



DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ISOLADO PROTEICO DO SORO DE LEITE TERMOPLÁSTICO VISANDO APLICAÇÃO EM EMBALAGENS

Palavras-Chave: Proteínas do soro de leite, Biopolímeros, Filmes biodegradáveis

Autoras:

Aluna: Isabela Camargo Lopes - Faculdade de Engenharia Química (FEQ)

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Rita Morales - Faculdade de Engenharia Química (FEQ)

INTRODUÇÃO:

O impacto ambiental causado por embalagens, na atualidade, faz com exista o interesse em materiais renováveis, sendo as proteínas uma classe com potencial para este fim. Tendo isso em vista, trabalhos anteriores do grupo de pesquisa realizaram a plastificação do isolado proteico de soro de leite (IPS) com glicerol e polietilenoglicol (PEG) para torná-lo termoplástico (IPST), a fim de realizar a substituição parcial do poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) em uma blenda. Os melhores resultados foram obtidos com o PEG, mas ainda restaram interações fortes na cadeia da proteína, que podem ser interações eletrostáticas, as quais, segundo outros trabalhos da literatura, poderiam ser estabilizadas por surfactantes. Portanto, o presente trabalho visava à modificação dos filmes de IPST com a utilização do surfactante cloreto de cetilpiridínio (CPC), um sal quaternário de amônio. Devido à pandemia de Covid-19, a realização de atividades presenciais foi impossibilitada e o projeto foi alterado para um abrangente levantamento bibliográfico sobre possíveis modificações no IPS, assim como sua utilização em blendas poliméricas e estudos de resultados obtidos pelas técnicas de caracterização que foram realizadas experimentalmente em outros trabalhos já descritos na literatura.

METODOLOGIA:

Dentre os trabalhos consultados na literatura, os filmes de IPST foram feitos utilizando a metodologia de *casting*, que consiste na solução do material e posterior evaporação do solvente. Nesta metodologia, os autores realizaram a dissolução do IPS em água destilada sob agitação. Posteriormente, os plastificantes foram adicionados. Nos trabalhos consultados, o principal plastificante utilizado foi o glicerol. As soluções foram aquecidas e mantidas sob agitação e os filmes foram secos por determinado tempo, muitas vezes com a umidade relativa controlada. Por fim,

técnicas de caracterização, como Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Reometria por Placas Paralelas, foram utilizadas para avaliar os filmes obtidos nos diferentes estudos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A primeira parte da revisão bibliográfica consistiu no estudo de outras modificações nos filmes de IPST, tendo em vista que o objetivo inicial do trabalho era fazer a avaliação do filme de IPST modificado por um surfactante. Dentro destas modificações, foram encontrados diversos trabalhos realizando a incorporação de óleos essenciais à produção dos filmes. Exemplos de óleos essenciais que foram utilizados foram óleo de coco (AMPESSAN E GIAROLA, 2016) e óleo essencial de casca de laranja (AMJADI et al., 2020). Exemplificando um dos exemplos encontrados, o estudo que utilizou óleo essencial de casca de laranja, feito por Amjadi et al. (2020), ocorreu devido ao fato de que este óleo apresenta propriedades antioxidantes e antibacterianas. Essa modificação, avaliada na forma de emulsões e nanoemulsões e em diferentes concentrações de óleo essencial, resultou em filmes contendo menos defeitos, como rachaduras e cavidades. Além disso, como esperado, óleo aumentou a atividade antioxidante dos filmes, assim como atividades antimicrobianas. Outros exemplos de modificações que foram verificadas na literatura, faziam usos de outras substâncias na preparação dos filmes, como a utilização de nanopartículas de óxido cobre, óleo de coco e extrato de páprica (ASDAGH et al., 2021) e de natamicina e α -tocoferol (AGUDELO-CUARTAS et al., 2020). Neste último caso, as modificações foram realizadas porque a natamicina é considerada um aditivo natural de alimentos e é um agente antifúngico, que é capaz evitar contaminações em alimentos, enquanto α -tocoferol é um lipídio antioxidante. Essas modificações geraram filmes menos resistentes e rígidos, além de serem menos transparentes. Devido às propriedades naturais dos compostos utilizados, os filmes contendo natamicina apresentaram atividade antimicrobiana, enquanto os filmes contendo α -tocoferol tiveram atividade antioxidante, como já esperado. Nesta modificação, a utilização da técnica de FTIR, além de verificar modificações nas interações químicas, também foi usada para verificar a estabilidade dos compostos usados na modificação.

A segunda parte da revisão bibliográfica consistiu no levantamento de trabalhos utilizando os filmes de IPST em blendas poliméricas. As blendas poliméricas são caracterizadas como a mistura de duas ou mais substâncias macromoleculares em quantidades superiores a 2% em massa (UTRACKI, 2002). Estas misturas são feitas com o intuito de melhorar propriedades mecânicas e estruturais de polímeros derivados de fontes naturais, que apresentam a vantagem de se degradar sem a formação de resíduos tóxicos. Portanto, uma alternativa é formar blendas que combinam monômeros de origem natural com monômeros de origem sintética (RANGARI et al., 2019). Na literatura foram encontradas utilizações do IPST em blendas contendo polímeros de origem natural, como a metilcelulose e o colágeno (FILIPINI et al., 2021) e o polissacarídeo κ -carragenina, utilizando também óleo de semente de romã (SOGUT et al., 2019). No caso do estudo de Filipini et al. (2021),

cada um dos polímeros usados na blenda gerou impactos diferentes devido às vantagens e desvantagens apresentadas por eles. O colágeno é capaz de gerar filmes homogêneos, flexíveis e com baixa permeabilidade ao oxigênio, mas tem baixa resistência mecânica. Já a metilcelulose gera filmes com boa resistência mecânica, mas tem alta solubilidade em meio aquoso. Como resultados, no caso dos filmes da blenda contendo IPST e colágeno, a adição de colágeno fez com que o alongamento de ruptura aumentasse significativamente e a incorporação da metilcelulose na blenda com o IPS gerou filmes mais finos. A vantagem de utilizar o IPST nas blendas se deu ao fato de que ele diminuiu a temperatura de transição vítrea (T_g) dos filmes, o que facilitaria processos de moldagem. Além disso, em um período de 10 dias, todos os filmes mostraram-se completamente biodegradáveis após a realização de testes enterrando as amostras abaixo do solo, o que evidencia os pontos positivos da utilização de polímeros derivados de fontes naturais. Além da formação de blendas estes tipos de polímeros, foram encontradas blendas utilizando polímeros de origem sintética. Nestes casos, a utilização de IPST ocorre para tentar diminuir o impacto destas outras matérias primas. Alguns exemplos de polímeros utilizados foram o poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVA) (SCHMID et al., 2014), álcool polivinílico (PVOH) (LARA et al., 2019) e polibutileno succinato (PBS) (COLTELLI et al., 2020). O trabalho de Coltelli et al. (2020) utilizou o IPST para diminuir os custos finais do material. Contudo, a blenda formada não apresentou boa compatibilidade, então propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, alongamento e tensão de ruptura mostraram-se inferiores quando comparadas as do PBS. Assim, os autores utilizaram lecitina de soja, monoestearato de glicerol e proteínas modificadas por reações de amidação para melhorar a compatibilidade entre os polímeros. Várias análises foram realizadas, mas alguns exemplos de resultados obtidos foram a melhoria de adesão entre as fases, ainda que tenham apresentado algumas separações, após a adição de lecitina aos filmes e aumento de cristalinidade quando os compatibilizantes foram adicionados, com exceção do monoestearato de glicerol, em que ela se manteve praticamente inalterada.

Por fim, a última parte da revisão bibliográfica verificou a utilização das técnicas que seriam usadas presencialmente para verificar as alterações que foram realizadas nos filmes já contendo modificações ou fazendo parte da composição das blendas. Alguns exemplos de constatações que as técnicas de caracterização permitiram realizar foram, por exemplo, o uso de MEV no trabalho de Amjadi et al. (2020) (Figura 1). Como já mencionado previamente, em que os filmes de controle, que não eram modificados, apresentaram superfícies mais irregulares. Enquanto filmes modificados com a nanoemulsão do óleo essencial de casca de laranja apresentaram superfícies mais regulares, ao passo que os

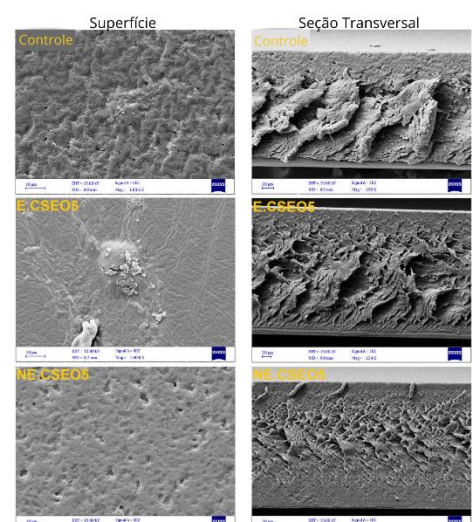


Figura 1 - Imagens de MEV da amostra de controle, filme contendo a emulsão (E.CSE05) e filme contendo a nanoemulsão (NE.CSE05). – Fonte: Adaptado de Amjadi et al., 2020.

filmes modificados com emulsões apresentaram a formação de agregados nas microestruturas analisadas. Outro exemplo é a aplicação das técnicas foi o uso de DSC (Figura 2) no trabalho de Asdagh et al. (2021) que, como já mencionado, modificou os filmes de IPST com nanopartículas de óxido cobre, óleo essencial de coco e extrato de páprica. Com o auxílio desta técnica, foi possível verificar que essas modificações alteraram os valores da T_g , que está diretamente relacionada com a mobilidade das cadeias poliméricas. Os filmes de controle foram modificados apenas com as nanopartículas de cobre e apresentaram uma T_g de $-19,5\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto os filmes que além do óxido de cobre continham leo de coco e extrato de páprica tiveram T_g de $-26,5\text{ }^\circ\text{C}$, o que evidencia que cadeias poliméricas podem ter apresentado maior volume livre entre elas, além de maior mobilidade. Um terceiro exemplo da aplicação de técnicas de caracterização encontrado no trabalho de Agudelo-Cuartas et al. (2020) através do uso de FTIR (Figura 3). Com isso, foi possível verificar o que foi alterado na estrutura química dos filmes pelas modificações com natamicina (NAT) e α -tocoferol (α -TOC). Uma das alterações apontadas é a redução da banda de 3278 cm^{-1} , que teve sua intensidade diminuída em todas as modificações, principalmente na que ocorreu tanto por α -TOC quanto por NAT. Segundo os autores, esta banda está associada com ligações do tipo N-H e O-H livres nas proteínas.

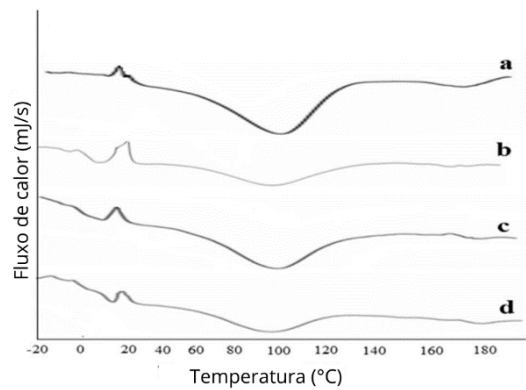


Figura 2 - Curva de DSC das modificações realizadas nos filmes de IPST, sendo a composição do filme (a) IPST e nanopartículas de cobre, (b) IPST, nanopartículas de cobre e leo de coco em 0,8% (w/v), (c) IPST, nanopartículas de cobre e extrato de páprica em 0,06% (w/v) e (d) IPST, nanopartículas de cobre, leo de coco em 0,8% (w/v) e extrato de páprica em 0,06% (w/v). – Fonte: Adaptado de Asdagh et al., 2021.

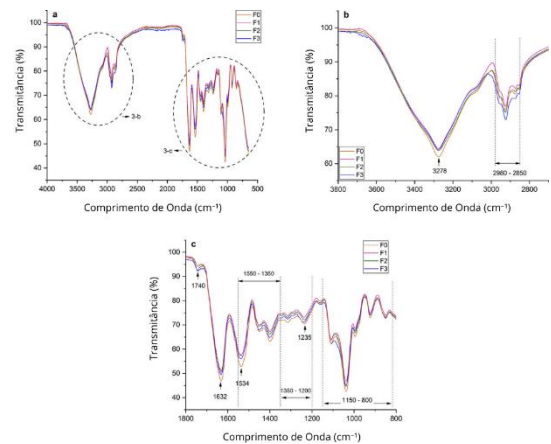


Figura 3 - Espectros de FTIR: (a) intervalo de $4000 - 600\text{ cm}^{-1}$, (b) intervalo de $3800 - 2700\text{ cm}^{-1}$, (c) $1800 - 800\text{ cm}^{-1}$, com F0 representando o filme de controle; F1, o filme composto por 2% α -TOC e 0 ppm de NAT; F2, 0% α -TOC e 300 ppm de NAT; F3, 2% α -TOC e 300 ppm de NAT. – Fonte: Adaptado de Agudelo-Cartas et al., 2020.

CONCLUSÕES:

Tendo em vista a variedade de modificações para a formação de filmes de IPST com diversos tipos de óleo essenciais, surfactantes e outros compostos, conclui-se que a utilização de IPS tem potencial no desenvolvimento de composição de embalagens, em que certas propriedades dos filmes podem ser melhoradas. Citam-se, por exemplo, a permeabilidade aos gases ou vapor dágua e as propriedades antimicrobianas quando modificadas com alguns dos óleos essenciais. Além disso, a utilização do IPST em blendas poliméricas possibilita a busca de novas alternativas para a redução ou substituição parcial de polímeros derivados de petróleo, visando minimizar os impactos ambientais gerados pelo uso destes materiais. Ademais, foi possível conhecer e identificar as principais técnicas

de caracterização relativas aos estudos relacionados com as proteínas e suas modificações pela abrangente pesquisa bibliográfica. O conteúdo deste trabalho pode contribuir nos futuros projetos do grupo de pesquisa relacionados com o tema.

BIBLIOGRAFIA

AGUDELO-CUARTAS, C.; GRANDA-RESTREPO, D.; SOBRAL, P. J. A.; HERNANDEZ, H.; CASTRO, W. Characterization of whey protein-based films incorporated with natamycin and nanoemulsion of α -tocopherol. **Heliyon**, v. 6, 2020.

AMJADI, S.; ALMASI, H.; GHADERTAJ, A.; MEHRYAR, L. Whey protein isolate-based films incorporated with nanoemulsions of orange peel (*Citrus sinensis*) essential oil: Preparation and characterization. **Journal of Food Processing Preservation**, v. 45, p. 1 - 12, 2020.

AMPESSAN, G. A.; GIAROLA, D. A. Estudo das propriedades mecânicas de filmes de proteína de soro de leite modificados com óleo de coco. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 18, ed. 232 - 243, 2016.

ASDAGH, A.; SANI, I. K.; PIRSA, S.; AMIRI, S.; SHARIATIFAR, N.; GHAREHGESHLAGHI, H. E.; SHABAHANG, Z.; TANIYAN, A. Production and characterization of nanocomposite film based on whey protein isolated/copper oxide nanoparticles containing coconut essential oil and paprika extract. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, p. 335 - 349, 2021.

COLTELLI, M. B.; ALIOTTA, L.; GIGANTE, V.; BELLUSCI, M.; CINELLI, P.; BUGNICOURT, E.; SCHMID, M.; STAEBLER, A.; LAZZERI, A. Preparation and compatibilization of PBS/whey protein isolate based blends. **Molecules**, v. 25, p. 1 - 15, 2020.

FILIPINI, G. S.; ROMANI, V. P.; MARTINS, V. G. Blending collagen, methylcellulose, and whey protein in films as a greener alternative for food packaging: Physicochemical and biodegradable properties. **Packaging Technology and Science**, v. 34, p. 91 - 103, 2021.

LARA, B. R. B.; ARAÚJO, A. C. M. A.; DIAS, M. V.; JUNIOR, M. G.; SANTOS, T. A.; FERREIRA, L. F.; BORGES, S. V. Morphological, mechanical and physical properties of new whey protein isolate/polyvinyl alcohol blends for food flexible packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 19, p. 16 - 23, 2019.

SCHMID, M.; HAMMANN, F.; WINKLER, H. Technofunctional properties of films made from ethylene vinyl acetate/whey protein isolate compounds. **Packaging Technology and Science**, v. 27, p. 521 - 533, 2014.

SOGUT, E.; BALQIS, A. M. I.; HANANI, Z. A. N.; SEYDIM, A. C. The properties of κ -carrageenan and whey protein isolate blended film containing pomegranate seed oil. **Polymer Testing**, v. 77, 2019.

RANGARI, V. K.; BISWAS, M. C.; TIIMOB, B. J.; UMERAH, C. Biodegradable polymer blends for food packaging applications. In: CRUZ, R. M. S. **Food Packaging: Innovations and Shelf-Life**. 1. ed.: CRC Press, 2019. cap. 7, p. 151 - 189.

UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook**. 1. ed.: Kluwer Academic Publisher, 2002. 1442 p. v. 1.