

Produção e caracterização de filmes de mucilagem de linhaça e álcool polivinílico

Production and characterization of linseed mucilage and polyvinyl alcohol

Pablo Henrique Eduardo Nazario Paiva

pablo_nazario@yahoo.com.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Marcella Vitoria Galindo

rparcella@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Karen Cristine de Souza

karen-souzaa@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Marianne Ayumi Shirai

marianneshirai@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos filmes compostos de álcool polivinílico (PVA) e mucilagem extraída de sementes de linhaça marrom pela técnica de casting. Os filmes foram caracterizados quanto a espessura, propriedades mecânicas (módulo de Young, resistência máxima a tração e alongamento na ruptura), permeabilidade ao vapor de água e microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). O filme composto apenas por mucilagem apresentou-se pouco resistente e flexível e a incorporação de PVA proporcionou filmes mais resistentes e flexíveis sem alteração significativa nas propriedades de barreira ao vapor de água. As imagens de MEV revelaram, de um modo geral, que a mucilagem e o PVA formaram uma estrutura compacta e homogênea. A mucilagem de linhaça mostrou-se como uma matéria-prima interessante para produção de filmes compostos com PVA, sendo uma alternativa para produção de embalagens biodegradáveis para alimentos.

PALAVRAS-CHAVE: Filme biodegradável. Casting. Biopolímero.

ABSTRACT

In this work composite films of poly (vinyl alcohol) (PVA) and flax seeds mucilage were produced by casting technique. The films were characterized as thickness, mechanical properties (Young's modulus, tensile strength and elongation at break), water vapor permeability and microstructure by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The film composed only of mucilage was less flexible and resistant and the addition of PVA provided more durable and flexible films without significant change in water vapor barrier properties. The SEM images showed that PVA and mucilage formed a compact and homogeneous structure. The flax seeds mucilage proved to be an interesting feedstock for the production of composite films with PVA, and could be an alternative to the production of biodegradable food packaging.

KEYWORDS: Biodegradable film. Casting. Biopolymer.

Recebido: 24 jan. 2019

Aprovado: 04 out. 2018

Direito autorial:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

A semente de linhaça contém cerca de 3 a 9 % de mucilagem, sendo esta um polissacarídeo heterogêneo composto por ácido galacturônico (21-36%), xilose (19-38%), ramnose (11-16%), galactose (12-16%), arabinose (8-13%) e glicose (4-6%). Consiste ainda de frações neutras e ácidas em que a fração neutra compreende arabinoxilanos com cadeias de β -D-(1,4)-xilana com massa molecular de 1200 kDa, enquanto a fração ácida são separadas em duas subfrações com massa molecular de 650 e 17 kDa (FABRE et al., 2015; FEDENIUK; BILIADERIS, 1994; OOMAH et al., 1995; WAR et al., 2003). Na presença de água, forma uma solução viscosa sendo uma fonte interessante de polissacarídeos com potencial para formação de filmes.

Dos polímeros provenientes do petróleo, o álcool polivinílico (PVA) se destaca por apresentar solubilidade em água, biocompatibilidade e biodegradabilidade. O PVA é produzido através da hidrólise do poli(acetato de vinila) e suas propriedades básicas dependem basicamente da sua massa molar e do seu grau de hidrólise (LIMPAN et al., 2012). O PVA tem sido utilizado para preparação de filmes compostos com amido (CANO et al., 2015), quitosana (BONILLA et al., 2014) e xilana (WANG et al., 2014), podendo ser uma alternativa para realização de blendas com a mucilagem de linhaça e melhorar suas propriedades funcionais.

Este trabalho teve como objetivo extrair a mucilagem de sementes de linhaça marrom e utilizar na produção de filmes blendas com PVA. Nos filmes obtidos foram avaliadas as propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água, opacidade e a microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

MATERIAL E MÉTODOS

Para a produção dos filmes foram utilizados PVA (Selvol™, Sekisui Chemical Co. Ltd, Japão) Selvol 107 com grau de hidrólise 98,30%, PVA Selvol 540 com grau de hidrólise 88,04%, glicerol (Dinâmica, Brasil) como plastificante e linhaça marrom para extração da mucilagem.

A mucilagem foi extraída de acordo com a metodologia descrita por Paynel et al. (2013). As sementes foram misturadas com água destilada (22,5g/150 mL) e mantidas sob agitação mecânica (Solab, modelo SL222, Brasil) a 200 rpm por 2h a 25°C. O procedimento foi repetido três vezes e a cada repetição a mistura foi filtrada com peneira mesh Tyler 120. O filtrado foi seco em estufa com circulação de ar (QUIMIS, Modelo Q314M122, Brasil) a 50°C por 24 h.

Os filmes foram confeccionados pela técnica de casting a partir de uma solução filmogênica contendo 1,5 % (m/v) de sólidos (1,2 % de polímero e 0,3 % de glicerol) e utilizando água destilada como solvente. Foram preparadas formulações contendo 100% de mucilagem (MUC), 100% de PVA 107 (PVA 107), 50% de mucilagem e 50% de PVA 107 (MUC + PVA107), 100% de PVA 540 (PVA 540) e 50% de mucilagem e 50% de PVA 540 (MUC + PVA540). Todos os componentes foram pesados, solubilizados em água destilada e aquecidos, sob agitação magnética, até que a temperatura atingisse aproximadamente 90°C. A

solução foi vertida em uma forma revestida de teflon e seca em estufa de convecção forçada (Cienlab, Brasil) a 40°C por 24h.

Nos filmes foram avaliadas as propriedades mecânicas (ASTM D-882-02, 2002), a permeabilidade ao vapor de água (ASTM E-96-00, 2000), a espessura com micrômetro digital, a opacidade aparente, a umidade pelo método de secagem em estufa, a microestrutura com auxílio de microscópio eletrônico de varredura (Phillips, modelo FEI Quanta 200, Japão) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (Perkin Elmer, SpectrumTwo™). Os resultados foram avaliados por análise de variância (ANOVA) e as médias dos tratamentos foram comparadas por teste de Tukey ao nível de 5% de significância ($p < 0,05$) utilizando o Software Statistica 7.0 (Statsoft, Tulsa, OK, EUA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

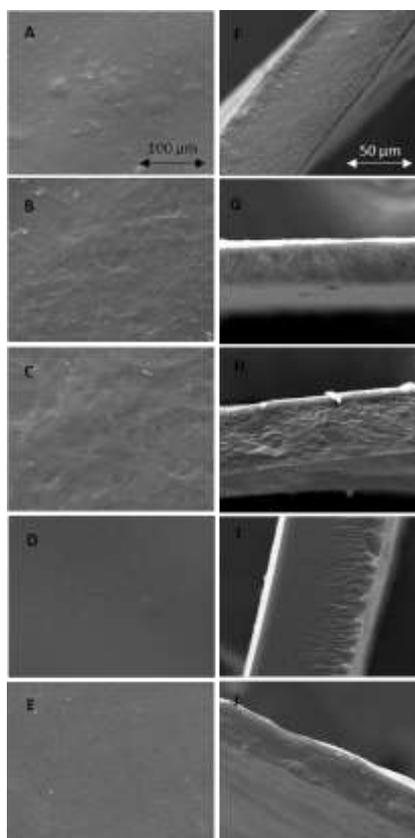
O rendimento da extração da mucilagem de semente de linhaça marrom foi de aproximadamente 6,3 a 8,5%, sendo este resultado superior ao obtido por Paynel et al. (2013) com sementes de linhaça (5,3 a 6,2%) e inferior ao reportado por Jouki et al. (2013) em sementes de marmelo (13,9%) e Khazaei et al. (2014) em semente de manjeriço (14%).

A Figura 1 mostra as imagens de MEV de superfície e fratura dos filmes compostos de mucilagem e PVA. Analisando as imagens de superfície (A, B, C, D e E), todas as amostras apresentaram uma superfície lisa e sem fissuras ou microporos. As imagens de fratura (F, G, H, I e J) apresentaram-se compactas e uniformes indicando que não houve separação de fases entre os polímeros e o glicerol. No caso dos filmes compostos de mucilagem e PVA, a integridade da estrutura pode ser explicada pelo fato da mucilagem da semente de linhaça conter grandes quantidades de xilose que pode apresentar boa interação com as hidroxilas presentes na estrutura do PVA (WANG et al., 2014).

A espessura dos filmes (Tabela 1) variou de 35,5 a 47,05 μm e observou-se diferença significativa entre as formulações, sendo que os filmes PVA 107 e MUC+PVA 540 apresentaram-se mais espessos e este fato pode estar relacionado a pequenas inclinações do suporte durante a secagem que modificaram a espessura final do material. As espessuras dos filmes produzidos neste trabalho foram próximas aos filmes de mucilagem de chia (DICK et al., 2015), de marmelo (JOUKI et al., 2013), de manjeriço (KHAZAEI et al., 2014) e de semente de balangu (SADEGHI-VARKANI; EMAM-DJOMEH; ASKARI, 2018).

Os filmes confeccionados apenas com PVA apresentaram-se mais resistentes e flexíveis em comparação com os filmes de mucilagem e suas misturas. A mistura da mucilagem e do PVA influenciou significativamente nas propriedades mecânicas, proporcionando filmes menos resistentes e rígidos, a partir da redução da resistência a tração e módulo de Young, e mais flexíveis com a elevação dos valores de alongamento na ruptura. A mucilagem por si só produz filmes frágeis e quebradiços, o que torna um material sem aplicabilidade conforme observado por (PAYNEL et al., 2013). Com este trabalho, foi possível melhorar as propriedades mecânicas dos filmes de mucilagem a partir da realização de blenda com o PVA.

Figura 1 – Imagens de MEV da superfície (esquerda) e fratura (direita) dos filmes compostos de mucilagem de semente de linhaça e PVA. MUC (A e F), PVA 107 (B e G), MUC+PVA (C e H), PVA 540 (D e I) e MUC+PVA 540 (E e J).



Fonte: Autoria própria (2018).

Tabela 1 – Espessura e propriedades mecânicas de filmes compostos de mucilagem de semente de linhaça e PVA.

Amostra	Espessura (μm)	RT (MPa)	E (%)	MY (MPa)
MUC	36,9 ^a ± 1,0	14,8 ^b ± 2,3	19,7 ^c ± 3,8	279,0 ^d ± 38,4
PVA 107	43,6 ^b ± 2,8	13,1 ^{ab} ± 2,9	224,1 ^b ± 48,8	65,2 ^b ± 10,7
MUC+PVA107	35,6 ^a ± 3,0	11,5 ^{ab} ± 1,5	43,0 ^c ± 7,7	97,1 ^c ± 15,6
PVA 540	35,5 ^a ± 0,9	19,7 ^c ± 4,5	416,2 ^a ± 65,1	14,4 ^a ± 2,1
MUC+PVA 540	47,0 ^b ± 4,7	10,3 ^a ± 0,7	46,9 ^c ± 3,3	74,9 ^{bc} ± 9,3

RT – Resistência a Tração, E – Alongamento na ruptura, MY – Módulo de Young. Letras diferentes na coluna apresentam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey. Fonte: Autoria própria (2018).

Com relação à WVP (Tabela 2) todas as amostras não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$). Isso possivelmente ocorreu porque, tanto a mucilagem como o PVA, possuem caráter hidrofílico. Valores próximos de WVP foram relatados por Jouki et al. (2013) em filmes de mucilagem de manjeriço, em filmes de mucilagem de semente de balangu (SADEGHI-VARKANI; EMAM-DJOMEH; ASKARI, 2018) e mucilagem de semente de *Dracocephalum moldávica* (BEIGOMI; MOHSENZADEH; SALARI, 2018).

A umidade de todos os filmes foi próxima e os valores obtidos foram maiores que os encontrados por Sadeghi-Varkani, Emam-Djomeh e Askari (2018) em filmes de mucilagem de semente de balangu, por Beigomi, Mohsenzadeh e Salari (2018) em filmes de mucilagem de semente de *Dracocephalum moldávica* e por Gheribi et al. (2018) em filmes de mucilagem de *Opuntia ficus-indica*. Os filmes de PVA puro apresentaram baixa opacidade aparente (alta transparência) e ao serem misturados com a mucilagem notou-se elevação nos valores, possivelmente pela mucilagem possuir coloração marrom claro.

Tabela 2 – Permeabilidade ao vapor de água, umidade e opacidade aparente de filmes compostos de mucilagem de semente de linhaça e PVA.

Amostra	WVP ($\times 10^7$) (g/m.Pa.h)	Umidade (%)	Opacidade (T600/mm)
MUC	1,57 ^a \pm 0,15	31,17 ^{ab} \pm 1,19	3,57 ^b \pm 0,23
PVA 107	3,04 ^a \pm 0,13	32,72 ^{bc} \pm 2,15	1,24 ^a \pm 0,10
MUC+PVA107	1,44 ^a \pm 0,93	35,28 ^c \pm 1,06	3,31 ^b \pm 0,17
PVA 540	1,60 ^a \pm 0,40	27,61 ^a \pm 1,47	1,28 ^a \pm 0,10
MUC+PVA 540	1,49 ^a \pm 0,36	33,54 ^{bc} \pm 1,21	6,86 ^c \pm 0,09

Letras diferentes na linha apresentam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey. Fonte: Autoria própria (2018).

Em todos os espectros de FTIR (não apresentado) notou-se uma banda de absorção de estiramento de hidroxilas (O-H) na região de 3300 cm^{-1} . Para o espectro do filme de mucilagem pura notou-se bandas em 2932 cm^{-1} relacionada a CH₂, em 1604 cm^{-1} atribuída a vibração amida I, em 1411 cm^{-1} relacionada a C-OH do ácido urônico e em 1030 cm^{-1} de C-O-C ou C-O-H da piranose (HADAD; GOLI, 2018). Nos espectros dos filmes de PVA 107 e PVA 540 puros observou-se uma banda em aproximadamente 820 cm^{-1} atribuída à vibração C-C, as bandas localizadas entre as regiões de 1040 a 1260 cm^{-1} podem ser da vibração C-O, as bandas próximas a 1420 cm^{-1} da vibração C-OH e as bandas em 1330 e 1375 cm^{-1} da vibração CH₂. Já a banda na região de 1715 cm^{-1} , atribuída ao estiramento dos grupos carbonila presentes nos grupos acetatos residuais do PVA, esteve presente apenas no PVA 540 pelo fato de possuir um menor grau de hidrólise e ter grupos acetatos residuais (ZANELA, 2013). Nos espectros dos filmes compostos MUC+PVA107 e MUC+PVA540 não houve o aparecimento de novas bandas de absorção, mas notou-se leve deslocamento de bandas e mudança na intensidade das mesmas, sugerindo interação entre a mucilagem e o PVA. Esses resultados corroboram com a morfologia uniforme e compacta observada nas imagens de MEV.

CONCLUSÃO

A mucilagem da semente de linhaça é uma matéria-prima interessante para ser utilizada em blends com PVA, proporcionando filmes menos resistentes e rígidos, mais flexíveis, com maior estabilidade térmica e sem alteração significativa das propriedades de barreira ao vapor de água em relação ao filme de mucilagem pura. As imagens de MEV revelaram, de um modo geral, que a mucilagem e a PVA formaram uma estrutura compacta e homogênea,



corroborando com os espectros de FTIR que indicou interação química entre esses componentes.

REFERÊNCIAS

- BEIGOMI, M.; MOHSENZADEH, M.; SALARI, A. Characterization of a novel biodegradable edible film obtained from *Dracocephalum moldavica* seed mucilage. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 108, p. 874–883, 2018.
- BONILLA, J.; FORTUNATI, E.; ATARS, L.; CHIRALT, A.; KENNY, J. M. Physical, structural and antimicrobial properties of poly vinyl alcohol-chitosan biodegradable films. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 463–470, 2014.
- CANO, A.; FORTUNATI, E.; CHÁFER, M.; KENNY, J. M.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Properties and ageing behaviour of pea starch films as affected by blend with poly(vinyl alcohol). **Food Hydrocolloids**, v. 48, p. 84–93, 2015.
- DICK, M.; PAGNO, C. H.; COSTA, T. M. H.; GOMAA, A.; SUBIRADE, M.; RIOS, A. O.; FLORES, S. H. Edible films based on chia flour : Development and characterization Edible films based on chia flour : Development and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 2, p. 1–9, 2015.
- FABRE, J. F.; LACROUX, E.; VALENTIN, R.; MOULOINGUI, Z. Ultrasonication as a highly efficient method of flaxseed mucilage extraction, **Industrial Crops and Products**. v. 65, p. 354–360, 2015.
- FEDENIUK, R.W.; BILIADERIS C.G.; Composition and physicochemical properties of linseed (*Linum usitatissimum L.*) mucilage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 2, p. 240–247, 1994.
- GHERIBI, R.; PUCHOT, L.; VERGE, P.; JAOUED-GRAYAA, N.; MEZNI, M.; HABIBI, Y.; KHWALDIA, K. Development of plasticized edible films from *Opuntia ficus-indica* mucilage: A comparative study of various polyol plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 190, p. 204-211, 2018.
- HADAD, S.; GOLI, S. A. H. Fabrication and characterization of eletrospun nanofibers using flaxseed (*Linum usitatissimum*) mucilage. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 408–414, 2018.
- JOUKI, M.; YAZDI, F. T.; MORTAZAVI, S. A.; KOOCHEKI, A. Physical, barrier and antioxidant properties of a novel plasticized edible film from quince seed mucilage. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 62, p. 500–507, 2013.

KHAZAEI, N.; ESMAILI, M.; DJOMEH, Z. E.; GHASEMLOU, M.; JOUKI, M. ; Characterization of new biodegradable edible film made from basil seed (*Ocimum basilicum* L.) gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 199–206, 2014.

LIMPAN, N.; PRODPRAN, T.; BENJAKUL, S.; PRASARPRAN, S. Influences of degree of hydrolysis and molecular weight of poly(vinyl alcohol) (PVA) on properties of fish myofibrillar protein/PVA blend films. **Food Hydrocolloids**, v. 29, n. 1, p. 226–233, 2012.

OOMAH, B.D.; KENASCHUK E.O.; CUI W.; MAZZA G. Variation in the composition of water-soluble polysaccharides in flaxseed, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, n. 6, p. 1484–1488, 1995.

SADEGHI-VARKANI, A.; EMAM-DJOMEH, Z.; ASKARI, G. Physicochemical and microstructural properties of a novel edible film synthesized from Balangu seed mucilage. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 108, p. 1110–1119, 2018.

ZANELA, J. **Desenvolvimento e caracterização de material biodegradável a base de amido e poli (vinil álcool)**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência do Alimento) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

WARR, J.; MICHAUD, P.; PICTON, L.; MULLER, G.; COURTOIS, B.; RALAINIRINA, R.; COURTOIS, J. Large scale purification of water-soluble polysaccharides from flaxseed mucilage, and isolation of a new anionic polymer, **Chromatographia**, v. 58, n. 5–6, p. 331–335, 2003.

WANG, S.; REN, J.; LI, W.; SUN, R.; LIU, S. Properties of polyvinyl alcohol/xylan composite films with citric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 1, p. 94–99, 2014.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de bolsa de IT e auxílio financeiro (Processo nº445272/2014-7), ao Departamento de Engenharia de Materiais da UTFPR, Câmpus Londrina, pela realização das análises de FTIR e TGA e ao Programa de Pós-graduação de Ciência de Alimentos da UEL por permitir o uso do texturômetro.