PIBIC/CNPq

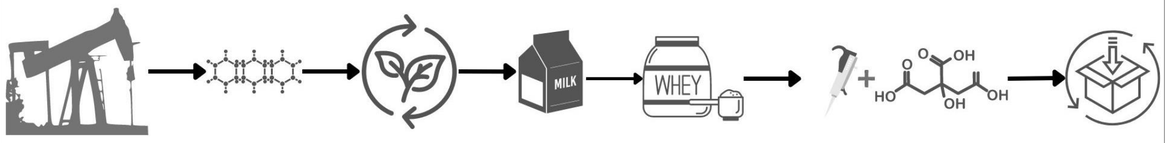
LAMEM

Filmes biodegradáveis a base de soro de leite utilizando diferentes concentrações de agente reticulante

Autores: Carolina Antoniazzi, Camila Baldasso

INTRODUÇÃO E OBJETIVO

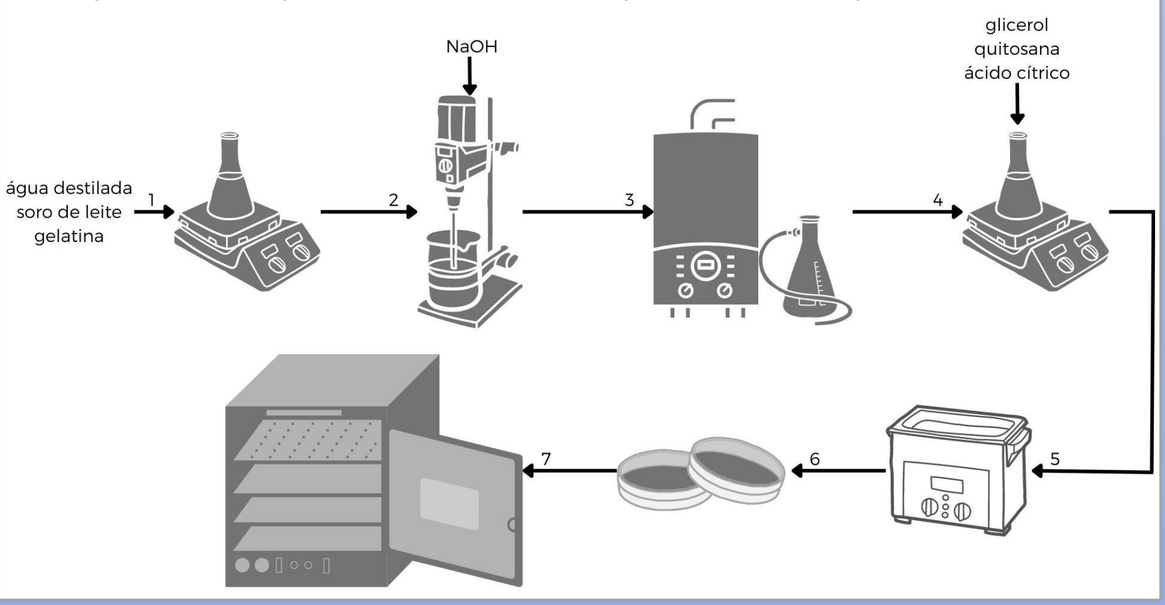
Materiais poliméricos produzidos a partir de petróleo são responsáveis pela composição de grande parcela de produtos, principalmente por possuírem longa vida útil. Em busca de alternativas sustentáveis para a substituição da matéria-prima sintética, os filmes poliméricos produzidos a partir de biomassa se tornam objetos de estudo. A matéria-prima orgânica confere ao material a capacidade de se decompor de forma mais rápida e natural no meio ambiente, mas, por possuir alto valor agregado e baixa aplicação, esse material ainda compõe uma fração irrisória no mercado de consumo. A fabricação de laticínios possui o soro de leite como um efluente industrial de grande escala e a modificação de polímeros produzidos a partir desta biomassa é de grande interesse da área comercial para a obtenção de novos materiais. Desta forma, pesquisas científicas buscam meios de reorganizar as estruturas poliméricas para a melhora de características de filmes biodegradáveis através da adição de aditivos e reticulantes.



O objetivo da pesquisa é analisar o comportamento das propriedades e as alterações derivadas da adição de diferentes concentrações de ácido cítrico (agente reticulante) em filmes poliméricos biodegradáveis produzidos a partir do soro de leite.

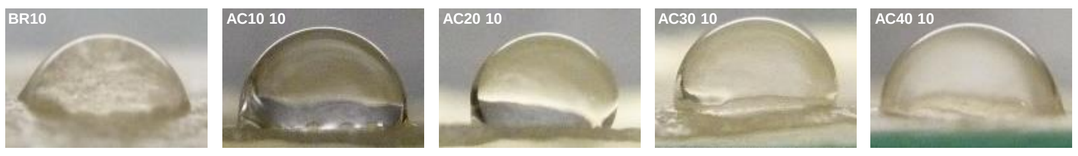
MATERIAL E MÉTODOS

A primeira etapa de obtenção dos filmes poliméricos é a homogeneização de soro de leite e gelatina em água destilada em um becker sob agitação magnética. Após, a solução é neutralizada com hidróxido de sódio e transferida para um reator encamisado à 90 ºC para a desnaturação das proteínas durante 30 minutos. O passo 4 é a incorporação dos aditivos e do reticulante, também sob agitação magnética. O processo seguinte é a desgaseificação da solução por meio de um banho de ultrassom. Os filmes são formados a partir do espalhamento da solução em placas de Petri revestidas com teflon, as quais ficaram expostos a temperatura ambiente durante 48 horas para a evaporação do solvente. Ao fim desse período, os filmes foram retirados das placas e expostos a um tratamento térmico à 60ºC, durante 2 horas, para rearranjo das cadeiras poliméricas. Os filmes foram produzidos com o apoio do LAMEM.



RESULTADOS

Os filmes produzidos revelaram compatibilidade entre os reagentes da formulação proposta, sendo que o ácido cítrico interagiu com a água do ambiente, tornando-se um agente plastificando no desenvolvimento dos filmes, não apresentando características de agente reticulante.
As amostras foram denominadas com base na formulação utilizada para a obtenção do filme então, por exemplo, a amostra AC20 10 representa que o filme foi obtido com 20 % (m/m) de ácido cítrico e com 10 mL de solução disposta na placa de Petri, sendo que as demais nomenclaturas seguem a mesma lógica.

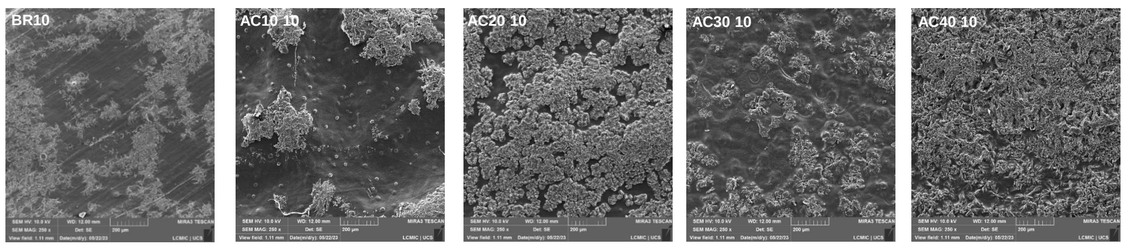


A adição do ácido cítrico aumentou ligeiramente a espessura dos filmes em relação à amostra de referência e, à medida que o agente foi adicionado gradualmente a solubilidade dos filmes em água aumentou, sendo que as amostras com 30% e 40% de ácido cítrico se solubilizaram completamente. O teste de ângulo de contato revelou que o filme referência e os produzidos com 10% e 20% do reticulante são hidrofóbicos, enquanto as formulações com 30% e 40% de ácido cítrico mostraram-se hidrofílicas.

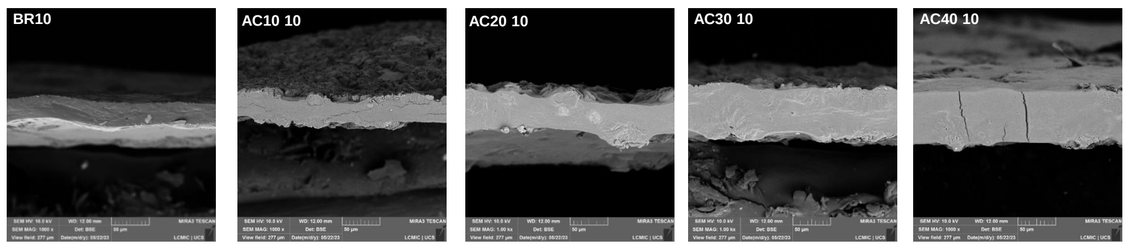
Filme	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Tensão na ruptura (MPa)
BR10	8,22	1,82	14,96
AC10 10	0,81	10,07	8,19
AC20 10	0,11	14,99	1,61
AC30 10	0,01	93,75	0,76
AC40 10	-	-	-

O aumento da concentração de ácido cítrico nas amostras é diretamente proporcional ao aumento do alongamento na ruptura e inversamente proporcional ao módulo de Young e à tensão na ruptura.

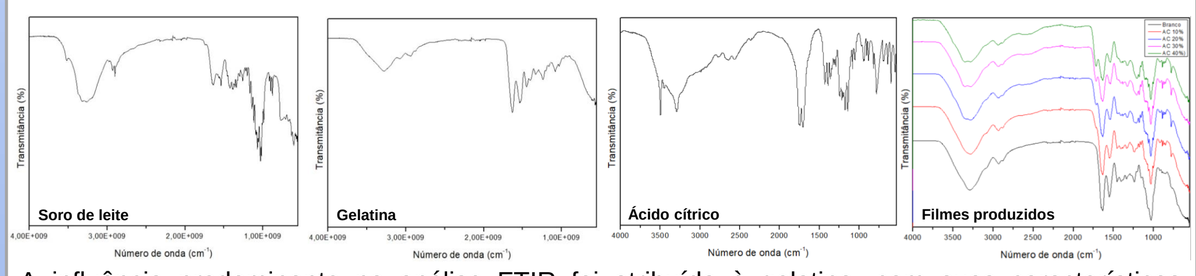
RESULTADOS



O MEV de superfície revelou o crescimento o crescimento de um volume na superfície das amostras pode sugerir a cristalização por meio do transporte de íons do soluto para a superfície ocasionado pelo excesso de soluto. Além disso, grãos presentes em alguns filmes sugerem a incompleta solubilidade dos reagentes ou impurezas presentes nos sólidos.



O MEV da seção transversal mostrou o aumento da espessura dos filmes conforme houve o aumento da concentração do reticulante na formulação, além do aparecimento de rachaduras em algumas amostras, as quais podem ser atribuídas ao excesso de ácido cítrico na formulação ou ao rompimento da amostras no preparo com nitrogênio líquido.



A influência predominante na análise FTIR foi atribuída à gelatina, com suas características observadas entre as bandas 3750 a 1500 cm^{-1}, enquanto a semelhança com o soro de leite pode ser notada na região de *fingerprint*. A presença de ácido cítrico nas amostras resulta em alterações sutis, as quais sugerem o aumento do grau de esterificação à medida que o teor de ácido cítrico adicionado aumenta. Esse fato pode indicar a ocorrência de reações químicas que levam à esterificação parcial dos filmes devido à adição de ácido cítrico.

Amostra	T_d (ºC)	$T_{máx}$ (ºC)	Perda de massa (%)	Resíduo à 800 ºC (%)	Temperatura de transição vítrea (ºC) (Tg)
BR	155,62	344,12	- 74,85	24,74	22,35
AC10	155,80	370,13	- 78,49	21,02	19,89
AC20	148,08	327,08	- 78,40	21,37	19,75
AC30	138,43	387,79	- 78,97	21,08	19,82
AC40	150,71	337,17	- 79,81	20,11	21,43

Os filmes produzidos possuem comportamentos termogravimétricos semelhantes, sendo que a adição do reticulante ocasionou a diminuição da massa relativa remanescente. Os filmes produzidos possuem três etapas de degradação, sendo a primeira relacionada à perda de água livre, a segunda etapa pode estar relacionada à degradação do glicerol e, na última etapa, acontece a degradação das matérias-primas. Além disso, a adição de ácido cítrico resultou na diminuição da temperatura de transição vítrea dos filmes.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os filmes produzidos mostraram-se promissores para pesquisas futuras, especialmente aqueles com 10% e 20% de ácido cítrico em base mássica, que apresentaram os melhores desempenhos. Por outro lado, os filmes com 30% e 40% de ácido cítrico podem apresentar desafios durante a aplicação de outros testes, principalmente devido ao alto grau de solubilidade observado. Demais informações sobre a pesquisa podem ser observadas no QR code ao lado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BANEGAS, R. S. **Filmes formados por goma guar**: efeito do plastificante e agente reticulante nas propriedades térmicas, mecânicas e absorção de água. 2008. 34 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008. Disponível em: https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/105116/Rodrigo_Souza_Banegas.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 01 set. 2022.
DABOVE, Daniel Alberto Carbo. **Desenvolvimento de polímeros à base de glicerol**. 2013. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013. Disponível em: https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/7863/DissDACD.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 01 jun. 2023.
FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, Rio Claro, v. 29, n. 4, p. 811-816, jul. 2006. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422006000400031. Disponível em: https://www.scielo.br/j/qn/a/QXT9wMDfVQ9PrhbVsp8b3Pc/?lang=pt. Acesso em: 10 ago. 2022.
GUERRERO, P. *et al*. Functional properties of films based on soy protein isolate and gelatin processed by compression molding. **Journal Of Food Engineering**, [S.L.], v. 105, n. 1, p. 65-72, jul. 2011. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.003.
JESUS, G. L. de. **Obtenção, Caracterização e Comparação de Filmes à Base de Proteínas do Soro de Leite**. 2020. 188 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020. Disponível em: https://lume.ufrgs.br/handle/10183/213495. Acesso em: 05 set. 2022.
JIA, Zhenbao *et al*. *Effect of covalent modification by (−)-epigallocatechin-3-gallate on physicochemical and functional properties of whey protein isolate.* ***Lwt - Food Science And Technology***, [S.L.], v. 66, p. 305-310, mar. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2015.10.054. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0023643815302723. Acesso em: 30 maio 2023.
MURARI, Cleidiane Samara *et al*. *Evaluation of the reduction in pollution of dairy products from whey fermentation in ethanol by yeast Kluyveromyces marxianus 229*. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, v. 68, n. 393, p. 42-50, 2013. GN1 Genesis Network. http://dx.doi.org/10.5935/2238-6416.20130034. Disponível em: https://www.revistadoilct.com.br/rilct/article/view/35#:~:text=O%20soro%20de%20leite%20%C3%A9,torno%20de%2060.000%20mg%2FL.. Acesso em: 16 ago. 2022.
OLIVEIRA, Ana Carolina Salgado de *et al*. Development of whey protein isolate/polyaniline smart packaging: morphological, structural, thermal, and electrical properties. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 136, n. 14, p. 47316, 18 nov. 2018. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/app.47316. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.47316. Acesso em: 30 maio 2023.
OLIVEIRA, Maria J. A. *et al*. Obtenção e caracterização de membranas de hidrogéis de PVAL/PVP/ácido cítrico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. Barra Funda, 2009. **10º Congresso Brasileiro de Polímeros (10°CBPol).** Foz do Iguaçu: [S.l.], 2009. Disponível em: http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/16665/14218.pdf?sequence=1. Acesso em: 01 set. 2022.
PAOLI, M. A. de. Biodegradação de polímeros: introdução: o que é biodegradação? In: PAOLI, Marco-Aurelio de. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2. ed. [S.l.]: João Carlos de Andrade, 2008. Cap. 9. p. 197-208. Disponível em: https://pdfcoffee.com/polimeros-7-pdf-free.html. Acesso em: 31 ago. 2022.
RAMOS, Óscar L. *et al*. Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 30, n. 1, p. 110-122, jan. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.05.001. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X12001014. Acesso em: 30 maio 2023.
SHANKAR, Shiv *et al*. Preparation, characterization, and antimicrobial activity of gelatin/ZnO nanocomposite films. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 45, p. 264-271, mar. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.12.001. Disponível em: 97 https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X1400438X. Acesso em: 31 maio 2023.
SHI, Rui *et al*. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 69, n. 4, p. 748-755, jul. 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.02.010. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014486170700121X. Acesso em: 01 jun. 2023.
SHI, R. *et al*. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 74, n. 4, p. 763-770, nov. 2008. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.04.045. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861708002208?casa_token=BtxzFfJDFYsAAAAA:psV0V5dRZRlbCXQY9UqkpxHp-S5xUTZTTm9zuls_skOjy2WrB8L27hhpJrSm91vdwFi7O3dI7w. Acesso em: 23 set. 2022.
SOLÍS-OBA, Myrna *et al*. *Application of Infrared Spectroscopy to the Monitoring of Lactose and Protein From Whey After Ultra and Nano Filtration Process.* ***Journal Of The Mexican Chemical Society.*** Cidade do México, p. 190-193. 2011. Disponível em: https://www.scielo.org.mx/pdf/jmcs/v55n3/v55n3a11.pdf. Acesso em: 30 maio 2023.
WANG, Wen-Qiong; BAO, Yi-Hong; CHEN, Ying. *Characteristics and antioxidant activity of water-soluble Maillard reaction products from interactions in a whey protein isolate and sugars system.* ***Food Chemistry***, [S.L.], v. 139, n. 1-4, p. 355-361, ago. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.01.072. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814613001076. Acesso em: 30 maio 2023.
YU, Jiugao.; WANG, Ning.; MA, Xiaofei. *The Effects of Citric Acid on the Properties of Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol.* ***Starch - Stärke***, [S.L.], v. 57, n. 10, p. 494-504, out. 2005. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/star.200500423. Disponível em: https://www.semanticscholar.org/paper/The-Effects-of-Citric-Acid-on-the-Properties-of-by-Jiugao-Ning/912e1ca1583c2d4b7d493d630b03493a32be82b0. Acesso em: 23 set. 2022.