

**15º Congresso Brasileiro de Polímeros**  
**27 a 31 de outubro de 2019**

## **INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁCIDO TÂNICO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS DE PROTEÍNA DE SOJA ISOLADA**

**Patrícia Coffferri<sup>1\*</sup>, Charon T. de Moraes<sup>1</sup>, Bruna Monticelli<sup>1</sup>, Eduardo R. Gonçalves<sup>1</sup> e Ruth M. C. Santana<sup>1</sup>**

*1 - Departamento de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade de Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS*

[patricia.coffferri@ufrgs.com.br](mailto:patricia.coffferri@ufrgs.com.br)

**Resumo:** A proteína de soja tem sido considerada uma forte candidata para a produção de embalagens biodegradáveis devido a suas boas propriedades de formação de filme e de barreira a gases. No entanto, suas propriedades de barreira à água ainda são insuficientes para a aplicação industrial. A reticulação das cadeias é a formação de redes tridimensionais que tornam a estrutura mais rígida e mais resistente à umidade. Desta forma, neste trabalho, buscou-se avaliar o efeito da adição de ácido tânico (AT) como agente reticulante em filmes de proteína de soja isolada (PSI) estudando o efeito desta nas propriedades de absorção de umidade, cor e nas propriedades mecânicas. Os filmes avaliados foram produzidos por *casting* a 70°C e pH 9, com 0% e 15% em massa de proteína de ácido tânico. A adição deste reduziu a absorção de umidade, brilho e a máxima elongação na tração e aumentou a opacidade e a resistência tração do filme.

**Palavras-chave:** *Proteína de soja isolada, absorção de umidade, ácido tânico, reticulação, casting.*

### ***Influence of the addition of tannic Acid in biodegradable films of soy protein isolated***

**Abstract:** Soy protein has been considered a good candidate for the production of biodegradable packaging because of its good film forming and gas barrier properties. However, its water barrier properties are still insufficient for industrial application. Chain crosslinking is the formation of three-dimensional networks that make the structure more rigid and more resistant to moisture. Therefore, the effect of the addition of tannic acid (TA) as a crosslinking agent on isolated soybean protein (SPI) films was studied in this work, studying its effect on the properties of moisture, color and mechanical properties. The films were produced by casting at 70 ° C and pH 9, with 0% and 15% by mass of PIS of tannic acid. The addition of this reduced the moisture absorption and the elongation of the films, the tensile at the rupture was increased and there was reduction of the brightness and increase of the opacity of the films.

**Keywords:** *Soy protein isolated, moisture absorption, tannic acid, cross-linking, casting.*

### **Introdução**

De forma geral, as embalagens são produzidas com polímeros não biodegradáveis e de origem fóssil e, devido a suas características de alta massa molar e fortes ligações intermoleculares, estas podem levar mais de 100 anos para degradar. [1] Desta forma, o uso e descarte desordenados destes materiais geram um grande volume de resíduos sólidos ocasionando em grande impacto ambiental. [2,3] Um estudo realizado em 2015 informou que cerca de 6,3 milhões de toneladas de resíduos plásticos foram gerados neste ano e que cerca de 79% destes foi disposto no meio ambiente. [4] A poluição dos oceanos com microplásticos têm se tornado um dos principais problemas ambientais da atualidade. [5] Eriksen et al. (2014) reportaram que cerca de 5,25 trilhões de partículas, pesando cerca de 270.000 toneladas, foram encontradas no oceano em 2013. [6]

Com o intuito de diminuir os impactos gerados pelos polímeros sintéticos, há uma constante busca por materiais alternativos, na qual os polímeros biodegradáveis, têm se mostrado como uma interessante opção de substituição dos polímeros de origem fóssil, pois são abundantes, renováveis, de baixo custo, ecológicos e biodegradáveis.[7,8]

Dentre os biopolímeros, as proteínas apresentam propriedades funcionais e estruturais que possibilitam o seu emprego como matriz principal na estrutura de filmes biodegradáveis. A proteína de soja (PS) se destaca entre as possíveis matrizes, devido a sua produção expressiva no Brasil (117 milhões de toneladas na safra de 2017/2018) e no mundo (337 milhões de toneladas). [9]

Devido ao seu alto teor de proteína a proteína de soja isolada (PSI) possui uma alta habilidade de formação de filmes, entretanto, estes ainda apresentam uma alta higroscopicidade, que dificulta sua aplicação industrial. [10]

A reticulação é o processo de formação de ligações cruzadas, formando redes tridimensionais que tornam a estrutura mais rígida e mais resistente à umidade. Este é um método aceito e eficaz para melhorar resistência e barreira a vapor de água, coesão, rigidez e resistência mecânica [11]. Dentre os agentes reticulantes utilizados para proteínas, o ácido tânico se destaca por apresentar grupos fenólicos múltiplos que podem interagir com macromoléculas biológicas além de ser natural, de grande disponibilidade e preço relativamente baixo. [5,12]

Desta forma, neste trabalho se busca estudar os efeitos da incorporação de ácido tânico na composição de filmes biodegradáveis de proteína de soja isolada nas propriedades de absorção de umidade, cor e no desempenho mecânico à tração.

## Experimental

### 2.1 Materiais

A proteína de soja isolada usada neste estudo (teor de proteína entre 88-92%, Bremil S.A., Brasil) foi disponibilizada pela empresa Bremil S.A., o plastificante utilizado foi o glicerol (PM: 92,10, Dinâmica, Brasil) e o agente reticulante estudado foi o ácido tânico (PM:1701,23, Êxodo Científica, Brasil).

### 2.2 Preparo dos filmes

Os filmes de proteína de soja isolada foram produzidos pelo método de *Casting* a temperatura de 70°C, tempo de mistura de 60 minutos e pH alcalino (pH 9) obtido com a adição de uma solução 2M de NaOH. A solução formadora do filme foi preparada com 92% de água destilada, 2% de glicerol e 7% de PSI, equivalendo em uma relação de PSI/Glicerol de 80/20 (% w/% w). Para os filmes com a adição de ácido tânico, foi preparada a parte uma solução contendo 15% w/w de PSI de ácido tânico (AT) e 1mL de solução de NaOH 2M, para diluição do ácido. Esta solução foi adicionada a solução de PSI e glicerol e então se aqueceu a solução iniciando-se a contagem do tempo de processamento. Após o preparo, as soluções foram despejadas em placas de poliestireno e mantidas em estufa a 60°C por 2h com circulação forçada de ar. Na Figura 1 o processo de produção dos filmes encontra-se esquematizado.



Figura 1- Esquema de produção dos filmes com ácido tânico.

### 2.3 Caracterização

#### 2.3.1 Absorção de umidade

Para a determinação da absorção de umidade dos filmes, realizada conforme modificações na norma D5229, as amostras de 2cm x3cm foram secas em dessecador por 48h, pesadas e então colocadas

em recipientes fechados mantidos com umidade controlada. A massa das amostras foi medida em diversos intervalos de tempo para avaliar a absorção de umidade, até que esta se mostrasse estável. Para o controle da umidade do meio onde as amostras foram mantidas foi empregada uma solução salina de NaCl, segundo a metodologia da norma ASTM E 104-02, mantendo um ambiente isolado com uma atmosfera de umidade próxima a 75% UR, considerando-se a temperatura média de ensaio de 30°C.

### 2.3.3 Cor e propriedades ópticas

As propriedades colorimétricas (a, b e L) e ópticas, brilho e opacidade, foram medidos com o equipamento Spectro Guide Sphere Gloss N6834 da marca BYK- Gardner conforme a norma ASTM D2244.

### 2.3.2 Ensaio mecânico de tração

As propriedades mecânicas de alongamento e tensão na ruptura dos filmes foram determinadas por meio do ensaio de tração de acordo com a ASTM D882-2012. Para cada filme, no mínimo cinco corpos de prova retangulares de 80 mm x 25 mm foram avaliados, sendo que estes foram previamente armazenados em dessecador por 48 h. Os corpos de prova foram então ensaiados em um equipamento de testes universal (INSTRON, Modelo 3367, EUA) sendo submetidos a uma separação inicial de 20 mm e taxa de separação de 10 mm.min<sup>-1</sup> com célula de carga com capacidade de 50 N.

## Resultados e Discussão

### Propriedades de interação com a água

Para aplicação comercial, uma baixa absorção de umidade em filmes biodegradáveis é essencial, pois permite garantir maior durabilidade aos alimentos embalados. [13] Na Figura 2 são apresentados os resultados obtidos no ensaio de absorção de umidade.

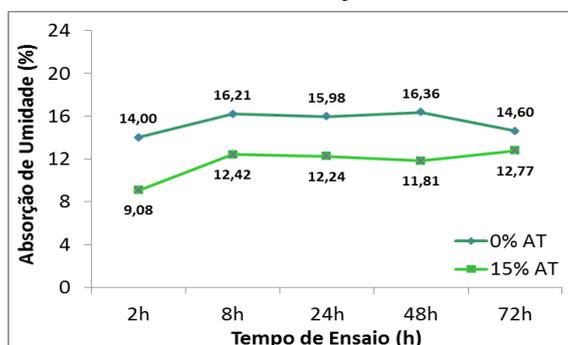


Figura 2. Resultados do ensaio de absorção de umidade em função do tempo.

Verifica-se que a adição de ácido tânico reduziu a absorção de umidade das amostras de cerca de 16 para 12% em média, a perda de massa após 72h para o filme sem ácido tânico se dá devido a baixa estabilidade deste que fez com que o filme começasse a perder sua estrutura e conseqüentemente massa. Esta redução na absorção de umidade era esperada, devido ao surgimento de pontos de reticulação com a adição de ácido tânico. [14] A interação com os ácidos fenólicos altera a carga nas moléculas de proteína, o que, por sua vez, afeta sua solubilidade. As estruturas secundárias e terciárias das proteínas mudam como resultado dessas interações, influenciando as propriedades superficiais das moléculas, tornando-as hidrofílicas por natureza. [14,15]

### Propriedades de ópticas e de cor

Na Figura 3 pode-se verificar a imagem dos filmes com 0% e 15% de ácido tânico e verificar sua diferença de coloração. Nesta, verifica-se também o esquema dos parâmetros de cor utilizados para avaliar a diferença entre as amostras.

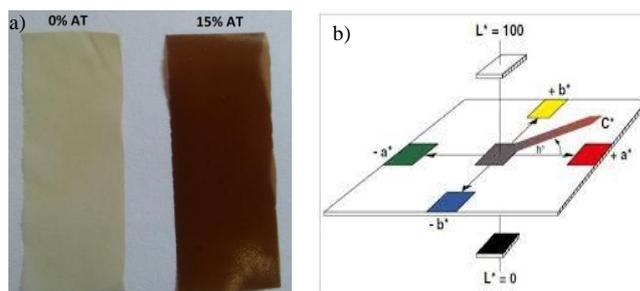


Figura 3. a) Imagem dos filmes com 0% e 15% de ácido tânico, respectivamente. b) Esquema da escala dos parâmetros de cor utilizados no ensaio.

Na Tabela 1, encontram-se os dados referentes aos parâmetros de cor (a, b e L), brilho e opacidade apresentados pelos filmes.

Tabela 1. Parâmetros ópticos dos filmes avaliados.

Parâmetros	0%	15%
L	85,47±1,34	36,84 ± 2,53
a*	-0,51 ± 0,13	14,97 ± 0,10
b*	15,17 ± 0,78	17,06 ± 1,64
Brilho (%)	55,17 ± 6,9	25,57 ± 5,97
Opacidade (%)	26,11 ± 0,75	59,19 ± 3,6

Verifica-se que ocorreram grandes modificações na coloração dos filmes estudados com a adição de ácido tânico, a opacidade dos filmes teve aumento pronunciado (o dobro) e ocorreu uma perda significativa do brilho. O parâmetro L (luminosidade) foi reduzido de 85,47 para 36,84 com a adição de ácido tânico. A redução em L foi acompanhada de um aumento significativo em a\* (vermelhidão) e um pequeno aumento em b\*(amarelamento) uma vez que a amostra contendo o ácido apresentam uma coloração próxima ao marrom (Figura 3 a). Este efeito também foi observado em outros trabalhos usando ácidos fenólicos naturais como em filmes de proteína miofibrilar de peixe incorporada com os ácidos caféico, tânico, ferúlico e catequina [16] e para filmes de proteína de soja com a adição de ácidos ferúlico, gálico e caféico [12] estas alterações foram atribuídas a coloração apresentada por estes ácidos.

### Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas permitem avaliar a capacidade da embalagem em manter sua integridade durante a estocagem e assim proteger o alimento embalado. [17] Na Figura 5 são apresentados os resultados das propriedades mecânicas obtidas.

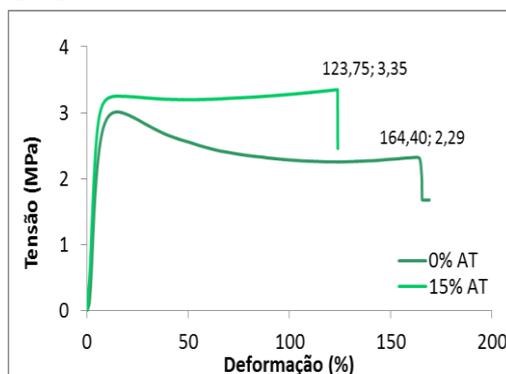


Figura 4. Curva tensão x deformação para os filmes estudados.

Observa-se que a adição de ácido tânico produziu um aumento da tensão de ruptura do material e uma redução da elongação máxima deste. Isto provavelmente ocorre devido à formação de pontos de reticulação na estrutura dos filmes, que faz com a mobilidade das cadeias seja restringida, reduzindo a elongação dos filmes, aumentando assim a resistência à tração dos filmes. [12]

## Conclusões

A proteína de soja é um material higroscópico, sendo assim, filmes biodegradáveis a base desta apresentam dificuldades em sua aplicação comercial devido à alta absorção de umidade. A reticulação das cadeias é uma das estratégias utilizadas para reduzir a absorção de umidade e para modificar suas propriedades mecânicas. Sendo assim, neste estudo avaliou-se o uso do agente reticulante natural ácido tânico, demonstrando que este pode ser utilizado na reticulação de filmes de proteína de soja isolada. A adição de 15% do ácido resultou em uma redução da umidade absorvida pelas amostras, aumento da resistência à tração e redução da elongação. É interessante ressaltar que a adição deste provoca grande modificação na aparência dos filmes, elevando sua opacidade e reduzindo o brilho das amostras.

## Agradecimentos

Ao CNPQ pelo apoio financeiro a pesquisa, ao Lapol, pela infraestrutura, ao IFSul pela colaboração nos ensaios mecânicos e a empresa Bremil pela doação da proteína de soja utilizada.

## Referências

1. Wu, Q. & Zhang, L. *Ind. Eng. Chem. Res.*[s. l.], 2001.
2. Majid, I., Thakur, M. & Nanda, V. *Biodegradable Packaging Materials*. 2018
3. Landim, A. P. M. *et al.*. *Polímeros*. 2016, 26, 82–92.
4. Geyer, R., Jambeck, J. R. & Law, K. L. *Sci. Adv.*2017, 3, 5.
5. Picchio, M. L. *et al.* *Food Hydrocoll.* 2018, 84, 424-434.
6. Eriksen, M. *et al.* *PLoS One*. 2014, 9, 1–15.
7. Tian, H. *et al.* *Int. J. Biol. Macromol.*2018, 120, 475–490.
8. Božič, M., Majerič, M., Denac, M. & Kokol, V. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015.
9. Embrapa, 2019. *Embrapa*. [Online] Available at: <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos> [Acesso em 22/05/2019 maio 2019].
10. Song, F., Tang, D. L., Wang, X. L. & Wang, Y. Z. *Biomacromolecules*.2011, 12, 3369–3380
11. Tropini, V., Lens, J., Mulder, W. J. & Silvestre, F. *Ind. Crops and Prod.* 2004, **20**, 281–289.
12. Insaward, A., Duangmal, K. & Mahawanich, T. *J. Agric. Food Chem.* 2015,63, 9421-9426.
13. Seung, Y. C. & Rhee, C. *LWT - Food Sci. Technol.* 2004,37, 833–839.
14. Ozdal, T., Capanoglu, E. & Altay, F. *Food Res. Int.*2013, 51, 954–970.
15. Rawel, H. M. & Rohn, S. *Int. J. Biol. Macromol* 2002. 30, 137–150 (2002).
16. Prodpran, T., Benjakul, S. & Phatcharat, S. *Int. J. Biol. Macromol.* 2012, 51, 774–782.
17. Buffo, R. A. & Han, J. H. *Innov. Food Packag.* 2005, 277–300.