

Desenvolvimento de filmes biodegradáveis de poli(ácido láctico) e proteína isolada de soja produzidos via extrusão plana

Development of biodegradable films of poly(lactic acid) and isolated soy protein produced by flat extrusion

Ana Carolina Lemos de Morais¹, Thyago Camelo Pereira da Silva¹,
Layara Lorrana Ribeiro Leite de Castro¹, Renata Barbosa², Tatianny Soares Alves²

¹Universidade Federal do Piauí, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella - Bairro Ininga, 64049-550, Piauí, Teresina, Brasil.

²Universidade Federal do Piauí, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais e Curso de Engenharia de Materiais, Centro de Tecnologia, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella - Bairro Ininga, 64049-550, Piauí, Teresina, Brasil.

e-mail: carollemos-@hotmail.com; thyagocamelo21@hotmail.com; layaralorrana@gmail.com;
renatabarbosa@yahoo.com; tsaeng3@yahoo.com.br

RESUMO

Com o agravamento dos problemas ambientais causados pela má gestão de resíduos sólidos, os polímeros biodegradáveis surgem como alternativas de materiais sustentáveis que podem de minimizar o impacto ambiental. Diante da demanda urgente por produtos sustentáveis, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver filmes a base poli (ácido láctico) (PLA) e a proteína isolada de soja (SPI) via extrusão plana para estudo como potencial aplicação em embalagens para alimentos. Os filmes foram produzidos em cinco diferentes formulações: a matriz pura de PLA como filme controle; PLA com 3 e 5% da proteína isolada de soja, PLA com 3 e 5% da proteína isolada de soja com o acréscimo de 1,5% de glicerol, e analisados via termogravimetria, espectroscopia de infravermelho, transmitância por UV-vis e ângulo de contato. O resultados indicaram que a inserção dos componentes à matriz de PLA levou a redução da estabilidade térmica dos filmes, que também não apresentaram interação química entre os seus componentes. As partículas de soja, melhor dispersas na matriz em função da presença do plastificantes, auxiliaram na redução da transmitância dos filmes, e na formação de sistemas hidrofílicos.

Palavras-chave: Polímero Biodegradável. Proteína Vegetal. Glicerol. Extrusão.

ABSTRACT

With the worsening of environmental problems caused by poor solid waste management, biodegradable polymers emerge as alternatives for sustainable materials that can minimize environmental impact. In view of the urgent demand for sustainable products, this study aimed to develop films based on poly (lactic acid) (PLA) and isolated soy protein (SPI) via flat extrusion for study as a potential application in food packaging. The films were produced in five different formulations: the pure PLA matrix as a control film; PLA with 3 and 5% of the isolated soy protein, PLA with 3 and 5% of the isolated soy protein with the addition of 1.5% glycerol, and analyzed via thermogravimetry, infrared spectroscopy, UV-vis transmittance and angle contact. The results indicated that the insertion of the components in the PLA matrix led to a reduction in the thermal stability of the films, which also did not show chemical interaction between their components. The soy particles, better dispersed in the matrix due to the presence of plasticizers, helped in reducing the transmittance of the films, and in the formation of hydrophilic systems.

Keywords: Biodegradable Polymer. Vegetable Protein. Glycerol. Extrusion.

1. INTRODUÇÃO

Os resíduos de filmes poliméricos oriundos de embalagens, principalmente os de polímeros sintéticos, tornaram-se uma parte significativa dos resíduos sólidos urbanos, resultando em preocupações ambientais crescentes. Atualmente, os principais constituintes das embalagens os polímeros convencionais à base de petróleo, entretanto por apresentam resistência à degradação e a partir do descarte inadequado passam a integrar a rede de produtos com maior impacto ambiental nocivo [1, 2]. De acordo com os dados apresentados por Stoica e seus colaboradores (2020) [1] devido ao crescimento da população humana e da urbanização será necessário usar 25% da produção atual mundial de petróleo apenas para a fabricação de polímeros convencionais, e caso esta tendência se confirme, em 2050 teremos 12 bilhões de toneladas de resíduos plásticos em aterros.

Na busca por novas alternativas aos polímeros convencionais, os polímeros biodegradáveis têm alcançado uma posição de destaque das pesquisas nos últimos anos devido à sua natureza biodegradável inerente, causando menos impacto ambiental em comparação com polímeros à base de petróleo. Além do aspecto ambiental, um possível esgotamento da principal fonte de matéria-prima para os polímeros sintéticos promove a aceleração da busca por alternativas possíveis de serem produzidas em escala industrial [3, 4].

Os polímeros biodegradáveis formam um campo de produção em desenvolvimento, com crescente utilização de polímeros não só para embalagens, tornando-se uma área de grande potencial de estudos para viabilização do seu uso [5]. Dentre a variedade existente de polímeros biodegradáveis no mercado, pode ser destacado o poli (ácido láctico) (PLA) com propriedades de biodegradabilidade, biocompatibilidade, resistência mecânica, rigidez e transparência com grande potencial para substituir os plásticos tradicionais [6].

O poli (ácido láctico) (PLA) é um poliéster alifático linear, termoplástico e semicristalino, que pode ser produzido por fermentação de carboidratos ou por síntese química do monômero de ácido láctico e apresenta propriedades interessantes, como biocompatibilidade, biodegradabilidade, e absorção biológica, além de boas características mecânicas e de processabilidade, estabilidade térmica e baixo impacto ambiental [7, 8]. Embora atualmente o custo da produção de PLA seja alto em relação aos produtos plásticos derivados de petróleo convencionais, sua demanda e volumes de produção cada vez maiores podem mudar seu custo em curto espaço de tempo e aumentar a viabilidade de utilização [9].

Outra classe de polímeros que pode ser vista como substitutos dos plásticos sintéticos são os polímeros naturais, que são aqueles provenientes de fontes renováveis, biodegradáveis e de baixo custo como, por exemplo, os amidos, proteínas, celulose, dentre outros. Seu uso tem sido estudado especialmente para embalagens devido à sua disponibilidade na natureza e capacidade de degradação, porém, para competir com os derivados fósseis, esses materiais precisam apresentar melhores propriedades mecânicas e de barreira à gases como, por exemplo, O₂, CO₂ e vapor d'água [10].

Um dos polímeros naturais que tem chamado atenção como potencial alternativa aos polímeros sintéticos são as proteínas. Os filmes à base de proteína revelaram propriedades promissoras devido à sua biodegradabilidade, boas propriedades de barreira a gases em comparação com outras macromoléculas. Entretanto, o uso comercial dessa nova geração de materiais é limitado pela natureza hidrofílica das proteínas que afeta o desempenho mecânico e de barreira [11, 12]. Dentre a diversidade de proteínas que podem ser utilizadas, a proteína isolada de soja (SPI), um subproduto da indústria de óleo de soja, tem sido amplamente aceito para exploração em pesquisas devido à sua disponibilidade, excelente propriedade de formação de filme, baixo custo, excelentes propriedades de barreira a oxigênio e lipídica além de propriedades antioxidantes que permitem sua aplicação em embalagens e revestimentos de alimentos [12, 13] e vários agentes antimicrobianos e antioxidantes podem ser incorporados nesse tipo de embalagem, produzidas com ou sem migração do composto [14]. A proteína de soja isolada é uma macromolécula formada por um conjunto de aminoácidos, que é obtida a partir do grão de soja. SPI é uma mistura de várias proteínas e as frações principais são classificados em quatro categorias de proteínas de acordo com seus coeficientes de sedimentação 2S, 7S, 11S e 15. Entre essas quatro proteínas, a 7S (β - conglucina) e 11S (glicina) representam mais de 80 % da composição [15].

Os filmes produzidos a partir de proteínas são pouco flexíveis e possuem dificuldades de incorporação em outros polímeros, tornando fundamental a adição de plastificantes na composição [16]. Os plastificantes mais estudados em combinação com os filmes que tem em sua composição proteínas são os polióis, destacando o glicerol, que é um dos principais plastificantes utilizados em biopolímeros [17]. Liu e seus colaboradores [18] avaliaram sobre sistemas com PLA e proteína concentrada de soja a influência da incorporação de glicerol como plastificantes e tiveram como resultado uma melhor dispersão da carga proteica entretanto os sistemas tiveram uma redução da temperatura de fusão e cristalização e menores valores para propriedades mecânicas. Os materiais de embalagem são parte essencial do processamento de um produto, por isso, o número de pesquisas sobre o desenvolvimento e a utilização de novas alternativas

tem aumentado, principalmente pelo interesse em minimizar o impacto ambiental causado pelo uso de materiais de embalagem sintéticas [19].

Aliando a problematização real à pesquisa de desenvolvimento de novos materiais, este trabalho visa desenvolver filmes via extrusão plana de PLA com proteína isolada de soja e glicerol a fim de avaliar a possível aplicação em embalagens para alimentos. Uma das melhores estratégias para diminuir o impacto ambiental das embalagens plásticas convencionais é o estudo na produção de embalagens biodegradáveis [20].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Como matriz polimérica foi utilizado o Poli(ácido láctico) (PLA) grade 2003D, fornecido pela Nature Works com densidade de 1,24 g / cm³ e índice de fluidez de 6 g / 10 min. A Proteína isolada de soja (SPI) em pó foi adquirida da Granel Nature, cuja composição apresenta 94 % de proteína segundo dados do fabricante. O plastificante utilizado foi o glicerol líquido fornecido pela Empresa QEEL-Química Especializada Erich Ltda, com pureza de 99 %.

2.1 Caracterização térmica da proteína de soja isolada pré - processamento

Como forma de melhor estabelecer as condições de processamento, a proteína de soja foi caracterizada via termogravimetria em equipamento SDQ Q600 V20.9 Build 20, da TA Instrument, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, iniciando da temperatura ambiente até 600 °C em atmosfera de argônio 50.0 ml / min.

2.2 Processamento dos filmes

Estabelecidas as condições de processamento a partir do comportamento térmico da proteína de soja isolada, com base no trabalho de Mele et al., (2019) [21], inicialmente o PLA e a SPI foram secos em estufa para remoção de umidade a 60 °C por 24h e posteriormente foram misturados na proporção 85:15, respectivamente, em misturador interno Haake Rheomix 3000 com rotores de alta intensidade do tipo roller a 50 rpm e 180 °C, durante 7 minutos. Após a etapa de incorporação da proteína ao polímero, o *masterbatch* foi triturado no moinho de facas para posterior processamento em extrusora monorosca.

Os sistemas foram processados em extrusora monorosca AX-PLÁSTICOS, L/D = 16, com a razão de comprimento por diâmetro da rosca (L/D) = 16, com matriz plana de 220 mm, com perfil de temperaturas de 160, 165 e 170 °C da primeira à terceira zona de aquecimento, respectivamente, e velocidade de rosca a 35 rpm. Com o auxílio de uma unidade *chillroll* acoplada à extrusora, os filmes foram produzidos de acordo as proporções finais descritas na Tabela 1. Para a produção dos sistemas, as proporções finais de PLA / SPI foram ajustas por meio da diluição do *masterbatch* a partir da adição de PLA.

Tabela 1: Composições e simbologia dos filmes.

COMPOSIÇÕES	PLA	SPI	GLICEROL
PLA	100 %	-	-
PLA 3%	97 %	3 %	-
PLA 5%	95 %	5 %	-
PLAg 3%	95,5 %	3 %	1,5 %
PLAg 5%	93,5 %	5 %	1,5 %

2.3 Caracterizações filmes de PLA/SPI

2.3.1 Aspecto visual

O registro do aspecto visual dos filmes produzidos foi realizado por meio da captura de imagens em câmera de celular Samsung A30s, com nível de aumento 1x.

2.3.2 Espessura

As espessuras, em milímetros, dos filmes foram determinadas em 3 filmes de cada composição, a partir da medição em três pontos distintos aleatórios em cada amostra, com o auxílio de um medidor de espessuras analógico da marca Digimess.

2.3.3 Análise termogravimétrica

Os filmes foram analisados em equipamento SDQ Q600 V20.9 Build 20, da TA Instrument, com taxa de aquecimento de 10 °C / min, iniciando da temperatura ambiente até 500 °C em atmosfera de argônio 50.0 ml

/ min.

2.3.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier - (FTIR)

Os filmes foram analisados por espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em equipamento da marca Shimadzu, modelo Prestige-21, com varredura na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Para fins de comparação a proteína de soja isolada igualmente foi caracterizada.

2.3.5 Espectroscopia por UV-Vis

A transmitância (T%) de um filme é definida como a porcentagem total de luz transmitida através do material [22]. A porcentagem de transmissão de luz foi determinada por meio de um espectrofotômetro da marca Agilent Technologies, modelo Cary 60 – UV-Vis. Para cada composição, três amostras foram analisadas em um intervalo de 200 a 800 cm^{-1} .

2.3.6 Ângulo de contato

A análise do ângulo de contato foi realizada pelo método da gota sésil, em equipamento Pixelink DGD Inst DI. As medições foram realizadas à temperatura ambiente, onde uma gota d'água destilada de 16 μL foi depositada sobre a superfície do filme por meio de um dosador micrométrico. As imagens captadas foram analisadas com o software Digidrop, e assim determinados os ângulos de contato da gota, cujos resultados foram reportados a partir da média de dez medidas realizadas em diferentes seções dos filmes.

2.3.7 Análise estatística

A significância das diferenças entre os grupos, dada por $p < 0,05$, foi calculada pelos métodos da análise de variância (ANOVA) seguido do teste Tukey por meio do software Graphpad Prism 5.

3. RESULTADOS

3.1 Aspecto Visual

A produção de filmes planos à base de PLA e proteína isolada de soja foi realizada com sucesso, cujos registros visuais são apresentados na Figura 1: (a) produção do filme a partir de matriz plana, (b) filmes obtidos a partir de diferentes composições. Analisando o aspecto visual dos filmes foi possível perceber que a inserção de 3 % e 5 % proteína de soja promoveu alteração de cor no PLA deixando-o com o aspecto mais amarelado, o que foi atribuído a cor em tom de bege da amostra de proteína de soja. Com a adição do plastificante o índice de amarelamento foi intensificado.



Figura 1: Aspecto visual dos filmes de PLA e seus sistemas: (a) produção do filme; (b) rolos dos filmes.

3.2 Espessura

Na Tabela 2 são apresentados os valores das espessuras médias dos filmes extrusados. De acordo com os resultados foi possível observar que o filme de PLA apresentou menor espessura, de 0,09 mm, e que com a

inserção dos demais componentes na matriz polimérica a espessura apresentou tendência de aumento. Os sistemas PLA3% e PLA5% apresentaram valores de espessura próximos ao dobro da observada no PLA puro, confirmada pela diferença significativa por meio da análise estatística. Resultado semelhante foi encontrado por KOKOSKZA *et al.* [23].

Para os sistemas PLAG3% e PLAG5% os aumentos de espessura foram superiores, com percentuais, aproximadamente, de 250 % e 294 %, respectivamente, em relação ao PLA. Esse comportamento é atribuído, além da tendência natural de aumento pela inserção de carga sólida como a proteína de soja, à mudança de processamento, no qual foi necessário reduzir a velocidade de rotação dos rolos de resfriamento e do puxador para a obtenção de filmes sem falhas, justificando a diferença significativa pela análise estatística com os demais sistemas. Essa alteração da velocidade dos rolos foi devida a ação do glicerol, que quando adicionado ao polímero modifica sua organização molecular da rede, aumentando o volume livre na molécula. Essa ação do plastificante causa alterações como o aumento de flexibilidade, extensibilidade e índice de fluidez [17].

Tabela 2: Espessuras médias dos filmes.

Espessura	PLA	PLA3%	PLA5%	PLAG3%	PLAG5%
(mm)	0,090	0,176	0,190	0,226	0,265
	±0,004	±0,004 ^a	±0,008 ^a	±0,008 ^{a,b}	±0,007 ^{a,b,c,d}

Dados: ^a: $p < 0,05$ quando comparado ao PLA; ^b: $p < 0,05$ quando comparado ao PLA3%; ^c: $p < 0,05$ quando comparado ao PLA5%; ^d: $p < 0,05$ quando comparado ao PLAG3%

Foram encontrados na literatura resultados semelhantes de trabalhos que produziram filmes via extrusão nos quais espessuras aumentaram com a utilização do glicerol como plastificante [35, 36].

3.3 Análise Termogravimétrica

A Figura 2 apresenta o comportamento térmico da proteína isolada de soja. De acordo com os resultados, foi possível observar dois principais eventos térmicos de perda de massa: o primeiro, detectado em temperatura inferior a 100 °C, correspondendo à perda de 9 % de massa atribuída a presença de umidade na amostra. De acordo com GUERRERO *et al.* [24] e XU *et al.* [25] esse resultado pode ser atribuído à perda de umidade e também a desnaturação de frações proteicas 7S (conglícinina) e 11S (glicinina).

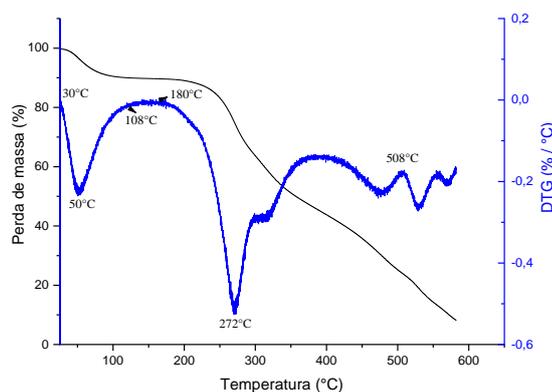


Figura 2: Análise Termogravimétrica da proteína de soja isolada

O segundo evento de degradação corresponde a um conjunto de sequências que ocorreu entre 180 e 508 °C, com o maior pico de degradação em 272 °C e apresentando perda de aproximadamente 70 % de massa da proteína de soja. De acordo com AYDOGDU *et al.* [26] essa decomposição pode ser atribuída principalmente à quebra das ligações peptídicas entre carbono e nitrogênio que ligam os aminoácidos, ocasionando a degradação das frações proteicas que constituem a proteína isolada de soja, 2S, 7S, 11S e 15S. Os demais eventos degradativos que ocorreram na proteína isolada de soja são atribuídos a cisão de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares, ligações eletrostáticas e de ligações peptídicas na estrutura da proteína [27].

A proteína isolada de soja é constituída por um conjunto de macromoléculas de tamanhos e estruturas

variadas formadas a partir de 18 aminoácidos diferentes [28]. De acordo com MOHAMED E XU [29], com uma composição tão diversa torna-se difícil definir sob quais temperaturas todas as subunidades de proteína desnaturam. Contudo, o resultado da termogravimetria indicou que a proteína isolada de soja possui estabilidade térmica suficiente para suportar o processamento na temperatura de trabalho do PLA.

A Figura 3 apresenta a análise termogravimétrica e respectivas derivadas dos filmes de PLA puro e de seus sistemas, enquanto na Tabela 3 são apresentadas as temperaturas de início, de pico e final da degradação.

No termograma da matriz pura de PLA foi possível observar que o polímero possui apenas um evento de degradação que ocorre entre 273 e 380 °C, com temperatura de pico em 357 °C, ocasionando a perda de massa de 99,68%. Esse mesmo comportamento também foi reportado nos trabalhos de MELE *et al.*[21], ZHOU *et al.* [30].

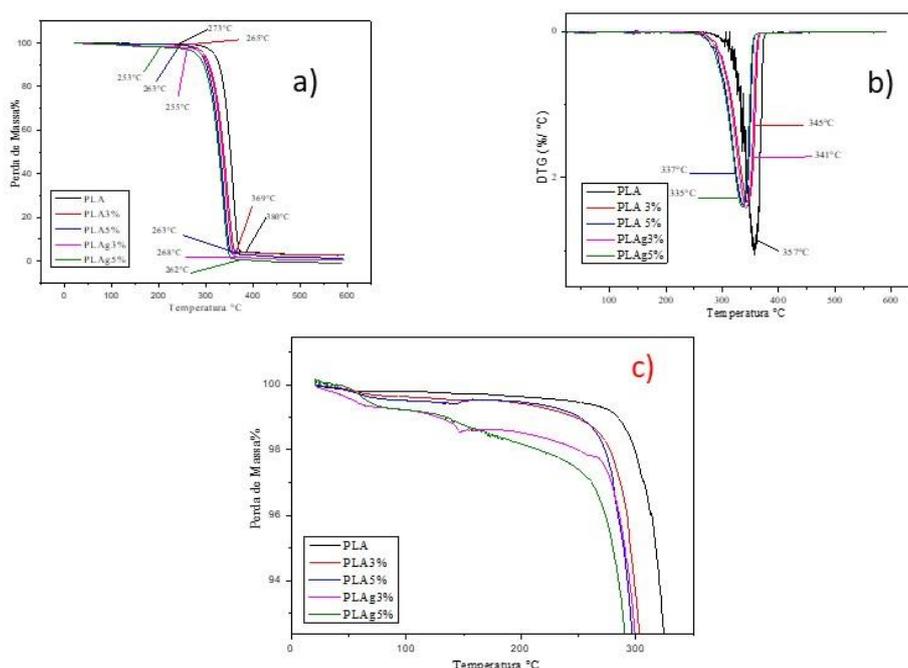


Figura 3: Análise Termogravimétrica com identificação das temperaturas de início e fim da etapa de degradação (a); e derivada dos filmes extrusados informando as temperaturas de pico (b) e primeiros eventos degradativos do PLA e seus sistemas de 0 a 300 °C (c)

Tabela 3: Temperaturas de início de degradação (Ti), Temperatura de pico Tp) e Temperatura final da degradação (Tf)

	Ti (°C)	Tp (°C)	Tf (°C)
Proteína Isolada de Soja	1º evento: 30	50	108
	2º evento: 180	272	508
PLA	273	357	380
PLA 3%	265	345	369
PLA 5%	263	337	363
PLAg3%	255	341	368
PLAg5%	253	335	362

A degradação térmica do PLA acontece por meio de reações de cisão da cadeia principal e de despolimerização, sendo a cisão de cadeia provocada por hidrólise, degradação oxidativa e transesterificação intramolecular e intermolecular [31] e segundo HERRERA-KAO *et al.* [32] o acetaldeído e monômero de lactídeo são os principais produtos da degradação térmica do PLA. Todos os filmes apresentaram comportamento semelhante do filme do PLA puro com apenas um único evento térmico, provavelmente em função do baixo teor de carga. A partir da ampliação das curvas na Figura 2 (c), foi possível observar que todos os filmes apresentaram uma discreta perda de massa antes de ser atingida a temperatura de 100 °C, provavelmente devido a presença de umidade nos filmes. Entre a 100 °C e 250 °C, os sistemas PLA3% e

PLA5% apresentaram comportamento similar e, em contrapartida, os sistemas com a presença do glicerol apresentaram uma nova perda de massa que pode estar relacionada a degradação do plastificante. Resultados semelhantes foram apresentados nos trabalhos de GONZALES *et al* (2013) [33] e LI *et al.*, (2016) [34] no qual foi estudado filmes de SPI plastificados onde foi encontrado também uma perda de massa em aproximadamente 220° C que foi relacionado pelos autores com a degradação do glicerol.

Nos sistemas PLA3% e PLA5% foi perceptível uma redução da temperatura de pico, 12° C e 20 °C, respectivamente, em relação a matriz pura em função da menor estabilidade térmica da proteína. Os sistemas PLAG3% e PLAG5% apresentaram temperaturas de pico inferiores ainda mais significativas quando comparados aos demais sistemas, com redução de 16°C e 22°C, respectivamente, indicando que na presença do plastificante os sistemas demandam menos energia para entrar em um estado fundido

O glicerol como plastificante é aplicado como aditivo para diminuir a viscosidade da massa polimérica durante a fusão, com a redução de ligação de hidrogênio intramolecular ao longo das cadeias de polímero, aumentando assim o espaçamento intermolecular, causando um aumento da mobilidade das cadeias poliméricas e diminuindo o grau de cristalinidade [35]. Dessa forma, de acordo com os resultados, o glicerol alterou o comportamento térmico dos filmes, reduzindo as temperaturas de degradação dos sistemas. A baixa temperatura de degradação da proteína de soja e a ação do plastificante que reduzem a temperatura de transição vítrea e de cristalinidade, fazendo o Ecoflex® termicamente menos resistente.

3.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier - (FTIR)

A Figura 4 apresenta a espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier da proteína de soja, dos filmes e da matriz polimérica. No espectro de PLA foi observada uma banda em 865 cm⁻¹ correspondente ao alongamento da ligação simples no carbono, bandas em 1180 cm⁻¹, 1127 cm⁻¹, 1080 cm⁻¹ e 1042 cm⁻¹ correspondentes à vibração de alongamento do CO e os grupos éster a 1271 cm⁻¹. As bandas em 1382 cm⁻¹ e 1360 cm⁻¹ correspondem à vibração de deformação simétrica e assimétrica de CH. A banda correspondente ao CH₃ pode ser observada a 1450 cm⁻¹. É importante mencionar que o pico em 1750 cm⁻¹, atribuído ao alongamento do grupo carbonila foi atribuído aos grupos lactídeos, e as bandas de absorção entre 2998 cm⁻¹ e 2975 cm⁻¹ correspondem ao alongamento C-H da vibração CH₃ e O - H do grupo ácido carboxílico [26, 30, 36, 37].

O espectro de FTIR para a SPI indica a presença de bandas vibracionais em 1630 cm⁻¹ que correspondem ao alongamento da ligação C = O indicando a presença da amida I, em 1530 cm⁻¹ relacionada a flexão N - H referente a amida II e em 1230 cm⁻¹ é referente ao alongamento das ligações C - N e N - H relacionada a presença da amida III. Outras bandas encontradas próximas a 1067 cm⁻¹, 1390 cm⁻¹ e 1449 cm⁻¹ estão relacionadas ao estiramento C - O, estiramento C - N e vibração de flexão do CH₂, respectivamente [38].

Para os espectros de FTIR dos sistemas que contém SPI e glicerol foi possível observar que não houve deslocamento ou aparecimento de novas bandas, apenas mudanças de intensidade. Para os sistemas PLA3% e PLA5% foi observada a redução de intensidade no espectro quando comparado ao PLA puro, principalmente para o sistema com 5% de proteína de soja, sugerindo que o aumento da quantidade de carga proteica implica apenas nas intensidades de vibrações moleculares do PLA.

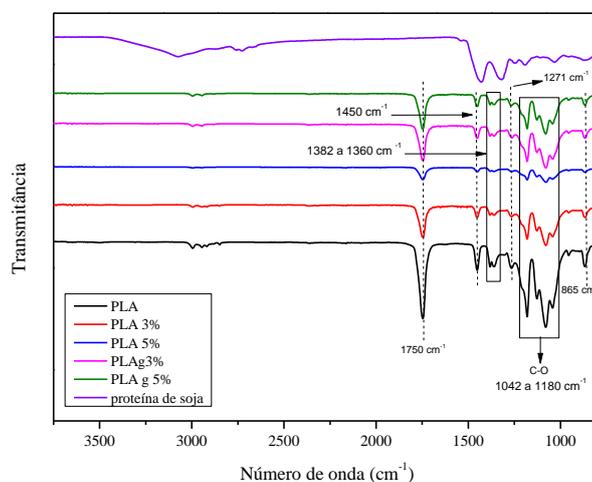


Figura 4: FTIR dos filmes extrusados e da proteína isolada de soja

Os sistemas PLAG3% e PLAG5% também apresentaram redução na intensidade das bandas, com destaque para o sistema PLAG5%, indicando que o glicerol influenciou na dispersão da proteína isolada de soja e permitindo que as moléculas de PLA vibrassem em maiores intensidades. Se dois ou mais polímeros formaram misturas imiscíveis, não haverá mudanças apreciáveis nos espectros FTIR das misturas com relação à adição de cada componente [39]. Portanto, não houve interações químicas entre o PLA com a proteína de soja e o glicerol quando processados via extrusão, pois não houve deslocamento ou surgimento de novas bandas.

3.5 Espectroscopia por UV-Vis

Na Figura 5 são apresentados os espectros de transmitância por UV-vis dos filmes de PLA e seus compostos quando adicionados proteína isolada de soja e glicerol. De acordo com os espectros do filme de PLA foi possível observar a maior transmissão de luz quando comparado com os outros sistemas, obtendo a transmitância superior a 80 % entre 250 nm a 800 nm. Resultados semelhantes foram relatados por SCAFFARO *et al.* [40].

Com a adição de 3 % de proteína isolada de soja foi observada a diminuição da transmissão de luz em aproximadamente 50 %, em relação ao PLA puro e quando incorporado o glicerol ao sistema com o mesmo percentual de proteína, sistema PLAG3%, é possível observar uma redução da transmitância de 53% em comparação ao filme de PLA.

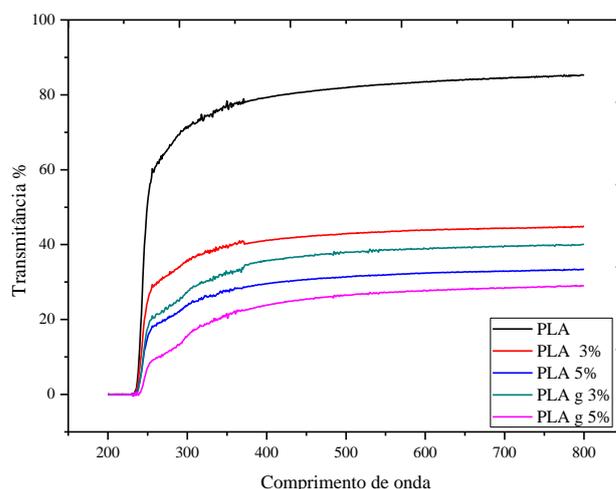


Figura 5: Transmitância por UV-Vis do PLA e seus sistemas

Comportamento semelhante foi observado nos sistemas PLA5% e PLAG5%, para os quais ocorreu a redução da transmitância em níveis entre 60 % e 65 % em relação ao PLA puro, respectivamente. Os espectros na região do ultravioleta de todas as amostras, indicaram que os sistemas impediram a transmissão de luz até 235 nm. Esse comportamento é atribuído a habilidade preventiva dos filmes contra os raios ultravioletas médios ou UV-C, que são os raios na região do ultravioleta com os menores comprimentos de onda que pode ser analisado pela espectroscopia de UV-Vis.

A partir de 235nm foi observado que todos os sistemas apresentaram uma curva crescente e entre 250 nm e 375 nm houve uma discreta redução de transmitância perceptível para os sistemas, PLA5%, PLAG3% e PLAG5%, indicando que esses filmes apresentaram a habilidade de redução da incidência de raios UV-C, UV-B e UV-A. A partir de 400 nm todos os filmes tiveram um comportamento constante.

De acordo com MULLER *et al.* [41] a redução da transmitância é explicada por que a propriedade está diretamente relacionada a microestrutura da matriz e da distribuição dos componentes variando dispersão de luz. Dessa forma, é possível que a adição de glicerol promoveu uma melhor dispersão da proteína na matriz, uma vez que os sistemas PLAG3% e PLAG5% apresentaram uma maior absorção de luz quando comparado com os sistemas sem glicerol, PLA3% e PLA5%, respectivamente. Entretanto, foi encontrado por Scaffaro, Suter e Botta (2018) [40] que a redução da transparência não compromete a utilização potencial desses sistemas em aplicações de embalagens de alimentos, pois é possível a visualização através dos filmes. Outro fator que influencia a transmitância é a espessura dos filmes, onde a transmissão de

luz é menor quando o filme apresenta uma maior espessura. Dessa forma os filmes de PLA com PSI e glicerol apresentaram menor transmitância pelo aumento da espessura com a inclusão das cargas. Esse resultado corrobora a Figura 6, onde é apresentado o aspecto visual dos filmes para os quais foi observada a redução da nitidez do texto dos filmes após a adição de proteína de soja e glicerol na matriz de PLA.

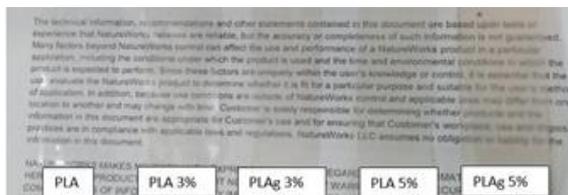


Figura 6: Imagens dos filmes de PLA e seus sistemas: filmes cortados para análise.

3.6 Ângulo de contato

As medidas do ângulo de contato permitem avaliar o grau de molhabilidade (hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade) dos filmes através da sua polaridade superficial. Na Figura 7 são apresentadas as imagens das gotas de água na superfície dos filmes durante o teste de ângulo de contato e na Tabela 4 são apresentados os valores médios dos ângulos de contatos dos filmes de PLA e dos compostos com a inserção de proteína isolada de soja e glicerol.

Foi possível perceber que o PLA puro apresentou o maior valor do ângulo de contato, com valor próximo a 90°. De acordo com SANTOS *et al.* [42], o PLA é um polímero apolar de baixa energia de superfície o que dificulta sua molhabilidade, apresentando valores próximos ou até maiores que 90° para ângulo de contato. De acordo com a literatura o poli (ácido láctico) é considerado hidrofóbico [43-45] dessa forma o filme de PLA desse estudo também pode ser considerado hidrofóbico, uma vez que o valor de 90° está dentro do desvio padrão.

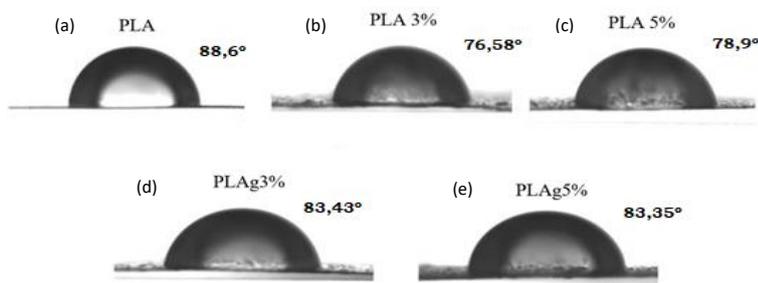


Figura 7: Ângulos de contato do PLA e dos compostos com proteína isolada de soja - a) PLA b) PLA3% c) PLA5% d) PLAG3% e) PLAG5%.

Tabela 4: Valores dos ângulos de contato do PLA e os compostos com proteína isolada de soja

PLA	PLA3%	PLA5%	PLAg3%	PLAg5%
88,6 ± 1,89	76,58 ± 4,79 ^a	78,9 ± 2,66 ^a	83,43 ± 2,70 ^{a,b}	83,35 ± 3,33 ^{a,b}

Dados: ^ap < 0,05 quando comparado ao PLA; ^bp < 0,05 quando comparado ao PLA3%.

Os sistemas que possuem em sua composição a SPI apresentaram uma redução em seus valores de ângulo de contato: PLA3% com 76° e PLA5% com 78°, aproximadamente, como consequência da alta afinidade da carga inserida com água. Como afirma GALUS [46] a proteína isolada de soja possui mais de 90 % de teor proteico e seu carácter higroscópico está relacionado diretamente as proteínas. Estudos nos quais foram produzidos filmes utilizando apenas a proteína isolada de soja obtiveram valores bem baixos para o ângulo de contato, entre 20° e 55° [33, 46-48]. Entretanto, foi possível perceber que os ângulos de contato para os sistemas PLAG3% e PLAG5% apresentaram valores superiores aos sistemas que não contém glicerol na formulação. Esse comportamento pode ser atribuído a ação do glicerol que permitiu que a melhor dispersão da proteína de soja na matriz, fazendo com que o PLA recobrisse com maior eficiência as partículas da proteica.

Portanto, todos os sistemas foram classificados como hidrofílicos por apresentarem valores de ângulos

inferiores a 90°.

4. CONCLUSÕES

O poli (ácido láctico) (PLA) e a proteína isolada de soja (SPI) foram utilizados para a produção de filmes via extrusão plana. A análise termogravimétrica indicou que a adição de proteína e plastificante reduziu a estabilidade térmica dos sistemas, mas mantendo-se dentro da faixa de processamento adequada para a matriz de PLA. Por FTIR foi possível perceber que durante o processamento não houve interações químicas entre a proteína isolada de soja e o PLA que levassem a modificação de estruturas. A espessura dos filmes foi sensível a inserção de carga, apresentando aumento para todos os sistemas. A caracterização via UV-Vis apontou que a transmitância de luz pelos filmes foi afetada pela adição de proteína de soja e que a adição do plastificante promoveu uma melhor dispersão das partículas de SPI reduzindo a transmitância. Os sistemas contendo proteína isolada de soja e glicerol apresentaram perfil hidrofílico, em contrário à matriz polimérica.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados (LAPCON), Capes e CNPq pelo apoio financeiro, ao Laboratório de Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical Fortaleza – CE e a Universidade Federal de Campina Grande.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] STOICA, M., VALENTIN, M. A., MONICA, L. Z., *et al.*, "The financial impact of replacing plastic packaging by biodegradable biopolymers - A smart solution for the food industry", *Journal of Cleaner Production*, v. 277, n. 2 pp. 124013, Dec. 2020.
- [2] ZHONG, Y., GODWIN, P., JIN, Y., *et al.*, "Biodegradable Polymers and Green-based Antimicrobial Packaging Materials: A mini-review", *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, v. 3, n. 1, pp. 27-35, Jan. 2020.
- [3] AMBROSIO, F. B.; ALVES, D. A.; FECHINE, G. J. M. "Estudo da biodegradabilidade de polímeros por meio do respirômetro de Bartha", *Revista Mackenzie de Engenharia e Computação*, v. 11, n. 1, pp. 46–55, 2012.
- [4] PALAI, B.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. "Synergistic effect of polylactic acid (PLA) and Poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) based sustainable, reactive, super toughened eco-composite blown films for flexible packaging applications", *Polymer Testing*, v. 83, n. 23, pp. 111748, Mar, 2020.
- [5] LANDIM, A. P. M., BERNARDO, C. O., INAYARA, B. A. M., *et al.*, "Sustainability concerning food packaging in Brazil", *Polimeros*, v. 26, n. e., pp. 82–92, Jan. 2016.
- [6] LU, W.; SHUAI, Z.; YANHUA, Z. "Parallel advances in improving mechanical properties and accelerating degradation to polylactic acid", *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 125, n.15, pp. 1093–1102, Mar. 2019.
- [7] SANTANA, L.; ALVES, J. L.; SABINO NETTO, A. C. *et al.* "A comparative study between PETG and PLA for 3D printing through thermal, chemical and mechanical characterization", *Matéria (Rio de J.)*, v. 23, n. 4, Mar. 2018.
- [8] FATHIMA, P. E., PANDA, S. K., ASHRAF, P. M. *et al.*, "Polylactic acid/chitosan films for packaging of Indian white prawn (*Fenneropenaeus indicus*)", *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 117, n. 1, pp. 1002–1010, Oct. 2018.
- [9] ELSAWY, M. A., KIM, K. H., PARK, J. W. *et al.*, "Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, pp. 1346–1352, Jun. 2017.
- [10] AZEVÊDO, L. C. DE SÁ, A. S. C., FUNGARO, D. A., "Propriedades do amido e suas aplicações em biopolímeros", *Cadernos de Prospecção*, v. 11,n.e, pp. 351–358, Jun. 2018.
- [11] ROMANI, V. P., OLSEN, B., MAGNO, P. C., *et al.*, "Improvement of fish protein films properties for food packaging through glow discharge plasma application", *Food Hydrocolloids*, v. 87, pp. 970–976, Feb. 2019.
- [12] XIAO, Y. LIU, Y., KANG, S. *et al.* "Development and evaluation of soy protein isolate-based antibacterial nanocomposite films containing cellulose nanocrystals and zinc oxide nanoparticles", *Food Hydrocolloids*, v. 106, pp. 105898, Sep. 2020.

- [13] HAN, Y.; YU, M.; WANG, L. "Preparation and characterization of antioxidant soy protein isolate films incorporating licorice residue extract", *Food Hydrocolloids*, v. 75, pp. 13–21, Feb. 2018.
- [14] SILVA, IVO DIEGO DE LIMA *et al.* "Avaliação das potencialidades dos extratos vegetais de jurema preta (*Mimosa tenuiflora*) e cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) para uso em embalagens ativas antimicrobianas e antioxidantes", *Matéria (Rio de J)*, v. 26, n. 01, Mar. 2021.
- [15] NISHINARI, K., FANG, Y. GUO, S. *et al.* "Soy proteins: A review on composition, aggregation and emulsification", *Food Hydrocolloids*, v. 39, pp. 301–318, Aug. 2014.
- [16] ROCHA, G. O., FARIAS, M. G., CARVALHO, C. W. P. *et al.*, "Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja", *Polímeros*, v. 24, n. 5, pp. 587–595, Set. 2014.
- [17] SHIMAZU, A. A.; MALI, S., GROSSMANN, M. V. E. "Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca", *Semina: Ciências Agrárias*, v. 28, n. 1, pp. 79–88, Jul. 2007.
- [18] LIU, B.; JIANG, L. LIU, H. *et al.*, "Different effects of water and glycerol on morphology and properties of poly(lactic acid)/soy protein concentrate blends", *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 295, n. 2, pp. 123–129, Feb. 2010.
- [19] FONSECA-GARCÍA, A., JIMÉNEZ-REGALADO, E. J., AGUIRRE-LOREDO, R. Y. "Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers", *Carbohydrate Polymers*, v. 251, n. 1, Jan. 2021.
- [20] QIU, S., ZHOU, Y., ATERHOUSE, G.I.N., *et al.* Optimizing interfacial adhesion in PBAT/PLA nanocomposite for biodegradable packaging films. *Food Chemistry*, v. 334, n 1. Jan. 2021.
- [21] MELE, G., BLOISE, E., COSENTINO, F. *et al.*, "Influence of Cardanol Oil on the Properties of Poly(lactic acid) Films Produced by Melt Extrusion", *ACS Omega*, v. 4, n. 1, pp. 718–726, Jan. 2019.
- [22] SARANTOPOULOS C. I. G. L.; TEIXEIRA, F. G. *Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades*. 2 ed., Campinas, ITAL/CETEA, 2017
- [23] KOKOSZKA, S., DEBEAUFORT, F., HAMBLETON, A., *et al.*, "Protein and glycerol contents affect physico-chemical properties of soy protein isolate-based edible films", *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 11, n. 3, pp. 503–510, Jul. 2010.
- [24] GUERRERO, P., RETEGI, A., GABILONDO, N., *et al.*, "Mechanical and thermal properties of soy protein films processed by casting and compression", *Journal of Food Engineering*, v. 100, n. 1, pp. 145–151, Sep. 2010.
- [25] XU, X., JIANG, L., Z. Z., *et al.*, "Preparation and properties of electrospun soy protein isolate/polyethylene oxide nanofiber membranes", *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 4, n. 8, pp. 4331–4337, Jul. 2012.
- [26] AYDOGDU, A., YILDIZ, E., AYHAN, Z. *et al.*, "Nanostructured poly(lactic acid)/soy protein/HPMC films by electrospinning for potential applications in food industry", *European Polymer Journal*, v. 112, pp. 477–486, Mar. 2019
- [27] QU, P., HUANG, H., WU, G., *et al.*, "Effects of hydrolysis degree of soy protein isolate on the structure and performance of hydrolyzed soy protein isolate/urea/formaldehyde copolymer resin", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 7, pp. 1–8, Feb. 2015.
- [28] COFFERRI, P. "Estratégias de modificação no desenvolvimento de filmes biodegradáveis a base de proteína isolada de soja", Tese de D.Sc., UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2020.
- [29] MOHAMED, A.; XU, J. "Effect of ionic strength and pH on the thermal and rheological properties of soy protein-amylopectin blend", *Food Chemistry*, v. 83, n. 2, pp. 227–236, Nov. 2003.
- [30] ZHOU, X., YANG, R. WANG, B., *et al.*, "Development and characterization of bilayer films based on pea starch/poly(lactic acid) and use in the cherry tomatoes packaging", *Carbohydrate Polymers*, v. 222, n.15 pp. 114912, Oct. 2019.
- [31] COSATE DE ANDRADE, M. F., FONSECA, G. MORALES, A. R. *et al.*, "Mechanical recycling simulation of polylactide using a chain extender", *Advances in Polymer Technology*, v. 37, n. 6, pp. 2053–2060, Oct. 2018.
- [32] HERRERA-KAO, W. A., LORÍA-BASTARRACHEA, M. I., PÉREZ-PADILLA, Y., *et al.*, "Thermal degradation of poly(caprolactone), poly(lactic acid), and poly(hydroxybutyrate) studied by TGA/FTIR and other analytical techniques", *Polymer Bulletin*, v. 75, n. 9, pp. 4191–4205, Jan. 2018.
- [33] GONZÁLEZ, A.; ALVAREZ IGARZABAL, C. I. "Soy protein - Poly (lactic acid) bilayer films as biodegradable material for active food packaging", *Food Hydrocolloids*, v. 33, n. 2, pp. 289–296, Dec. 2013.
- [34] LI, S., DONNER, E., XIAO, H., *et al.*, "Preparation and characterization of soy protein films with a durable water resistance-adjustable and antimicrobial surface". *Materials Science and Engineering C*, v. 69, n.1, pp. 947–955, Dec. 2016.
- [35] MUSCAT, D., ADHIKARI, B., ADHIKARI, R., *et al.* "Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers", *Journal of Food Engineering*, v. 109, n. 2, pp. 189–201, Mar. 2012.

- [36] LV, S., LIU, X., GU, J., *et al.*, "Effect of glycerol introduced into PLA based composites on the UV weathering behavior," *Construction and Building Materials*, v. 144, pp. 525–531, Jul. 2017.
- [37] SIRIPROM, W., SANGWARANATEE, N. H., CHANTARASUNTHON, K. T. K., *et al.*, "Characterization and analyzation of the poly (L-lactic acid) (PLA) films", *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 7, pp. 14803–14806, Jun. 2018.
- [38] CHEN, J., CHEN, X. ZHU, Q., *et al.*, "Determination of the domain structure of the 7S and 11S globulins from soy proteins by XRD and FTIR", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 93, n. 7, pp. 1687–1691, Oct. 2012.
- [39] WANG, N., YU, J., CHANG, P. R., *et al.*, "Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends", *Carbohydrate Polymers*, v. 71, n. 1, pp. 109–118, Jan. 2008.
- [40] SCAFFARO, R.; SUTERA, F.; BOTTA, L. "Biopolymeric bilayer films produced by co-extrusion film blowing", *Polymer Testing*, v. 65, pp. 35–43, Feb. 2018.
- [41] MULLER, J.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT, A. "Poly(lactic) acid (PLA) and starch bilayer films, containing cinnamaldehyde, obtained by compression moulding", *European Polymer Journal*, v. 95, n., pp. 56–70, Jul. 2017.
- [42] SANTOS, E. B. DOS; PASSADOR, F. R.; MONTAGNA, L. S. "Influência de fatores ambientais nas propriedades mecânicas de biocompósitos de pla reforçado com fibra de coco e borra de café", *Tecno-lógica*, v. 24, n. 1, pp. 93–102, Jul. 2020.
- [43] BRITO, G. F., AGRAWAL, P., ARAÚJO, E. M., *et al.*, "Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes", *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. v. 6, n.2, pp. 127–139, Jan. 2011.
- [44] DRUMOND, W. S.; WANG, S. H.; MOTHÉ, C. G. "Síntese e caracterização do copolímero poli (ácido láctico-b-glicol etilênico)", *Polímeros*, v. 14, n. 2, pp. 74–79, Sep. 2004.
- [45] ZHU, L. J., LIU, F., YU, X. M., *et al.*, "Surface zwitterionization of hemocompatible poly(lactic acid) membranes for hemodiafiltration", *Journal of Membrane Science*, v. 475, n. 1, pp. 469–479, Feb. 2015.
- [46] GALUS, S. "Functional properties of soy protein isolate edible films as affected by rapeseed oil concentration", *Food Hydrocolloids*, v. 85, pp. 233–241, Dec. 2018.
- [47] GONZÁLEZ, A., BARRERA, G. N., GALIMBERTI, P. I., *et al.*, "Development of edible films prepared by soy protein and the galactomannan fraction extracted from *Gleditsia triacanthos* (Fabaceae) seed", *Food Hydrocolloids*, v. 97, pp. 105227, Dec. 2019.
- [48] SU, J. F., HUANG, Z., ZHAO, Y. H. *et al.*, "Moisture sorption and water vapor permeability of soy protein isolate/poly(vinyl alcohol)/glycerol blend films", *Industrial Crops and Products*, v. 31, n. 2, pp. 266–276, Mar. 2010.

ORCID

Ana Carolina Lemos de Moraes

<https://orcid.org/0000-0002-8502-4145>

Thyago Camelo

<https://orcid.org/0000-0003-2420-1184>

Layara Lorrana Ribeiro Leite de Castro

<https://orcid.org/0000-0001-7148-9147>

Renata Barbosa

<https://orcid.org/0000-0001-6969-394X>

Tatianny Soares Alves

<https://orcid.org/0000-0002-6790-3314>