



EFEITOS DA ADIÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS EM FILMES POLIMÉRICOS DE PROTEÍNA DE SOJA ISOLADA NA SUA INTERAÇÃO COM A ÁGUA

A. S. Oliveira¹, M. C. Casagrande¹, T. S. Fanezzi¹, 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

A proteína de soja é uma potencial matéria prima para a produção de filmes biodegradáveis. A alta sensibilidade à umidade destes filmes é um obstáculo para a sua aplicação em embalagens alimentícias, pois a umidade acelera a deterioração dos alimentos. Incorporar ácidos orgânicos na matriz polimérica destes filmes pode ser uma forma de aumentar sua resistência à umidade. Neste trabalho, avaliou-se o efeito da incorporação dos ácidos cítrico, tânico e málico na interação com a água de filmes de proteína de soja isolada e glicerol. Foram conduzidos testes de solubilidade, absorção de água e absorção de umidade em ambientes com diferentes umidades relativas (33%, 75% e 98%). Observou-se que os três ácidos conferiram redução significativa nas quantidades de água e umidade absorvidas, sendo a maior obtida com o ácido tânico. Os ácidos cítrico e málico obtiveram uma pequena redução na solubilidade, enquanto o ácido tânico obteve uma redução significativa.

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

INTRODUÇÃO

Muito além de atrair a atenção do consumidor, a função primária da embalagem é proteger o alimento contra a deterioração causada por micro-organismos e variações químicas e físicas do ambiente. Cerca de 75% das embalagens alimentícias são feitas de material polimérico convencional, das quais 2% são recicladas e a maior parte é encaminhada a aterros sanitários ou incinerada, causando impactos ao meio ambiente e à vida na Terra (1). A indústria agrícola produz um grande volume de subprodutos que são uma fonte rica de matéria prima para polímeros de origem natural, biodegradáveis e renováveis (2). Por essa razão, os biopolímeros produzidos

a partir de lipídios, polissacarídeos e proteínas têm sido estudados como uma forma de reduzir os impactos causados pelos polímeros de origem petroquímica. As proteínas, por exemplo, apresentam alta capacidade de formação de filmes, baixo custo e rápida biodegradabilidade (3). No entanto, os filmes feitos de proteínas podem ter sua integridade comprometida quando submetidos a umidades altas, devido à sua natureza hidrofílica (4).

Existem diversas formas de melhorar a performance dos biopolímeros. Uma estratégia amplamente trabalhada é induzir a formação de ligações cruzadas através da utilização de agentes reticulantes. Os agentes reticulantes tradicionais, como o glutaraldeído, apresentam um desempenho excelente, mas a sua utilização é limitada devido à sua alta toxicidade. Alguns ácidos orgânicos naturais possuem a capacidade de formar ligações cruzadas com as proteínas, se mostrando como uma alternativa não tóxica e de baixo custo aos agentes reticulantes tradicionais (5).

Visto que a umidade pode comprometer a integridade da embalagem e acelerar a deterioração do seu conteúdo, o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito na interação com a água de filmes poliméricos de proteína de soja isolada (PSI) aditivados com ácidos orgânicos (ácido cítrico (AC), ácido málico (AM) e ácido tânico (AT)), produzindo as amostras PSI, PSI+AC, PSI+AM, PSI+AT. Para atingir esse objetivo, as amostras foram submetidas aos ensaios de solubilidade, absorção de água e absorção de umidade em ambientes com umidades relativas (UR) de 33%, 75% e 98%.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados neste trabalho foram:

- Água destilada;
- Ácido cítrico anidro P.A. (Neon, Brasil);
- Ácido málico (DL) P.A. (Êxodo Científica, Brasil);
- Ácido tânico P.A. (Êxodo Científica, Brasil);
- Cloreto de magnésio (Êxodo Científica, Brasil);
- Cloreto de sódio (Neon, Brasil);
- Glicerol (Dinâmica, Brasil);
- Hidróxido de sódio em micro pérolas P.A. (Neon, Brasil);
- Proteína de soja isolada;

- Sulfato de potássio (Neon, Brasil).

Os filmes biopoliméricos foram produzidos pelo método de *casting*, utilizando como base a metodologia desenvolvida em (6). O filme controle foi preparado através da dissolução da proteína de soja isolada – PSI (6,5% m/m de solução) e do glicerol (20% m/m de PSI) em água destilada. Nos filmes com adição de agente reticulante, incorporou-se ácido cítrico (AC), málico (AM) ou tânico (AT) no teor de 5% m/m de PSI. O ajuste de pH foi feito com solução 2M de hidróxido de sódio. A solução foi mantida sob agitação magnética por 1 hora, em temperatura de 75 °C. Após o tempo de reação, a solução foi colocada em banho de ultrassom por 30 minutos, para redução das bolhas de ar e, em seguida, vertida em placa de poliestireno e levada à estufa durante 2 horas, em temperatura de 65 °C, para evaporação do solvente. Dessa forma, foram produzidas quatro amostras: PSI, PSI+AC, PSI+AM e PSI+AT.

Antes da realização dos ensaios de solubilidade, absorção de água e absorção de umidade, as amostras com dimensão de 2x3 cm foram armazenadas em dessecador com sílica por 48 horas, para retirar a umidade superficial excedente. Todas as medições de massa realizadas durante a condução destes ensaios foram obtidas em balança analítica (Shimadzu, modelo AY 200, Japão) com precisão de 0,0001 g.

O ensaio para determinação da absorção de umidade seguiu a norma ASTM D 5229. Para simular um ambiente com umidade controlada, as amostras foram acondicionadas em recipientes fechados com soluções salinas saturadas de cloreto de magnésio (33% UR), cloreto de sódio (75% UR) ou sulfato de potássio (98% UR). O ensaio foi realizado em estufa, sob temperatura de 30 °C. A massa de cada amostra foi medida nos tempos 0, 2, 4, 6, 8 e 24 horas. O percentual de umidade absorvido pela amostra em cada intervalo de tempo foi calculado conforme a Equação 1, onde m_i e m_f representam a massa inicial e a massa final, respectivamente.

$$\text{Absorção de umidade (\%)} = [(m_f - m_i) / m_i] \times 100 \quad (1)$$

O ensaio de solubilidade e absorção de água foi realizado conforme o método proposto por (7). Após serem pesadas, as amostras foram imersas em 100 mL de água destilada e colocadas em uma incubadora Shaker, modelo SL-222 (Solab Científica), onde ficaram em agitação sob 30 °C por 24 horas. Decorrido o tempo de

agitação, utilizou-se papel toalha para secar a água superficial das amostras, e estas foram pesadas, para obtenção da massa úmida. Em seguida, as amostras foram levadas à estufa, em temperatura de 65 °C até terem sua massa estabilizada. As amostras foram pesadas novamente, para determinação da massa seca. O percentual de água absorvida foi calculado conforme a Equação 2 e, para calcular o percentual de solubilidade, a Equação 3 foi utilizada. Nas equações, m_u representa a massa úmida, m_s representa a massa seca estabilizada e, novamente, m_i é a massa inicial.

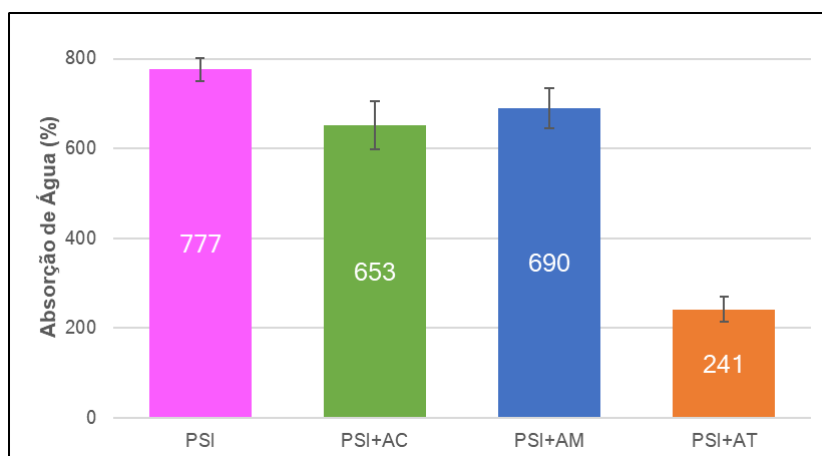
$$\text{Absorção de água (\%)} = [(m_u - m_i) / m_i] \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Solubilidade (\%)} = [(m_i - m_s) / m_i] \times 100 \quad (3)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

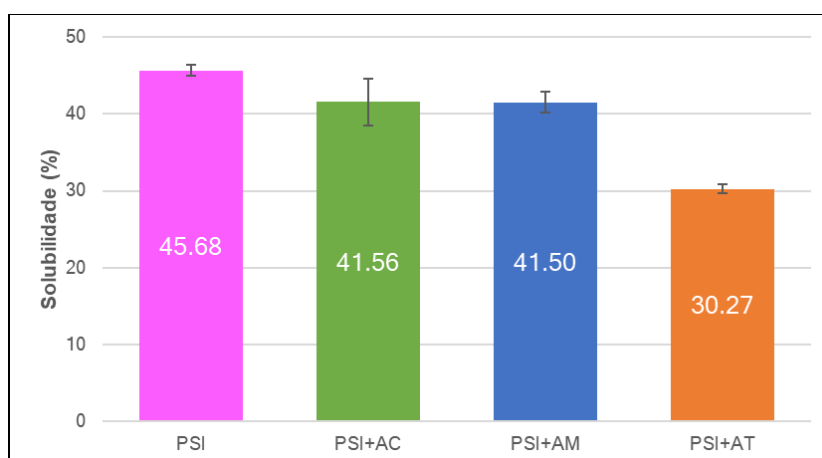
A Erro! Fonte de referência não encontrada. apresenta a quantidade de água absorvida, em porcentagem, pelos filmes após 24 horas. É possível observar que as três amostras contendo ácidos orgânicos apresentaram redução na quantidade de água absorvida, comparado ao filme de proteína de soja isolada. O filme com ácido tânico mostrou a menor absorção de água entre as quatro amostras, obtendo uma redução de 68,98% relativa à absorção de água da amostra PSI. Os aditivos ácido cítrico e ácido málico tiveram um desempenho semelhante entre si, com redução de 15,96% e 11,20% na absorção de água, respectivamente.

Figura 1. Absorção de água após 24 horas.



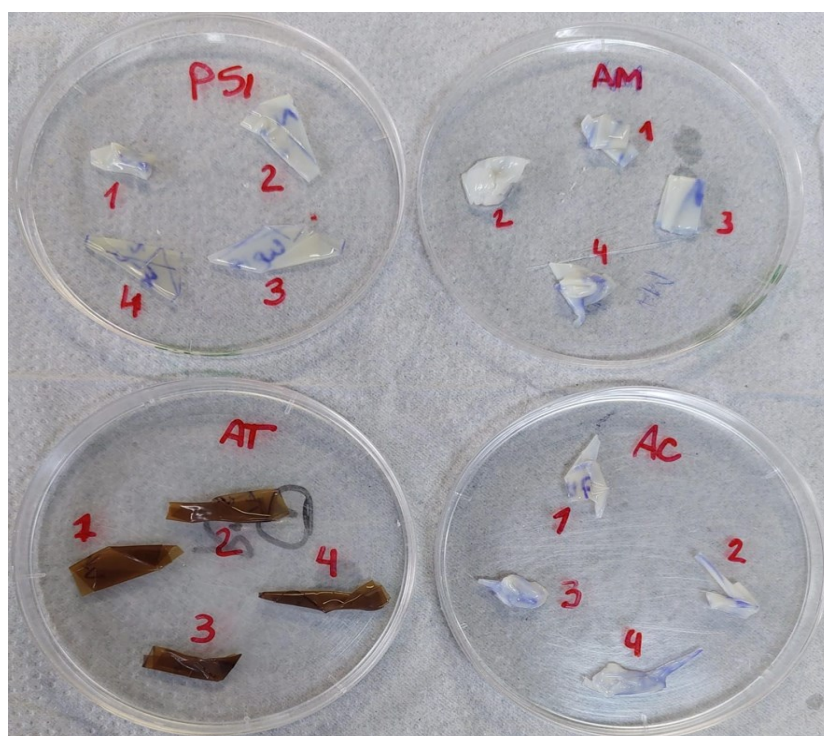
Verificou-se também que os filmes aditivados com ácidos orgânicos tiveram a solubilidade reduzida, mantendo a mesma tendência do ensaio de absorção de água, como é possível observar na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** O filme com ácido tânico obteve uma solubilidade 33,73% menor do que a amostra controle, enquanto aqueles com ácido cítrico e ácido málico obtiveram uma redução de 9,02% e 9,15%.

Figura 2. Solubilidade após 24 horas.



Essa grande redução na absorção de água do filme PSI+AT pode ser um indicativo de que houve a formação de ligações cruzadas, o que reduz os grupos hidrofílicos disponíveis para interagir com a água. A pouca diferença na absorção de água e solubilidade dos filmes PSI, PSI+AC e PSI+AM pode ser um indicativo de que o ácido cítrico e o ácido málico interagem com a proteína de soja isolada por meio de interações de hidrogênio, as quais são mais fracas e se desfazem facilmente quando expostas à água (8). Além disso, segundo Nilsuwan *et al.* (9), o maior número de grupos -OH do ácido tânico faz com que ele forme mais pontos de reticulação do que o ácido cítrico e o ácido málico, que possuem moléculas pequenas com poucos grupos -OH. A Figura 3 mostra as estruturas moleculares do ácido cítrico (a), ácido málico (b) e ácido tânico (c). Embora a solubilidade tenha sido reduzida pela utilização dos ácidos orgânicos, é importante salientar que nenhum filme manteve sua estrutura íntegra, o que pode ser observado na Figura 4

Figura 4. Amostras após 24 horas submersas em água.



As curvas de absorção de umidade ao longo de 24 horas em 33%, 75% e 98% UR são apresentadas nas Figuras 5, 6 e 7. Os resultados mostrados estão coerentes com aqueles obtidos nos ensaios de solubilidade e absorção de água. As curvas de absorção de umidade para os diferentes aditivos mantiveram tendências semelhantes nas diferentes UR, com absorções de umidade maiores quando submetidas a uma UR mais alta. Nos três ambientes, o filme contendo ácido tânico foi o que absorveu a menor quantidade de umidade ao longo de todo o período. Os filmes contendo ácido cítrico e ácido málico também absorveram menos umidade do que o filme sem aditivos. Resultados semelhantes foram obtidos por Sakkara *et al.* (10) em filmes de proteína de *Horsegram* com AC, por Thessrimuang e Prachayawarakorn (11) em filmes de amido com AM, por Coffferri (6) em filmes de PSI com AT, por Picchio *et al.* (12) em filmes de caseína com AT.

Figura 5. Absorção de umidade em 33% UR ao longo de 24 horas.

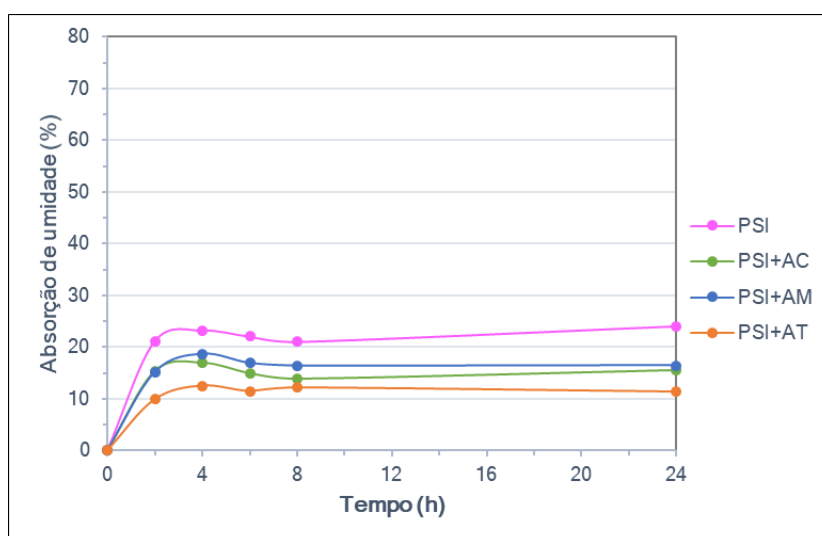


Figura 6. Absorção de umidade em 75% UR ao longo de 24 horas.

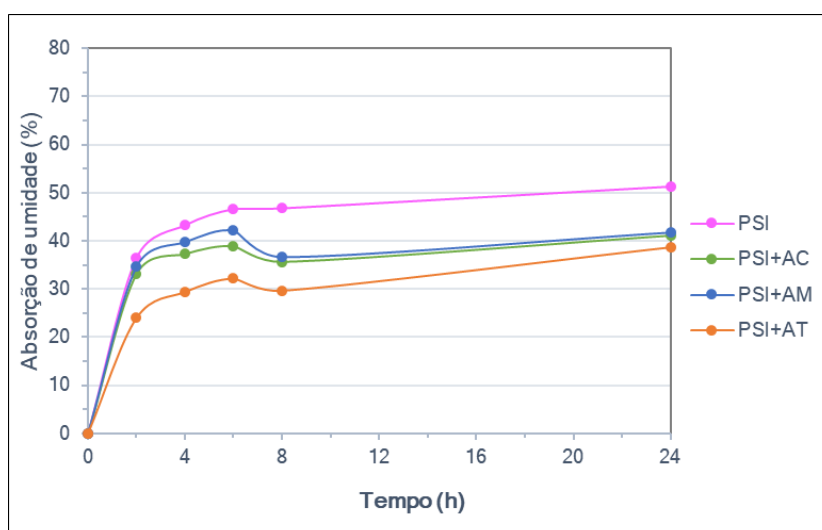
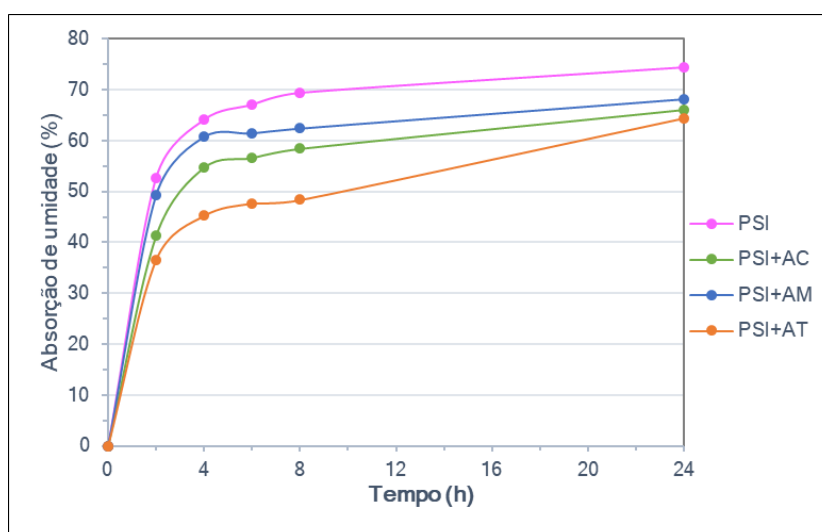


Figura 7. Absorção de umidade em 98% UR ao longo de 24 horas.



CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidos filmes de matriz de proteína de soja isolada contendo ácidos orgânicos (ácido cítrico, ácido málico e ácido tânico) como aditivos. O objetivo foi avaliar o efeito destes aditivos nas propriedades de interação com a água dos filmes, visando sua aplicação como matéria prima de embalagens alimentícias, substituindo os polímeros convencionais.

Os três ácidos promoveram o aumento da hidrofobicidade dos filmes, resultado visível pela redução da absorção de água, absorção de umidade e solubilidade dos filmes aditivados. Entre eles, o ácido tânico proporcionou a maior resistência à água e à umidade, enquanto o ácido cítrico e o ácido málico mostraram resultados semelhantes.

Apesar dos ácidos orgânicos terem aumentado a resistência à água e à umidade dos filmes, este efeito foi insuficiente pois nenhum dos filmes manteve sua estrutura intacta após o contato com a água por 24 horas, o que impossibilita sua aplicação em embalagens. Portanto, como trabalho futuro, é necessário buscar teores mais efetivos de aditivos e/ou formas complementares de aumentar a hidrofobicidade dos filmes de proteína de soja isolada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) e ao Núcleo de Sustentabilidade da UFRGS pela infraestrutura disponibilizada; ao CNPQ e CAPES-PROEX pelos recursos.

REFERÊNCIAS

- (1) WEBER MACENA M.; CARVALHO R.; CRUZ-LOPES L.P.; GUINÉ R.P.F. Plastic Food Packaging: Perceptions and Attitudes of Portuguese Consumers about Environmental Impact and Recycling. *SUSTAINABILITY*. 13(17):9953, 2021. <https://doi.org/10.3390/su13179953>
- (2) SANTHOSH, R.; NATH, D.; SARKAR, P. Novel food packaging materials including plant-based byproducts: A review. *TRENDS IN FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY*. v. 118, p. 471–489, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.10.013>
- (3) HADIDI, M.; JAFARZADEH, S.; FOROUGH, M.; GARAVAND, F.; ALIZADEH, S.; SALEHABADI, A.; KHANEGHAH, A. M.; JAFARI, S. M. Plant protein-based food packaging films; recent advances in fabrication, characterization, and applications. *TRENDS IN FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY*. v. 120, p. 154–173, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.01.013>
- (4) YIN, W.; QIU, C.; JI, H.; LI, X.; SANG, S.; MCCLEMENTS, D. J.; JIAO, A.; WANG, J.; JIN, Z. Recent advances in biomolecule-based films and coatings for active and smart food packaging applications. *FOOD BIOSCIENCE*, v. 52, p. 102378, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.102378>
- (5) 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>
- (6) 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.
- (7) FAKHOURI, F. M.; COSTA P.; YAMASHITA, F.; MARTELLI, S.M.; JESUS, R.C.; ALGANES, K.; COLLARES-QUEIROZ, F.P.; INOCENTINE-MEI, L.H.. Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. *CARBOHYDRATE POLYMERS*, v. 95, n. 2, p. 681–689, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.027>
- (8) 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>

- (9) 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>
- (10) SAKKARA, S.; VENKATESH, K.; REDDY, R.; NAGANANDA, G.; MEGHWAL, M.; PATIL, J. H.; REDDY, N. Characterization of crosslinked macrotyloma uniflorum (horsegram) protein films for packaging and medical applications. *Polymer Testing*, v. 91, p. 106794, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106794>.
- (11) THESSRIMUANG, N.; PRACHAYAWARAKORN, J. Characterization and properties of high amylose mung bean starch biodegradable films cross-linked with malic acid or succinic acid. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 27, p. 234–244, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1340-2>.
- (12) 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>.

EFEITOS DA ADIÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS EM FILMES POLIMÉRICOS DE PROTEÍNA DE SOJA ISOLADA NA INTERAÇÃO COM A ÁGUA

ABSTRACT

Soy protein is a potential raw material for producing biodegradable films. The high sensitivity to moisture of these films is an obstacle to their application in food packaging, since moisture accelerates food deterioration. Incorporating organic acids into the polymer matrix of these films can be a way to increase their moisture resistance. In this study, the effect of incorporating citric, tannic and malic acids on the interaction with water of soy protein isolate and glycerol films was evaluated. Solubility, water absorption and moisture absorption tests were conducted in environments with different relative humidity levels (33%, 75% and 98%). It was observed that the three acids conferred a significant reduction in the amounts of water and moisture absorbed, with the greatest reduction being obtained with tannic acid. Citric and malic acids

obtained a small reduction in solubility, while tannic acid obtained a significant reduction.

Keywords: Soy protein isolate; citric acid; malic acid; tannic acid; moisture.