



EFEITOS DA ADIÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DE FILMES POLIMÉRICOS DE PROTEÍNA DE SOJA ISOLADA

A. S. Oliveira¹, M. C. Casagrande¹, R. M. C. Santana¹

1 – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande
do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

E-mail: alessandra.sdo@gmail.com

RESUMO

Substituir embalagens convencionais por biodegradáveis pode contribuir para a redução do impacto ambiental pelo seu descarte. Filmes de proteína de soja são substitutos promissores, mas as suas propriedades ainda não são competitivas aos polímeros tradicionais. Ácidos orgânicos podem promover ligações cruzadas em biopolímeros, melhorando suas propriedades físico-químicas. O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da adição dos ácidos cítrico, málico e tânico nas propriedades térmicas de filmes de proteína de soja isolada. Para isto, foram utilizadas as técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Foram obtidos indícios de reticulação química nos filmes com ácido málico e ácido tânico, assim como reticulação física para os filmes com ácido cítrico e tânico. Além disso, os filmes aditivados apresentaram redução na altura e formato do pico referente à etapa de degradação térmica da proteína de soja, indicando que a cinética de degradação térmica foi reduzida.

Palavras-chave: Proteína de soja isolada; ácido cítrico; ácido málico; ácido tânico; filmes poliméricos; propriedades térmicas.

INTRODUÇÃO

A poluição plástica é uma ameaça a todos os ecossistemas terrestres, e embora a maioria dos plásticos sejam inertes, a sua decomposição é muito lenta. Apesar disso, o estilo de vida moderno é altamente dependente do uso diário de plásticos, dos quais as embalagens são o principal gerador de resíduos plásticos em todos os setores industriais (1). A combinação da grande produção de polímeros com os baixos índices de reciclagem ou reuso resulta no seu acúmulo no meio ambiente, causando grandes impactos ambientais (2).

A produção de polímeros biodegradáveis se apresenta como uma forma de reduzir os impactos causados pelos polímeros não biodegradáveis. Entre as substâncias naturais que podem ser usadas para criar filmes biodegradáveis, as proteínas são promissoras devido à sua alta capacidade de formação de filmes, abundância, e rápida biodegradabilidade. No entanto, os filmes de polímeros naturais apresentam propriedades físico-químicas limitadas em comparação aos filmes poliméricos convencionais (3).

Uma forma de melhorar as propriedades físico-químicas dos filmes de proteína é adicionar agentes reticulantes ao polímero, induzindo ligações cruzadas que formam uma estrutura tridimensional mais estável. Os agentes reticulantes tradicionais, como o glutaraldeído, apresentam uma performance excelente, mas sua toxicidade limita a sua aplicação. Ácidos carboxílicos e polifenóis naturais tem sido estudados em diversos trabalhos como alternativa aos agentes de reticulação tradicionais (4, 5, 6, 7, 8, 9).

Conhecer as propriedades térmicas de um polímero é fundamental para otimizar seu processamento, durabilidade e desempenho. O objetivo desse trabalho é avaliar o efeito da adição de ácidos orgânicos (ácido cítrico, ácido málico e ácido tânico) nas propriedades térmicas de filmes poliméricos de proteína de soja isolada (PSI). Para isso, filmes de PSI sem e com cada tipo de ácido, foram produzidos pelo método de *casting* e, para estudo de suas propriedades físico-químicas, foram realizadas as análises termogravimétrica (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizando como base a metodologia desenvolvida em (8), foram produzidos quatro filmes poliméricos pelo método de *casting*. O filme base contém proteína de soja isolada e glicerol (GL), enquanto nos outros filmes, além desses, foram adicionados ácido cítrico (AC), ácido málico (AM) ou ácido tânico (AT). A solução formadora de filmes foi obtida a partir da dissolução da PSI (6,5% m/m de solução) e do GL (20% m/m de PSI) em água destilada. Nos filmes aditivados, os ácidos orgânicos foram incorporados na quantidade de 5% m/m de PSI. Para ajustar o pH em 9,0, foi utilizada uma solução 2M de hidróxido de sódio. A solução foi homogeneizada durante 1 hora por agitação magnética, em temperatura de 75 °C.

Para redução das bolhas de ar, utilizou-se banho de ultrassom por 30 minutos. A solução foi então vertida em placa de poliestireno e colocada na estufa em temperatura de 65 °C por 2 horas para evaporação do solvente. Foram obtidos, então, quatro filmes: PSI, PSI+AC, PSI+AM e PSI+AT.

Para a realização da análise termogravimétrica (TGA), utilizou-se uma balança termogravimétrica da marca TA Instruments, modelo Q50, usando atmosfera de nitrogênio com fluxo de 90 mL/min. As amostras, com massa em torno de 15 mg, foram submetidas a uma rampa de aquecimento desde a temperatura ambiente até 950 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada utilizando o calorímetro diferencial de varredura da marca TA Instruments, modelo Q20. As amostras, com massa em torno de 5 mg, foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 10 °C/min e circulação de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Foram realizados dois ciclos de aquecimento, desde a temperatura ambiente até 250 °C. Ambas as curvas de TGA e DSC foram geradas e analisadas utilizando o *software* TA Universal Analysis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva de TGA mostra a perda de massa que ocorre quando uma amostra é submetida a uma rampa de aquecimento. A Figura 1 mostra as curvas de TGA do filme base e dos filmes com ácido cítrico, málico e tânico, onde é possível observar dois eventos de perda de massa. A partir da primeira derivada da curva de TGA, obtém-se as curvas de termogravimetria derivada (DTG). As curvas de DTG complementam as de TGA pois facilitam a visualização de eventos consecutivos de perda de massa que podem ser confundidos como um evento único nas curvas de TGA. As curvas de DTG dos filmes estudados são apresentadas na Figura 2.

O primeiro evento, que ocorre entre 50 e 150 °C, é atribuído à evaporação de água. O segundo evento, entre 150 e 450 °C, apresenta um ombro e vários picos consecutivos. O ombro que ocorre entre 150 e 275 °C pode ser atribuído à evaporação do plastificante glicerol e à quebra de ligações instáveis na proteína de soja. Os picos consecutivos entre 250 e 450 °C mostram a ocorrência de reações simultâneas que podem ser relacionadas à degradação da cadeia peptídica principal da proteína de soja através da cisão das ligações C-C, C-N e C-O (8, 9).

Figura 1. Curvas de TGA do filme base e dos filmes contendo os ácidos orgânicos.

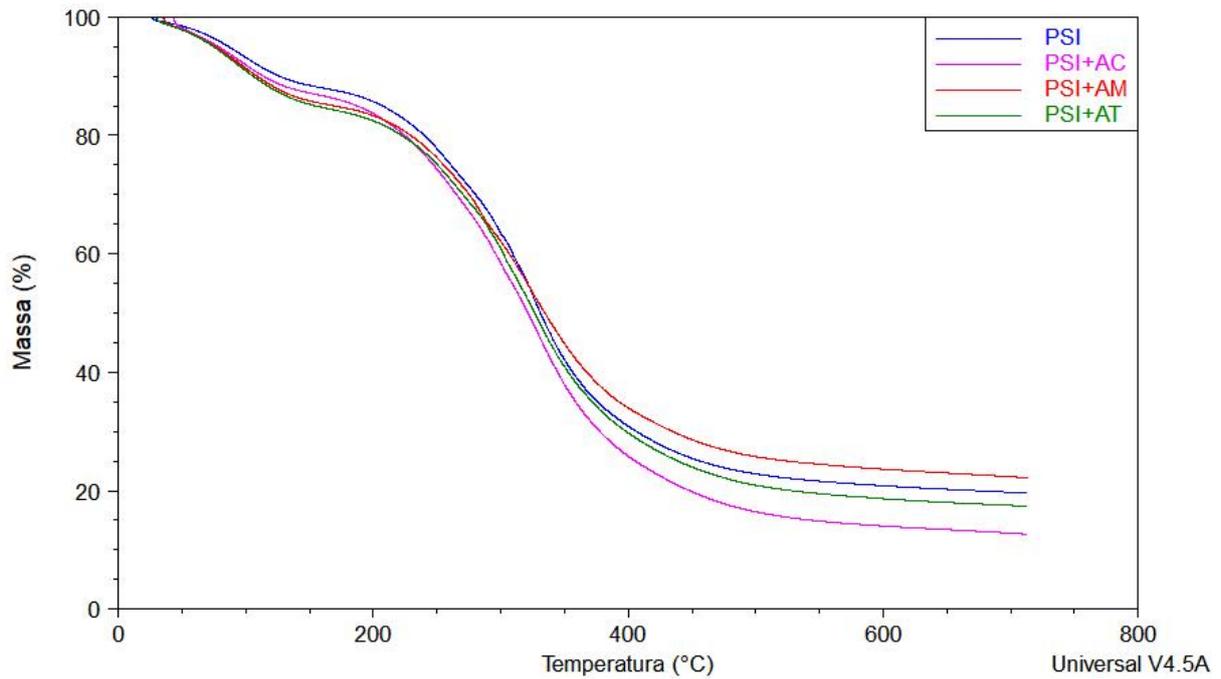
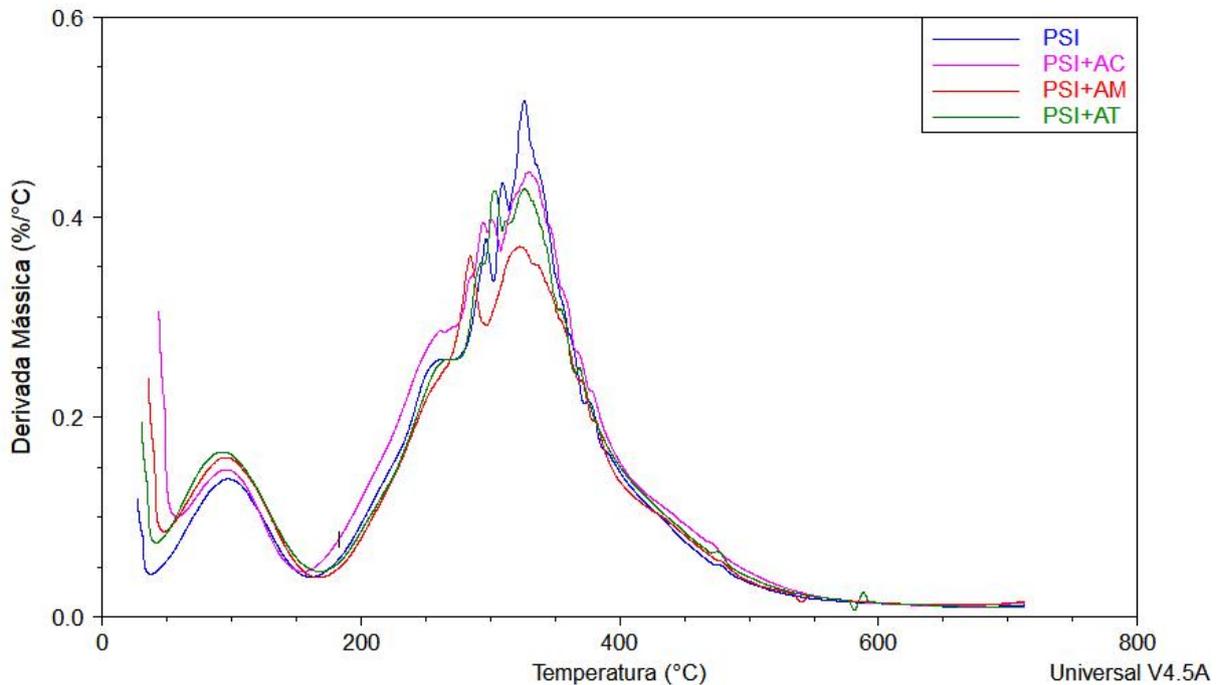


Figura 2. Curvas de DTG do filme base e dos filmes contendo ácidos orgânicos.



O teor de umidade das amostras submetidas à TGA está diretamente relacionado à área abaixo do pico referente à evaporação de água. Dessa forma, conforme observa-se na Figura 2, os filmes de proteína de soja isolada contendo ácido cítrico, málico e tânico apresentaram maior quantidade de água do que o filme

base. Este pode ser um indicativo de que formou-se uma rede de reticulação e as moléculas de água ficaram ocluídas dentro dessa estrutura. O filme de proteína de soja isolada com ácido cítrico mostrou menor teor de umidade entre os filmes modificados, o que pode indicar que ele contém menos pontos de reticulação do que os filmes com ácido málico e tânico e, por isso, teve menos água ocluída. A menor formação de ligações cruzadas pode ter sido causada por impedimentos estéricos na molécula de ácido cítrico (10).

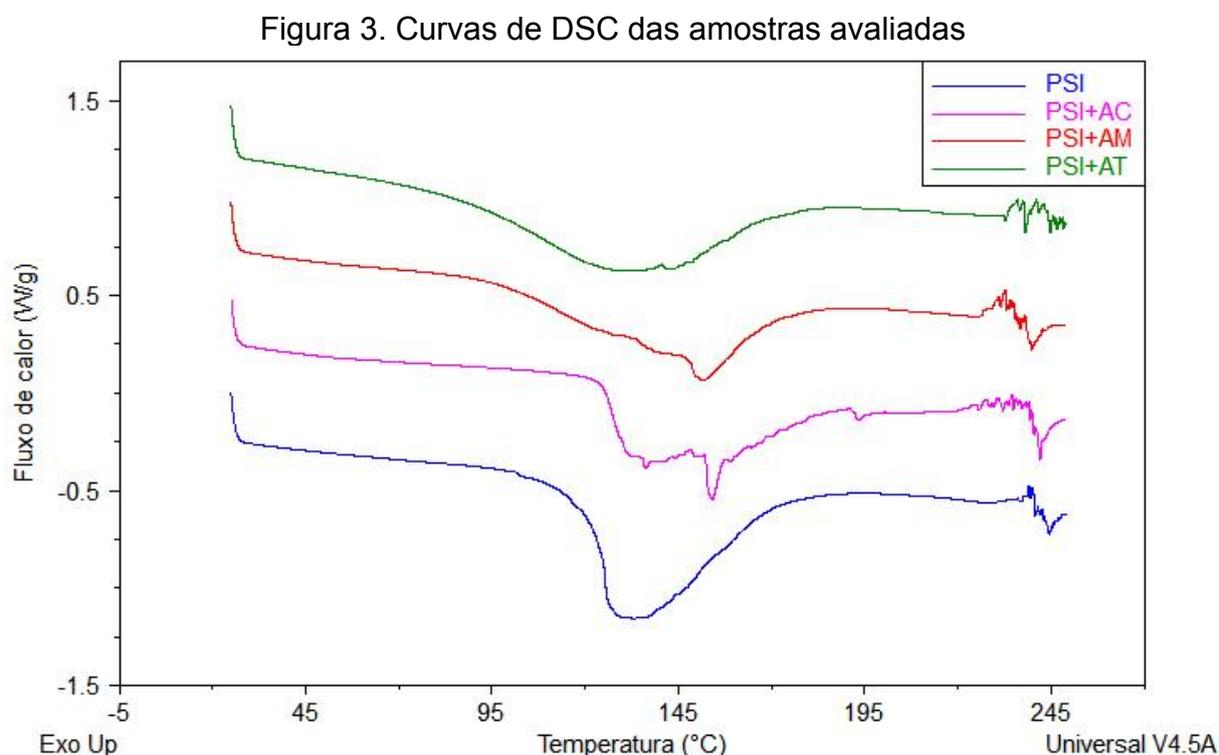
A Tabela 1 contém os dados obtidos nos termogramas dos filmes avaliados. As temperaturas no ponto de perda de massa máxima de cada evento da DTG não tiveram variação significativa. Porém, a diferença no formato e redução da intensidade dos picos de DTG evidenciam que a adição dos ácidos cítrico, málico e tânico teve como efeito uma cinética de degradação térmica mais lenta. Resultados semelhantes foram obtidos em (11) e (12).

Tabela 1. Dados obtidos nos termogramas das amostras avaliadas.

Amostra	Temperatura em 70% de perda de massa (°C)	Temperatura no ponto máximo dos principais picos da DTG (°C)			Resíduo em 700°C (%)
		Água	Glicerol/PSI instáveis	PSI	
PSI	406,38	96,9	255,51	326,56	19,72
PSI+AC	377,72	100,28	253,63	330,26	12,83
PSI+AM	434,74	99,08	284,03	327,11	22,35
PSI+AT	398,3	94,14	261,22	326,63	17,51

O teor de resíduos pode ser relacionado com a ocorrência de ligações cruzadas. O filme de proteína de soja isolada com ácido málico apresentou o maior teor de resíduos entre os quatro filmes produzidos, uma indicação de que houve a formação de ligações cruzadas covalentes entre o ácido málico e a proteína de soja isolada. O filme base obteve o segundo maior teor de resíduos, o que pode ser explicado pela formação de ligações cruzadas covalentes devido à oxidação das ligações sulfidril (S-H) em ligações dissulfeto (S-S) (13). O teor de resíduos menor para os filmes contendo ácido cítrico e ácido tânico pode ser devido à predominância da ocorrência de ligações cruzadas físicas através de ligações de hidrogênio (6).

A Figura 3 mostra as curvas de DSC das amostras avaliadas. O primeiro evento, entre 100 e 180 °C, é endotérmico e pode ser relacionado à evaporação da água e volatilização de componentes de menor massa molar, sendo os picos mais largos dos filmes de PSI com ácido. Verifica-se também um segundo evento exotérmico, em torno de 240 °C para o filme de PSI e de 230 °C para os filmes com ácido, destacando-se o filme com AM, que pode ser um indicativo da ocorrência de reações de reticulação. Em torno de 245 °C, observa-se o terceiro evento para a PSI e de 240 °C para as amostras com ácido, que é endotérmico e pode ser atribuído à degradação da proteína de soja isolada. Cabe destacar que a amostra com AT apresenta eventos exotérmicos e endotérmicos consecutivos dificultando o cálculo das entalpias dos eventos.



A Tabela 2 apresenta os dados extraídos das curvas de DSC dos filmes estudados. Verifica-se que a entalpia associada ao evento exotérmico, que pode ser proveniente de reações de reticulação, é maior para o filme contendo ácido málico, seguido pelo filme contendo ácido tânico.

Tabela 2. Dados referentes aos eventos da DSC das amostras avaliadas.

Amostra	T _{endo1} (°C)	ΔH _{endo1} (J/g)	T _{exo} (°C)	ΔH _{exo} (J/g)	T _{endo2} (°C)	ΔH _{endo2} (J/g)
PSI	131,00	142,60	239,09	0,67	244,54	1,11
PSI+AC	154,14	89,81	-	-	241,96	4,16
PSI+AM	151,22	102,37	232,73	4,78	239,84	1,56
PSI+AT	126,14	125,10	241,15	2,17	*	*

*Não foi possível determinar e calcular.

CONCLUSÃO

Foram preparados neste trabalho filmes poliméricos de proteína de soja isolada com a adição de ácido cítrico, málico e tânico, tendo em vista a utilização dos mesmos como matéria prima para embalagens alimentícias. As propriedades térmicas dos filmes foram comparadas com um filme base com somente proteína de soja isolada, com o objetivo de avaliar os efeitos da adição dos ácidos orgânicos nestas propriedades.

Analisando em conjunto as curvas de TGA, DTG e DSC dos filmes estudados, verificou-se indícios de que houve a formação de ligações cruzadas covalentes entre a proteína de soja isolada e os ácidos málico e tânico. Os filmes contendo ácido málico e tânico apresentaram maior teor de umidade, o que pode indicar a oclusão de água dentro da estrutura de reticulação na proteína de soja isolada. Adicionalmente, os filmes contendo ácido málico e ácido tânico apresentaram as entalpias mais altas no evento exotérmico na DSC, que pode ser atribuído à formação de ligações cruzadas covalentes. Sugere-se que o ácido cítrico formou, em sua maioria, ligações cruzadas físicas por ligações de hidrogênio, justificado pelo teor de umidade mais baixo e pelo pico exotérmico de reticulação com baixa intensidade. Observando o teor de resíduos dos filmes, o filme com ácido málico apresentou maior teor de resíduos do que o filme base, sendo outro indicativo de reticulação. O teor de resíduos do ácido tânico foi mais baixo, mostrando que provavelmente o ácido tânico formou ligações cruzadas químicas e físicas.

A mudança no formato e a redução da intensidade dos picos nos filmes contendo ácidos indica que houve redução da cinética da degradação. No entanto, não houve diferença significativa nas temperaturas dos pontos de máxima perda de massa. Dessa forma, mais estudos são necessários para melhor compreensão dos

efeitos da adição dos ácidos orgânicos nas propriedades térmicas dos filmes de proteína de soja isolada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e CAPES-PROEX pelos recursos utilizados neste trabalho, e ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) e Núcleo de Sustentabilidade da UFRGS pela infraestrutura cedida.

REFERÊNCIAS

- (1) ASSAD, I., BHAT, S. U., GANI, A., & SHAH, A. Protein based packaging of plant origin: Fabrication, properties, recent advances and future perspectives. *INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES*, 164, 707–716, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.140>.
- (2) ASGHER, M., QAMAR, S. A., BILAL, M., & IQBAL, H. M. N. Bio-based active food packaging materials: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials. *FOOD RESEARCH INTERNATIONAL*, 137(June). 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109625>.
- (3) ERDEM, B. G., KAYA, S. Characterization and application of novel composite films based on soy protein isolate and sunflower oil produced using freeze drying method. *FOOD CHEMISTRY*, 366, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130709>.
- (4) ZHANG, W.; ROY, S.; ASSADPOUR, E.; CONG, X.; JAFARI, S. M. Cross-linked biopolymeric films by citric acid for food packaging and preservation. *ADVANCES IN COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, v. 314, p. 102886, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102886>.
- (5) ZHANG, W., ROY, S., EZATI, P., YANG, D. P., & RHIM, J. W. Tannic acid: A green crosslinker for biopolymer-based food packaging films. *TRENDS IN FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY*, v. 136, p. 11–23), 2023. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.04.004>
- (6) XU, Y., HAN, Y., CHEN, M., LI, J., LI, J., LUO, J., & GAO, Q. A soy protein-based film by mixed covalent cross-linking and flexibilizing networks. *INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS*, v. 183, p. 114952, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114952>.

- (7) NILSUWAN, K., ARNOLD, M., BENJAKUL, S., PRODPRAN, T., & DE LA CABA, K. Properties of chicken protein isolate/fish gelatin blend film incorporated with phenolic compounds and its application as pouch for packing chicken skin oil. *FOOD PACKAGING AND SHELF LIFE*, v. 30, p. 100761, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100761>.
- (8) COFFERRI, P. Estratégias de modificação no desenvolvimento de filmes biodegradáveis a base de proteína isolada de soja. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.
- (9) PICCHIO, M. L.; LINCK, Y. G.; MONTI, G. A.; GUGLIOTTA, L. M.; MINARI, R. J.; Alvarez Igarzabal, C. I. Casein films crosslinked by tannic acid for food packaging applications. *Food Hydrocolloids*, v. 84, p. 424–434, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.06.028>.
- (10) DE CASTRO, D. P., & MARLENE SANTANA, R. C. Influence of Chemical Nature of Citric and Tartaric Acids on Reaction Time of the Crosslinking of Polyvinyl Alcohol Hydrogels. *AN ACAD BRAS CIENC*, 96(1), 20230092, 2024. <https://doi.org/10.1590/0001-3765202420230092>.
- (11) KANG, H., WANG, Z., ZHANG, W., LI, J., & ZHANG, S. Physico-chemical properties improvement of soy protein isolate films through caffeic acid incorporation and tri-functional aziridine hybridization. *FOOD HYDROCOLLOIDS*, 61, 923–932, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.07.009>.
- (12) LI, Y., CHEN, H., DONG, Y., LI, K., LI, L., & LI, J. Carbon nanoparticles/soy protein isolate bio-films with excellent mechanical and water barrier properties. *INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS*, 82, 133–140, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.072>.
- (13) SHIMADA, K., & CLAUDE CHEFTEL, J. Determination of Sulfhydryl Groups and Disulfide Bonds in Heat-Induced Gels of Soy Protein. *J. AGRIC. FOOD CHEM*, Vol. 36, Issue 1, 1988. <https://doi.org/10.1021/jf00079a038>.

EFEITOS DA ADIÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DE FILMES POLIMÉRICOS DE PROTEÍNA DE SOJA ISOLADA

ABSTRACT

Replacing conventional packaging for biodegradable ones may contribute to reducing the environmental impact of their disposal. Soy protein isolate films are promising substitutes, but their properties are not yet competitive with traditional polymers. Organic acids may promote cross-linking in biopolymers, improving their physicochemical properties. The objective of this work is to evaluate the effects on the thermal properties of soy protein isolate films by adding citric, malic and tannic acids. To this end, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were used. Evidence of chemical cross-linking was observed in the films with malic and tannic acid, as well as physical cross-linking for the films with citric and tannic acid. Furthermore, the films containing additives showed a reduction in the height and shape of the peak referring to the thermal degradation stage of the soy protein, indicating a reduction on the films' thermal degradation kinetics.

Keywords: Soy protein isolate; citric acid; malic acid; tannic acid; polymeric films; thermal properties.