoria própria (2023). Notas: e (μ m): espessura; σ (MPa): resistência à tração e E_0 (MPa): módulo de Young.

A espessura dos filmes variou de 154 à 228 μ m. Apenas a resistência à tração e o módulo de Young foram modelados. Os modelos para as variáveis resposta estudadas pelo Planejamento Fatorial 2^2 explicaram 84,1 e 89, 5% dos resultados obtidos para resistência à tração e Módulo de Young, respectivamente (Tabela 4).

Tabela 4 – Coeficientes de Regressão para as variáveis dependentes e Análise de Variância (ANOVA) dos modelos polinomiais.

Coeficientes	Variáveis dependentes
--------------	-----------------------

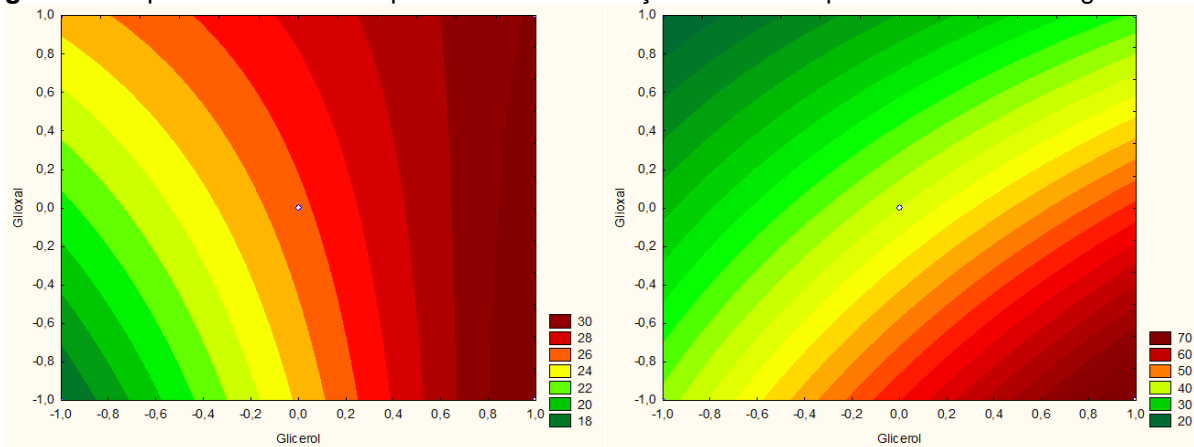
	σ (MPa)	E_0 (MPa)
Linear		
β_0	25,73*	40,02
β_1	5,07	12,68
β_2	1,55	-13,92
β_{12}	-2,19	-4,44
R^2	84,1	89,5
R ajustado	52,2	68,4

Fonte: Autoria própria (2023). Notas: R^2 : coeficiente de regressão (porcentagem dos resultados que podem ser explicados pelo modelo proposto); Y (modelo) = $\beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2$, em que X_1 : concentração de glicerol e X_2 : concentração de glicolal. σ (MPa): resistência à tração e E_0 (MPa): módulo de Young

Conforme observado no modelo proposto para as duas variáveis estudadas, a interação entre os fatores (concentração de glicerol e concentração de glicolal) exerceram efeito negativo, indicando que para estes dois fatores são empregados em níveis opostos (+1 e -1), qualquer deles que seja, ocorre uma redução nos valores de resistência à tração.

A concentração de glicerol exerceu a maior influência sobre resistência à tração. O efeito β_1 foi positivo, indicando que à medida que a concentração de glicerol é aumentada os filmes tornam-se mais resistentes, conforme também pode ser observado na superfície de contorno obtida para esta variável e apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Superfície de contorno para resistência à tração dos filmes/ para Módulo de Young dos filmes.



Fonte: Autoria própria (2023).

Em maiores níveis de concentração de glicerol e menores níveis de concentração de agente reticulante, os filmes produzidos neste trabalho mostraram-se mais resistentes. No entanto, há de se considerar ainda que à medida que a concentração de glicolal aumenta do menor para o maior nível, a resistência à tração também é aumentada. O que está de acordo com o modelo apresentado para esta variável na Tabela 4, em que o efeito β_2 foi positivo, porém menor (1,55) que o efeito β_1 (5,07), ou seja, quando a concentração de glicerol é aumentada do menor (16%) para o maior nível (20%), o ganho na resistência à tração dos filmes é de 5,07, ao passo que a mesma mudança de nível para concentração de glicolal, de 2 para 10%, provoca um aumento de apenas 1,55 nos valores de resistência à tração.

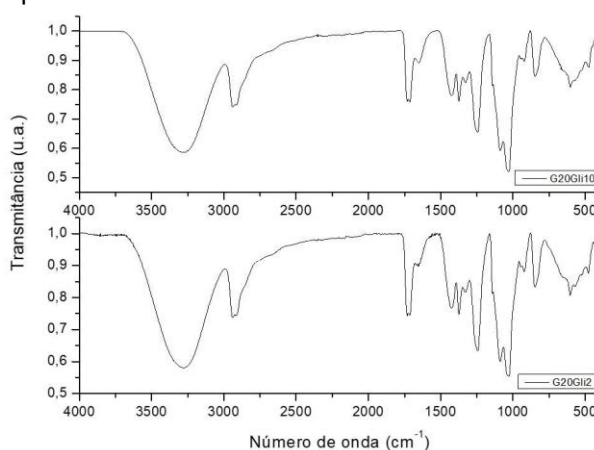


Para a variável Módulo de Young (Tabela 4), o fator que exerceu maior efeito foi a concentração de glicoxal, sendo este feito negativo e indicando que ao aumentar a concentração de glicoxal do nível mínimo (2%) ao nível máximo (10%) os filmes se tornaram menos rígidos. Quanto à concentração de glicerol, o mesmo perfil observado para a resistência à tração ocorreu para o módulo de elasticidade (efeito positivo – aumento da concentração de glicerol favorece a formação de filmes mais rígidos).

Em maiores níveis de concentração de glicerol (20%) e menores níveis de concentração de glicoxal (2%) os filmes tornaram-se menos rígidos, como propõe o modelo apresentado na Tabela 4 e confirmado na segunda superfície de contorno.

Para análise dos espectros de FTIR, foram consideradas apenas as formulações com maiores concentrações de glicerol, representados na figura 3.

Figura 3 – Espectro de FTIR dos filmes com maiores concentrações de glicerol.



Fonte: Autoria própria (2023).

Sendo assim, foi possível verificar um pico de absorção entre 3400-3100 cm^{-1} o qual pode ser atribuído a presença de grupos hidroxila livres tanto do amido como do álcool polivinílico, porém observou-se um pico menor para o com maior concentração de glicoxal o que pode ser explicado por sua ação reticulante e que este realizou ligações cruzadas com a matriz polimérica (CHENG et al., 2021). A banda próxima a 2900 cm^{-1} pode ser devido a presença da função orgânica aldeído no glicoxal não-reagente e pode também estar sobreposta com a banda de estiramento de ligações C-H. A presença de bandas de C-O em 1100-1250 cm^{-1} e 1300-1500 cm^{-1} , comprovam a presença de amido, PVOH, glicerol e possivelmente o hemiacetal formado via reação entre o grupo aldeído do glicoxal e as hidroxilas dos polímeros e/ou plastificante. A banda próxima de 1050 cm^{-1} a qual indica a presença do glicerol como plastificante (BERGO; SOBRAL, 2007; CHOWDHURY et al., 2020).

Conclusão

Por fim, conclui-se que o glicoxal de fato realizou ligações cruzadas com a matriz polimérica e que este exerceu sua função como agente reticulante, ao verificar-se que este



melhorou as propriedades mecânicas dos filmes, sendo assim plausível para utilização em embalagens alimentícias.

Agradeço imensamente minha orientadora e segunda mãe Patrícia S. Garcia, a qual sou extremamente grato por Deus ter colocado em minha vida e pelo apoio dos amigos, grupo de pesquisa da UTFPR-AP – BioPase e grupo de pesquisa da UEL – POLIBIOTEC. Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

AZZARI, R. **Plástico de uso único**. Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente – SP. São Paulo, 2022. Disponível em: <https://www.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/educacaoambiental/prateleira-ambiental/plastico-de-uso-unico/>. Acesso em: 20 ago. 2023.

BERGO, P.; SOBRAL, P.J.A. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatina films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, Inglaterra, v. 21, p. 1285-1289, 2007.

BONA, Jaqueline Ceolin. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC- Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos. Florianópolis, 2007.

Cheng, M., Kong, R., Zhang, R., Wang, X., Wang, J., Chen, M., 2022. **Effect of glyoxal concentration on the properties of corn starch/poly(vinyl alcohol)/carvacrol nanoemulsion active films**. Ind. Crop. Prod. 171, 113864. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113864>. Acesso em: 27 ago. 2023.

Chowdhury, S., Teoh, Y.L., Ong, K.M., Zaidi, N.S.R., Mah, S., 2020. **Poly(vinyl) alcohol crosslinked composite packaging film containing gold nanoparticles on shelf life extension of banana**. Food Packag. Shelf Life 24, 100463. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100463>. Acesso em: 28 ago. 2023.

GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; MALI, S.; DALL'ANTONIA, L. H.; BARRETO, W. J. CITRIC ACID AS MULTIFUNCTIONAL AGENT IN BLOWING FILMS OF STARCH/PBAT. **QUÍMICA NOVA**, v. 34, N. 9, P. 1507-1510, 2011.

SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM COMERCIAL – SENAC – SP. **6 INFORMACOES CHOCANTES SOBRE O PLÁSTICO**. SÃO PAULO, 2022. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://WWW.SP.SENAC.BR/BLOG/ARTIGO/PLASTICO-NO-MEIO-AMBIENTE](https://www.sp.senac.br/blog/artigo/plastico-no-meio-ambiente) . Acesso em: 20 ago. 2023.

SOUZA, R. M. de; SILVA, M. F. da; YAMAGUCHI, K. K. de L. Química e a elaboração de plásticos biodegradáveis como ferramenta de conscientização ambiental. **Revista de Educação, Ciência e Tecnologia do IFAM**, v. 15, p. 4859, 2021.