

ESTUDO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO ISOLADO PROTEICO DO SORO DE LEITE TERMOPLÁSTICO COM A INCORPORAÇÃO DA VITAMINA E

Palavras-Chave: proteína do soro do leite, vitamina E, aditivação renovável, interações eletrostáticas, planejamento de experimentos

Autores(as):

Pamela Jacob Vieira, FEQ, UNICAMP

Profa. Dra. Marina Fernandes Cosate de Andrade (orientadora), FEQ, UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Atualmente, a maioria das embalagens plásticas é fabricada a partir de fontes fósseis virgens, contribuindo para problemas de escassez e aumento de residuais plásticos mal descartados no meio ambiente (Ellen Macarthur Foundation, 2016; United Nations Environment Programme, 2019). Diante deste cenário, torna-se imprescindível promover a transição para alternativas mais sustentáveis com a substituição gradual, parcial ou total das matérias-primas provenientes do petróleo por fontes renováveis, entre elas polímeros naturais renováveis como a proteína vegetal de soja (Cofferri, 2020), isolado de proteína de peixe (Scudeler, 2019) e/ou proteína do soro do leite (Cosate de Andrade et al., 2021; Lopes, 2023), a última foco deste estudo. Por serem biodegradáveis (Cineli et al., 2014), esses polímeros têm a vantagem de se decompor mais rapidamente no ambiente a partir da ação de microrganismos e enzimas que quebram suas estruturas em compostos de menor peso molecular, favorecendo um retorno mais rápido ao ciclo natural (Nair et al., 2013; Fatima et al., 2024).

Gerada como um dos principais subprodutos da indústria láctea brasileira, a proteína do soro do leite (IPS) apresenta propriedades estruturais adequadas para a área de embalagens, mas ainda enfrenta limitações em sua larga utilização como matéria-prima devido ao seu comportamento mecânico quebradiço e frágil (Cong et. al, 2023), resultado da reticulação de proteínas em ligações dissulfeto, além de outras interações como ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas que inibem o movimento de suas cadeias.

Dando continuidade a estudos desenvolvidos previamente no grupo de pesquisas, buscou-se neste trabalho modificações com o uso de surfactante e plastificante para transformação da proteína em material termoplástico e avaliação das suas propriedades estruturais, térmicas e reológicas. Neste estudo foi utilizado o polietilenoglicol (PEG) como plastificante, por este apresentar miscibilidade com o isolado proteico do soro de leite em estudos anteriores (Cosate de Andrade, 2021). Além disso, utilizou-se a vitamina E, um antioxidante fenólico de fontes renováveis, como estabilizante das ligações eletrostáticas da proteína (Al-Malaika et al., 1999).

METODOLOGIA:

Para a preparação das amostras de isolado proteico do soro do leite termoplástico (IPST), que consiste em proteína do soro de leite transformada em material termoplástico, um Planejamento de

Experimentos (*Design of Experiments* - DOE), fatorial 2^2 com dois níveis e dois fatores, teor de vitamina E e teor de PEG e um ponto central foi empregado, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Formulação das amostras de isolado proteico do soro do leite termoplástico (IPST)

Amostra	Vitamina E (g)	Polietilenoglicol (g)
V2.5P4	2,5	4,0
V1P0	1,0	0,0
V4P0	4,0	0,0
V4P8	4,0	8,0
V1P8	1,0	8,0

A metodologia estabelecida a partir deste trabalho para a desnaturação da proteína e incorporação do plastificante e antioxidante no material termoplástico consistiu no acréscimo dos reagentes: 0,2g de sulfito de sódio, 10 g de proteína do soro de leite, PEG e 100 g de água deionizada em um bquer de 400 ml, com posterior agitação em agitador mecânico por 10 minutos a 540 rpm.

Após a agitação inicial, o bquer é condicionado em placa de aquecimento e banho de óleo de silicone, com acréscimo da vitamina E sob agitação. Para a desnaturação da proteína foi determinada a faixa de temperatura de 75-85 °C, mantida por um período de 30 min. Após a desnaturação, a amostra é transferida para uma placa de Petri mantida durante 24 horas em estufa a vácuo e em seguida armazenada sob refrigeração para se evitar a proliferação fúngica na superfície. Posteriormente, as amostras são moídas em um processo de moagem criogênica e liofilizadas por 24 horas.

Para obtenção dos parâmetros reológicos das amostras, foi utilizado um reômetro com geometria de placas paralelas da TA Instruments DHR 2, com o espaçamento entre as placas apresentando distância de 1mm. Primeiramente definiu-se a região de viscoelasticidade linear comum a todas as amostras, em um teste de varredura de deformação. Em seguida aplicou-se a varredura de frequência angular de 0,01 a 500 rad/s a 160°C para obtenção das curvas de viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G''). Para a análise do efeito dos fatores teor de vitamina E e teor de PEG nas propriedades reológicas das amostras de IPST sobre as curvas obtidas, foi utilizado o gráfico de Pareto, com intervalo de confiança de 95% no Minitab Statistical Software, Versão 17.

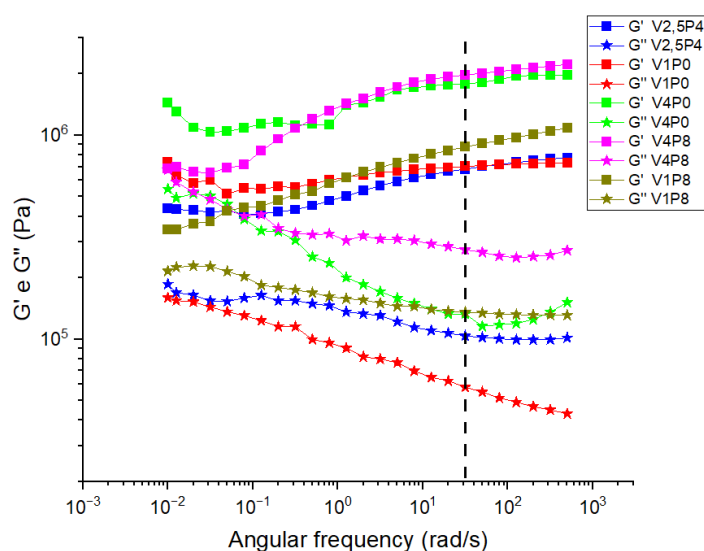
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise reológica das amostras de IPST gerou as curvas de módulo de armazenamento (G') e de módulo de perda (G''), apresentadas na Figura 1.A. Em baixas frequências, observa-se que as amostras com maior teor de vitamina E, V4P8 e V4P0, apresentam os maiores valores de G' , seguidas pela amostra intermediária V2,5P4. Por último, apresentam os menores módulos elásticos as formulações com 1g de vitamina E (V1P0 e V1P8).

Em relação ao módulo da componente viscosa (G'') é observado um comportamento similar, com os maiores valores atribuídos as amostras V4P0 e V4P8, seguidas pela amostra V1P8, V2,5P4 e V1P0. A amostra V4P0 apresenta uma queda acentuada no módulo de perda com o aumento da frequência em comparação com as demais amostras. O comportamento da componente viscosa pode ser explicado pela ação de ganho de mobilidade proporcionada pela plastificação do PEG, que se torna mais significativa para as amostras com maior teor do plastificante, aumentando a componente relacionada a dissipações energéticas pela movimentação de cadeias (Cassu, 2005).

Ao comparar diretamente as amostras com a mesma concentração de α -tocoferol, nota-se que, em baixas frequências, a ausência de plastificante (PEG) resulta em maior módulo de armazenamento e menor módulo de perda ($G'_{V4P0} > G'_{V4P8}$ e $G''_{V4P8} > G''_{V4P0}$). A presença do PEG possui efeito atribuído à plastificação das cadeias na amostra V4P8, que aumenta a mobilidade das moléculas da amostra, apresentando maior comportamento viscoso (Cosate de Andrade et al., 2021). Ademais, com o aumento da frequência, os valores de G'' de V4P8 se mantêm mais elevados e o módulo de armazenamento das amostras V4P8 e V4P0 tendem a se igualar.

a)



b)

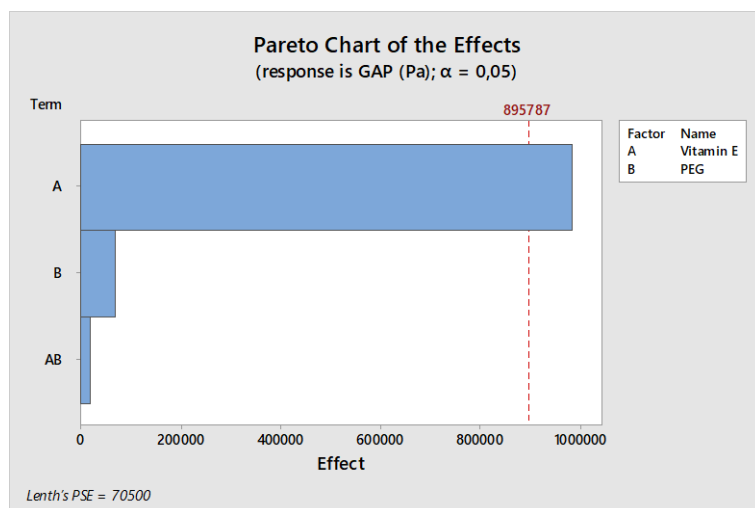


Figura 1: a) Curva de módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') para as amostras de IPST a 160 °C, com linha pontilhada na frequência de 31,4 rad/s. b) Diagrama de Pareto do efeito do PEG e vitamina E sobre o GAP na frequência de 31,4 rad/s, com intervalo de confiança de 95%.

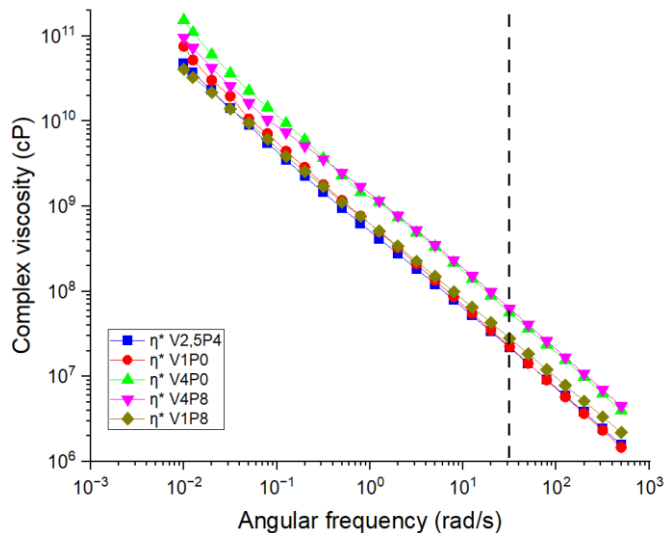
Baseando-se no trabalho de Nur Hanani et al. (2012) para processamento de filmes de proteína por extrusão, são estudados os valores de GAP e viscosidade complexa na frequência de 31,4 rad/s, apresentados na Tabela 2. A partir destes, é possível identificar que a menor diferença entre módulos é de V2,5P4, seguida pela amostras V1P0 e V1P8. O gráfico de Pareto a 95% de confiança dos fatores teor de vitamina E e teor de PEG para a resposta GAP $G' - G''$ é apresentado na Figura 1.B, em que apenas o fator teor de vitamina E é estatisticamente significativo na frequência de 31,4 rad/s e contribui para o aumento do GAP.

Tabela 2 - Dados reológicos obtidos para as amostras de IPST na frequência de 31,4 rad/s.

Amostra	GAP ($G' - G''$) (Pa)	Viscosidade complexa (η^*) (cP)
V2.5P4	$5,77 \cdot 10^5$	$2,16 \cdot 10^7$
V1P0	$6,45 \cdot 10^5$	$2,23 \cdot 10^7$
V4P0	$1,65 \cdot 10^6$	$5,66 \cdot 10^7$
V4P8	$1,70 \cdot 10^6$	$6,38 \cdot 10^7$
V1P8	$7,39 \cdot 10^5$	$2,84 \cdot 10^7$

A curva de viscosidade complexa (η^*) apresenta um comportamento pseudoplástico demonstrando que a viscosidade do fluido diminui ao longo do aumento da frequência aplicada seguindo a tendência de lei de potência (Machado,2012), como apresentado na Figura 2.A. Nota-se que os valores mais elevados, em todo o espectro de frequência pertencem às amostras com maior teor de vitamina E (V4P0 e V4P8), seguida pelas amostras V2,5P4, V1P0 e V1P8 com valores muito próximos entre si. Na frequência estipulada de 34,1 rad/s os valores de η^* indicam que a amostra V2,5P4 apresenta o menor valor de viscosidade.

a)



b)

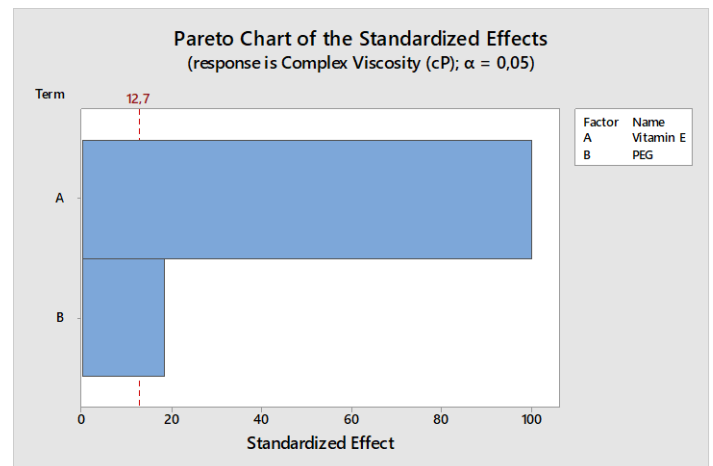


Figura 2: a) Curva de viscosidade complexa (η^*) para as amostras de IPST a 160 °C, com linha pontilhada na frequência de 31,4 rad/s. b) Diagrama de Pareto do efeito do PEG e vitamina E em relação à resposta viscosidade complexa na frequência de 31,4 rad/s, com intervalo de confiança de 95% desconsiderando o efeito da interação entre os componentes.

Ao plotar os dados obtidos para a frequência de 31,4 rad/s em um gráfico de Pareto a 95% de confiança, considerando os fatores Vitamina E, PEG e a interação entre estes, resultou que nenhuma das variáveis seria significativa para a resposta de viscosidade complexa. Desta maneira, um segundo gráfico de Pareto foi gerado com a remoção do efeito de interação entre os fatores, apresentado na Figura 2.B. Ambos os fatores foram significativos para a viscosidade complexa.

Observa-se que a vitamina E apresenta maior fator de significância em relação ao plastificante, o qual pode ser atribuído ao aumento de estabilidade térmica do sistema em razão da sua interação com a matriz polimérica, tornando a rede mais coesa e resistente ao fluxo (Lin et al., 2014).

CONCLUSÕES:

Neste trabalho, foram avaliadas as propriedades reológicas da proteína do soro de leite modificada usando a metodologia Planejamentos de Experimentos com dois níveis e dois fatores PEG e vitamina E e com um ponto central. As avaliações reológicas contribuíram para a compreensão do comportamento do material termoplástico. O teor de vitamina E apresenta variação significativa para a resposta GAP $G' - G''$ na frequência de 31,4 rad/s. As amostras com maior teor de vitamina E apresentaram maior predominância do módulo de armazenamento em comparação com as demais amostras e tiveram um comportamento mais sólido e menos adequado para um posterior processamento por extrusão a 160 °C.

Já para a viscosidade complexa, as curvas obtidas apresentam comportamento de lei de potências. A vitamina E e o PEG foram estatisticamente significativos para a viscosidade complexa após

a remoção do efeito das interações a 95% de confiança, sendo o antioxidante mais significativo que o plastificante.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) pelo financiamento do projeto.

BIBLIOGRAFIA

AL-MALAICA, S.; GOODWIN, C.; ISSENHUTH, S.; BURDICK, D. The antioxidant role of tocopherol in polymers II. Melt stabilizing effect in polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, n. 2, p. 325-332, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00187-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00187-6)

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **The New Plastics Economy: Rethinking the future of plastics**. Cowes, 2016. Disponível em: <https://www.weforum.org/publications/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics/>.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **UN Environment 2018 Annual Report**. 2019. Disponível em: <https://www.unep.org/resources/un-environment-2018-annual-report>.

COFFERRI, P. Estratégias de modificação no desenvolvimento de filmes biodegradáveis a base de proteína isolada de soja. 2020. **Dissertação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2020. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/210706/001115272.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

SCUDELER, Cíntia Granzotti da Silva. Desenvolvimento e caracterização de filmes biopoliméricos a partir de resíduos de tilápia (*Oreochromis niloticus*) com incorporação de óleos essenciais, nanoargila e gelatina. 2019. **Tese - Universidade Federal da Grande Dourados**, Dourados, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufgd.edu.br/jspui/bitstream/prefix/2299/1/CintiaGranzottidaSilvaScudeler.pdf>.

LOPES, J. S.; DE ANDRADE, M. F. C.; MORALES, A. R. Effect of Cetylpyridinium Chloride Surfactant and Polyethylene Glycol on the Process and Properties of Whey Protein Isolate Modification. **Journal of Polymers and the Environment**, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02894-y>

NAIR, A. B.; SIVASUBRAMANIAN, P.; BALAKRISHNAN, P.; AJITH KUMAR, K. A. N.; SREEKALA, M. S. Environmental Effects, Biodegradation, and Life Cycle Analysis of Fully Biodegradable “Green” Composites. **Polymer Composites**, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527674220.ch15>

FATIMA, S.; KHAN, M. R.; AHMAD, I.; SADIQ, M. B. Recent advances in modified starch based biodegradable food packaging: A review. **Heliyon**, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e27453>

CONG, X.; LIN, X.; LI, S.; WU, X.; MU, G.; JIANG, S. The coexistence of carboxymethylcellulose and transglutaminase modified the physicochemical properties and structure of whey protein concentrate films. **International Journal of Food Science and Technology**, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1111/ijfs.16398>

ZHANG, Liming; LIU, Zhanli; SUN, Yang; WANG, Xiaomin; LI, Ling. Effect of α -tocopherol antioxidant on rheological and physicochemical properties of chitosan/zein edible films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 118, p. 108799, 2020. ISSN 0023-6438. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108799>

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005. DOI: <https://www.scielo.br/j/qn/a/p3F3zvfxmWzpKmSkfykgH3M/>.

LIN, Shin-Jie; PASCALL, Melvin A. Incorporation of vitamin E into chitosan and its effect on the film forming solution (viscosity and drying rate) and the solubility and thermal properties of the dried film. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 78-84, 2014. ISSN 0268-005X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.04.015>

CINELLI, P.; SCHMID, M.; BUGNICOURT, E.; WILDNER, J.; BAZZICHI, A.; ANGUILLES, I.; LAZZERI, A. Whey protein layer applied on biodegradable packaging film to improve barrier properties while maintaining biodegradability. **Polymer Degradation and Stability**, v.108, p.151-157, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.007>

COSATE DE ANDRADE, M. F.; LOUREIRO, H. C.; SARANTOPOÚLOS, C.; ISABEL, G. L.; MORALES, A. R. Blends of poly (butylene adipate-co terephthalate) and thermoplastic whey protein isolate: a compatibilization study. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 5, p. 1500-1510, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02118-1>

MACHADO, Cíntia Delfino. Análise reológica de doce de manga enriquecida com resíduos do processamento da polpa. 2012. 31 f. **Tese de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2012. Disponível: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/110131/000951724.pdf?jsessionid=8A840F43D81E61C94EEB1B7225F896E1?sequence=1>