

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

INFLUÊNCIA DO TEOR DE GLICEROL NAS PROPRIEDADES DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE PROTEÍNA DE SOJA ISOLADA

Patrícia Coffferri^{1*}, Charon T. de Moraes¹, Bruna Monticelli¹ e Ruth M. C. Santana¹

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

Resumo: A proteína de soja isolada (PSI) tem sido considerada uma importante alternativa no âmbito dos biofilmes, por suas boas propriedades de barreira e de formação de filmes. No entanto, para que se alcance boas propriedades mecânicas a proteína deve ser plastificada. Plastificantes modificam as propriedades dos filmes aumentando a extensibilidade e flexibilidade e diminuindo a coesão e rigidez destes. Sendo assim, neste trabalho buscou-se estudar o efeito do teor de glicerol nas propriedades de filmes a base de PSI, estudando as propriedades mecânicas, de absorção de umidade e solubilidade. Para isto, foram produzidos filmes de PSI, pelo método de *casting* (a 70°C e 60 min), com teores de glicerol de 10%, 20% e 30% em massa. Verificou-se que um aumento no teor de glicerol eleva a elongação máxima na ruptura dos filmes, reduzindo sua rigidez. No entanto, este aumento eleva também a absorção de umidade e a solubilidade dos filmes, aumentando o caráter hidrofílico do material.

Palavras-chave: *Proteína de Soja Isolada, plastificação, glicerol, propriedades mecânicas, solubilidade.*

Influence of glycerol in the properties of biodegradable films soy protein isolated-based

Abstract: Soy protein isolated (SPI), a residue of the vegetable oil industry, has been considered an important alternative in biofilms, due to its good barrier properties and film formation. However, in order to achieve good mechanical properties the protein must be plastified. Plasticizers modify the properties of the films increasing the extensibility and flexibility and reducing their cohesion and stiffness. Glycerol is one of the main plasticizers used in conjunction in natural polymers. Thus, in this work, the effect of the glycerol content on the properties of PSI-based films was investigated, studying the mechanical properties, moisture absorption and solubility. For this, PSI films were produced by the casting method (at 70 ° C and 60 min), with glycerol contents of 10%, 20% and 30% by mass. It has been found that an increase in the glycerol content increases the maximum elongation at the rupture of the films, reducing their stiffness. However, this increase increases the moisture absorption and the solubility of the films, increasing the hydrophilic character of the material.

Keywords: *Soy Protein Isolated, plastification, glycerol, mechanical properties, solubility.*

Introdução

Embalagens são necessárias para preservar as características organolépticas, nutricionais e de higiene dos alimentos durante o armazenamento e comercialização. As embalagens de plásticos derivados do petróleo são amplamente utilizadas nos dias atuais, no entanto, estas não são biodegradáveis, e apresentam dificuldades de reciclagem em larga escala devido à falta de separação e coleta destes, o que leva a graves problemas ecológicos.[1-2] Geyer et al (2017) informaram que em 2015 cerca de 6,3 milhões de toneladas de resíduos plásticos foram gerados e que cerca de 79% destes foi disposto no meio ambiente.[3] Uma solução para estes problemas é a produção de biopolímeros derivados de recursos naturais, que são potenciais substitutos aos materiais poliméricos sintéticos à base de petróleo, devido ao seu baixo custo de produção, grande disponibilidade e por serem recursos renováveis e biodegradáveis. [5-8]

A proteína de soja é uma representante importante das proteínas vegetais, sendo que, no Brasil, a soja é a maior cultura em grãos segundo dados do IBGE de 2018. [9] A proteína de soja isolada (PSI) é uma mistura complexa de proteínas com propriedades moleculares muito distintas. As principais proteínas componentes desta possuem massas moleculares variando de 200 a 600 kDa. Cerca de 90% da soja são globulinas, que podem ser fracionadas em 2S, 7S, 11S e 15S de acordo com os seus coeficientes de sedimentação. A glicinina (7S) e a β -conglucina (11S) são as duas principais frações da proteína de soja sendo seus teores de cerca de 37% e 31% do total extraível, respectivamente. Estas são as frações da proteína que possuem capacidade de polimerização, sendo globulinas compostas pela união de duas ou mais subunidades, as quais são formadas por pequenas cadeias polipeptídicas. As globulinas 7S são glico-proteínas triméricas compostas de seis diferentes combinações de três subunidades associadas via interações hidrofóbicas. Já as globulinas 11S são constituídas por dois anéis hexagonais sobrepostos, cada um contendo três pares dissulfeto hidrofobicamente associados e ligados a subunidades ácidas e básicas. [10-11]

A formação de filmes de proteínas de soja tem sido descrita como um processo de duas etapas envolvendo a desnaturação térmica das proteínas seguida pela desidratação superficial. Após a secagem, as proteínas desdobradas se ligam através de interações intermoleculares, tais como ligações dissulfureto e interações hidrofóbicas, levando à formação de uma rede. [10-11]

A proteína de soja consiste em cadeias laterais polares e apolares possuindo interações intra e inter-moleculares fortes, como ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, eletrostáticas e hidrofóbicas. A forte carga e interações polares entre as cadeias laterais das moléculas da proteína restringem a rotação do segmento e a mobilidade molecular, isto leva a um aumento da rigidez, do limite de escoamento e da resistência à tração originando plásticos de proteína de soja frágeis. [12]

Para a produção de embalagens flexíveis a adição de um plastificante para a obtenção de um filme com boas propriedades é essencial. O plastificante reduz a interação entre moléculas de proteína e aumenta a flexibilidade, extensibilidade e processabilidade de plásticos de proteína de soja. [12]

Plastificantes são moléculas pequenas de baixa volatilidade que, quando adicionadas a materiais poliméricos, modificam a organização tridimensional, diminui forças intermoleculares de atração e aumentando o volume livre e a mobilidade das cadeias.[12] Como resultado dessa reorganização, os plastificantes modificam as propriedades dos filmes aumentando a extensibilidade, dispensabilidade e flexibilidade e diminuindo a coesão, elasticidade e rigidez. Plastificantes com menor massa molecular são mais facilmente incorporados na matriz proteica e exibem assim melhor efeito plastificante como é o caso do glicerol. [5] O glicerol (1,2,3-propanotriol) é um composto orgânico pertencente a função álcool, líquido a temperatura ambiente (25 °C), incolor, inodoro e viscoso. [12]

Desta forma, levando-se em conta a importância do plastificante na formação e nas propriedades de filmes para aplicação em embalagens flexíveis biodegradáveis, neste trabalho buscou-se avaliar o efeito do teor do plastificante glicerol nas propriedades mecânicas e de interação com a água de filmes a base de proteína de soja isolada produzidos pelo método de *Casting* com aquecimento.

Experimental

2.1 Materiais

A proteína de soja isolada usada em este 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).

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 8% da mistura de proteína de soja e glicerol, sendo que a composição desta foi variada nas seguintes frações, 90/10, 80/20 e 70/30 de PSI/glicerol (% w/% w). 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.

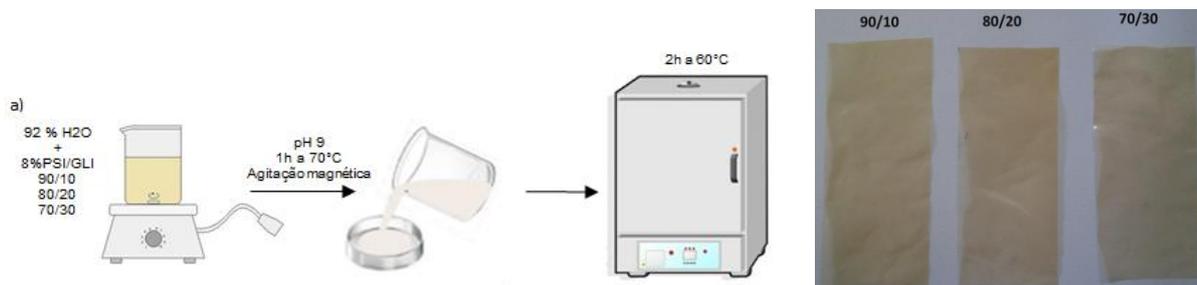


Figure 1. Esquema de confecção e imagens dos filmes produzidos com diferentes teores de PSI/GLI.

2.3 Caracterização

2.3.1 Ensaio mecânico de tração

As propriedades mecânicas de alongamento e tensão na ruptura dos filmes foram determinadas por meio do ensaio de tensão sob tração de acordo com a ASTM D882-2012. Para cada filme, no mínimo cinco corpos de prova retangulares de 80 x 25 mm foram armazenados em dessecador por pelo menos 48 h. Os corpos de prova foram então ensaiados em um equipamento de testes universais (INSTRON, Modelo 3367, EUA) sendo submetidos a uma separação inicial de 20 mm e taxa de separação de 10 mm.min⁻¹ com célula de carga com capacidade de 50 N. Os ensaios foram realizados no Instituto Federal Sul-rio-grandense.

2.3.2 Absorção de umidade

Os resultados de absorção de umidade foram obtidos de acordo com a Norma ASTM D 570, onde as amostras de 3x2 cm foram previamente pesadas, mantidas em estufa a 60°C por 24h, resfriadas em dessecador e novamente pesadas para obter a variação de umidade da amostra.

2.3.3 Solubilidade

O ensaio de solubilidade foi realizado conforme modificações no método proposto por Fakhoury et al. (2012) [13]. Amostras de 2x3 cm foram secas em dessecador por 48 h para determinação da sua massa inicial. Estas foram então imersas em 50 mL de água, agitadas por 24 h 30°C. As amostras foram novamente secas em dessecador por 24h e pesadas novamente. O percentual de massa perdida durante as 24 h de agitação em meio aquoso corresponde à solubilidade do filme.

Resultados e Discussão

Propriedades mecânicas

Avaliar a capacidade da embalagem em manter sua integridade durante a estocagem e assim proteger o alimento embalado são requisitos indispensáveis, onde a elongação e a tensão na ruptura são as principais propriedades mecânicas consideradas em filmes biodegradáveis. [12,14] Na Figura 2 são apresentados os resultados das propriedades mecânicas obtidas do ensaio de tração em função do teor de glicerol.

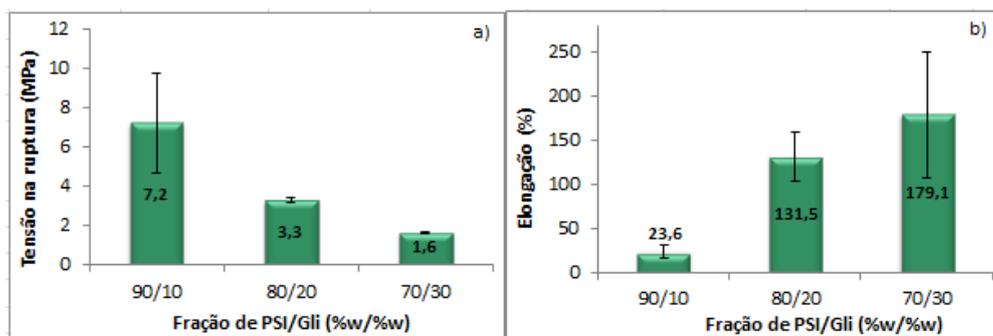


Figura 2. Propriedades mecânicas de tração dos filmes de PSI/GLI: a) tensão na ruptura b) Elongação.

Verifica-se que o aumento do teor de glicerol na mistura provoca uma redução da tensão na ruptura e provoca um aumento da porcentagem de alongação do filme. Este comportamento era esperado devido à adição do plastificante criar um impedimento estérico entre as cadeias da proteína, levando assim ao aumento dos espaços livres na estrutura o que ocasiona em redução da tensão necessária para a ruptura das ligações e no aumento da flexibilidade do material. [12]

Propriedades de interação com a água

Na Figura 3 são apresentados os resultados obtidos no ensaio de absorção de umidade, sendo esta uma propriedade muito importante quando se trata de filmes para o setor de embalagens, visto que uma baixa absorção é desejada para garantir a maior durabilidade dos alimentos. [10]

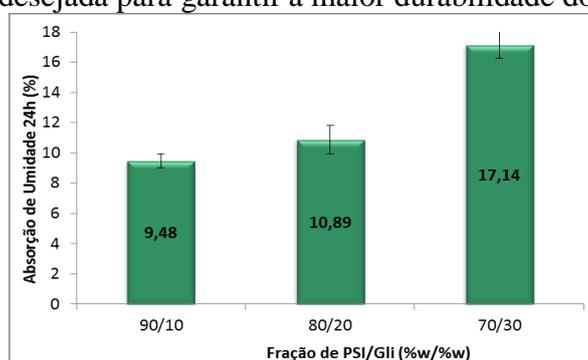


Figura 3. Resultados do ensaio de absorção de umidade.

Observa-se que o aumento no teor de glicerol provoca o aumento da porcentagem de água absorvida em 24h de análise. Isto ocorre devido à natureza hidrofílica apresentada pela molécula de glicerol. [10-12]

Na Figura 4 pode-se avaliar o efeito do aumento do teor de glicerol na solubilidade em água dos filmes. A solubilidade é um parâmetro importante na aplicação de filmes biodegradáveis em alimentos, e dependerá da natureza e composição do alimento a ser estocado. [12]

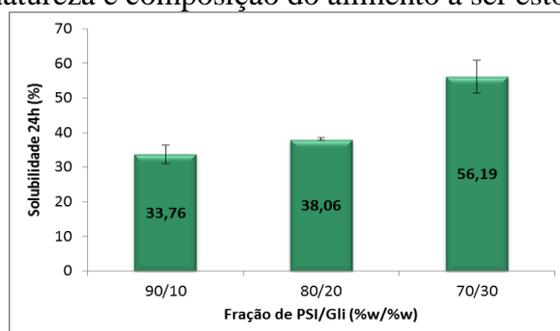


Figura 4. Influência do teor de glicerol na solubilidade dos filmes.

Pode-se verificar que o aumento no teor de glicerol provoca um aumento da solubilidade do filme, assim como para a propriedade de absorção de umidade, isto ocorre devido ao caráter hidrofílico apresentado pelo plastificante glicerol. A solubilidade em água de filmes biodegradáveis é uma propriedade física utilizada para avaliar a resistência destas embalagens em meio aquoso, e está diretamente relacionada com a hidrofiliabilidade dos filmes. [10-12]

Conclusões

A proteína de soja dá origem a peças rígidas quando não plastificada, desta forma, para a produção de embalagens flexíveis o uso de plastificantes se torna essencial. Neste trabalho buscou-se avaliar o efeito da interação do glicerol com a PSI. O estudo demonstrou que o aumento no teor de plastificante elevou a porcentagem de alongação dos filmes, o que era desejado, pois, embora este efeito seja acompanhado de uma redução da tensão na ruptura, ele indica uma redução na rigidez ocasionada pelo aumento do espaçamento entre as cadeias poliméricas. No entanto, a elevação do teor de glicerol provocou também aumento na absorção de umidade e na solubilidade dos filmes, devido ao caráter hidrofílico deste. Desta forma, o teor considerado ideal neste estudo foi o de 20% de plastificante, pois com este foi possível um aumento de cerca de 107% na alongação dos filmes se comparado ao filme com 10% de glicerol, não elevando significativamente a absorção de umidade e a solubilidade do filme. O teor de 10% foi considerado baixo devido a sua baixa alongação e consequente alta rigidez, já o teor de 30% teve valores de absorção de umidade e solubilidade significativamente elevados, demonstrando ser um teor muito alto de plastificante.

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. A. González; C. I. Alvarez Igarzabal. *Food Hydrocolloids*, 2013.
2. Q. Wu; L. Zhang. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2001, 40, 1879–1883.
3. R. Geyer; J. R. Jambeck; K. Law. *Science Advances*. 2017, v. 3, n. 7, p. 5.
4. M. Božič et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015.
5. J. Rhim et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, p 3059–3066.
6. F. Song et al. *Biomacromolecules*. 2011, 12, 3369–3380.
7. H. Tian et al. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018, v. 120, p. 475–490.
8. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola - LSPA, Março 2019. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-pecuaria/9201-levantamento-sistematico-da-producao-agricola.html?=&t=destaques>> Acesso em: 01/05/2019
9. S. Kokoszka et al. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 2010, v. 11, n. 3, p. 503–510.
10. Y. C. Seung; C. Rhee. *Food Science and Technology*. 2004, v. 37, n. 8, p. 833–839.
11. S. Utsumi; J. E. Kinsella. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1985, v. 33, n. 2, p. 297–303.
12. D. Carpiné, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2015.
13. F. M. Fakhoury; S. M. Martelli; L.C. Bertan; F. Yamashita; I. L. H. Mei; F. P. Queiroz. *LWT–Food Science and Technology*. 2012, v. 49, n. 1, p. 149–154.
14. R. A. Buffo; J.H. Han. *Innovations in Food Packaging*. 2005, p. 277–300.