



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO TÂNICO SOBRE PROPRIEDADES DE FILMES DE ZEÍNA

Talita M. dos Santos^{1*} (D), Milleny E. X. Andrade² (IC), Men de Sá M. de Souza Filho³ e Henriette M. C. de Azeredo³

1 - Universidade Federal do Ceará – UFC, Campus do Pici, Fortaleza – CE, talitamacs@yahoo.com.br

2 - Instituto Federal do Ceará – IFCE, Fortaleza – CE

3 - Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE

Resumo: A zeína é um polímero natural obtido do processamento industrial do milho que apresenta diversas vantagens em relação a outros biopolímeros para a produção de filmes, porém pobres propriedades mecânicas e de barreira em relação a polímeros tradicionais. O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da reticulação com ácido tânico e do pH da solução sobre as propriedades mecânicas, de barreira a vapor de água, solubilidade em água e opacidade de filmes de zeína. O estudo foi feito usando Delineamento Composto Central variando a concentração de ácido tânico (AT) de 0 a 8g/100 g de zeína e pH de 4 a 9. Foram avaliadas as propriedades de solubilidade em água, permeabilidade a vapor de água, mecânicas e de opacidade. Concluiu-se que o uso de ácido tânico melhora as propriedades mecânicas e de barreira de filmes de zeína, e a reação de reticulação é favorecida em concentração de AT a partir de 4% e pH acima de 8.

Palavras-chave: zeína, filmes biodegradáveis, reticulação, ácido tânico, propriedades mecânicas

Effect of tannic acid addition on properties of zein films

Abstract: Zein is a natural polymer obtained from corn processing industry, which presents various advantages over other biopolymers for films production, but poor mechanical and barrier properties compared with traditional polymers. The objective of this work was to study the effects of tannic acid crosslinking and solution pH on mechanical properties, water vapor barrier, water solubility and opacity of zein films. The study was conducted using Central Composite Design varying tannic acid (TA) concentration from 0 to 8g /100 g of zein, and pH from 4 to 9. Water solubility, water vapor permeability, mechanical properties and opacity were evaluated. It was concluded that the use of TA improves mechanical and barrier properties of zein films, and the crosslinking reaction is favored by TA concentrations above 4% and pH above 8.

Keywords: zein, biodegradable films, crosslinking, tannic acid, mechanical properties.

Introdução

A produção de plásticos e materiais biodegradáveis tem sido cada vez mais incentivada, devido aos sérios problemas ecológicos relacionados com a não biodegradabilidade e acumulação de polímeros derivados do petróleo no ambiente. Nesse, contexto, diferentes tipos de embalagens biodegradáveis têm sido desenvolvidos, destacando-se filmes obtidos a partir de proteínas, graças à variabilidade de fontes e propriedades funcionais, além de capacidade de interação e modificação.

A zeína, fração prolamina da proteína do milho, é um polímero natural obtido da produção industrial de amido de milho, produzida comercialmente a partir do farelo do glúten do milho [1]. A zeína possui excelente propriedade de formar filmes e revestimentos, os quais se destacam por sua resistência ao ataque microbiano e hidrofobicidade comparados a outros filmes de biopolímeros, além de boa barreira a gases [2] e a vapor de água, se comparada a outras proteínas [3]. Porém, a

zeína mostra os problemas comuns de outros biomateriais de base proteica, como baixa resistência à tração e pobre estabilidade morfológica em ambiente aquoso [4].

A reticulação é o processo de formação de ligações cruzadas, formando redes tridimensionais que tornam a estrutura mais rígida e mais resistente à umidade. Este é um método aceito e eficaz para melhorar resistência e barreira a vapor de água, coesão, rigidez e resistência mecânica [5]. Dentre os agentes reticulantes utilizados para proteínas, o ácido tânico se destaca por apresentar grupos fenólicos múltiplos que podem interagir com macromoléculas biológicas [6] além de ser natural, de grande disponibilidade e preço relativamente baixo [8]. O pH representa um importante papel na modificação da estrutura das proteínas [9]. O objetivo deste trabalho é estudar os efeitos da adição de ácido tânico e do pH da solução nas propriedades mecânicas, de barreira a vapor de água, solubilidade em água e opacidade de filmes de zeína.

Experimental

O estudo de filmes de zeína reticulados foi conduzido de acordo com um Delineamento Composto Central, realizado em onze experimentos (Tabela 1), com duas variáveis independentes: concentração de ácido tânico (AT), de 0 a 8g/100 g de zeína e pH da reticulação, de 4 a 9.

Os filmes foram obtidos utilizando 10 g de zeína adicionados a 100 mL de solução etanol 80% (v/v) e aquecidos a $75\pm 5^{\circ}\text{C}$ por 10 min, sob agitação. A mistura foi adicionada aos plastificantes glicerol (20g/100g de zeína) e ácido oleico (10g/100g de zeína) e homogeneizada em UltraTurrax T-25 (IKA) a 10000 rpm por 10 min. Logo após a homogeneização, o reticulante AT foi adicionado em concentração determinada pelo delineamento (Tabela 1), a solução foi agitada até a sua completa dissolução, e o pH foi ajustado seguindo o delineamento. A solução foi mantida a 60°C por 30 min com agitação. Os filmes foram obtidos por *casting* (deposição) de 35 mL da solução formada sobre placas de vidro cobertas por filmes de Mylar, nivelados com barra para 1mm de espessura e secos em estufa com circulação de ar a 35°C por 2 a 3 h.

Tabela 1. Planejamento experimental para filmes de zeína reticulados com ácido tânico.

| Tratamento | Ácido tânico (%) | pH |
|------------|------------------|------|
| T1 | 1,2 | 4,73 |
| T2 | 6,8 | 4,73 |
| T3 | 1,2 | 8,27 |
| T4 | 6,8 | 8,27 |
| T5 | 0 | 6,5 |
| T6 | 8 | 6,5 |
| T7 | 4 | 4 |
| T8 | 4 | 9 |
| T9 | 4 | 6,5 |
| T10 | 4 | 6,5 |
| T11 | 4 | 6,5 |

A determinação de permeabilidade a vapor de água (PVA), com seis replicatas, foi baseada no método ASTM E96-00 [9] a 25°C e 55% RH, usando sílica gel como material dessecante. A opacidade dos filmes foi determinada em espectrofotômetro Biospectro SP-220 com varredura de 400 a 800 nm, de acordo com método descrito por Irissin-Mangata et al. [10]. As propriedades mecânicas foram testadas em cinco amostras, segundo a norma ASTM D882-00 [11], em Máquina de Testes Universal Emic DL-3000 com célula de carga de 100 N, separação de garras inicial de 0,1 m e velocidade de tração de 12,5 mm/min. Os dados experimentais foram analisados com o programa Minitab® v15 e ajustados usando modelos polinomiais de segunda ordem.

Resultados e Discussão

Os modelos de equação quadrática estão representados pelos coeficientes de regressão de cada resposta experimental (Tabela 2). Todos os modelos foram significativos ($P \leq 0,05$), exceto para a opacidade.

Tabela 2. Coeficientes de regressão para as respostas e a significância dos modelos de regressão (valores F)

| Termo | PVA ^a | SOL ^b | RT ^c | ER ^d | ME ^e | OP ^f |
|---------------------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Constante | 0,78081 | 60,4058 | 6,6612 | 0,6760 | 11,0308 | 557,27 |
| AT ^g | -0,04842 | -7,4138 | 1,3156 | -0,1381 | 2,1319 | 132,18 |
| pH ^h | -0,07628 | -10,0123 | 1,0941 | 0,3135 | -0,0903 | 40,52 |
| AT ²ⁱ | 0,02516 | -0,5366 | 1,3832 | 0,1524 | 0,9562 | -60,61 |
| pH ^{2j} | 0,03476 | -0,7791 | 1,1067 | 0,2137 | 0,1851 | -45,30 |
| AT.pH ^k | 0,03445 | 3,1594 | 0,5525 | -0,1570 | 0,0858 | 10,10 |
| R ² (%) ^l | 84,16 | 86,09 | 93,97 | 93,09 | 95,98 | 53,08 |
| Valor F ^m | 5,31 | 6,19 | 15,58 | 13,47 | 23,91 | 1,13 |
| Valor P ⁿ | 0,045 | 0,034 | 0,005 | 0,006 | 0,002 | 0,448 |

^a Permeabilidade ao Vapor de Água, ^b Solubilidade em água, ^c Resistência à Tração, ^d Elongação na Ruptura, ^e Módulo Elástico, ^f Opacidade, ^g Coeficientes lineares de regressão para a concentração de AT, ^h Coeficientes lineares de regressão para o pH, ⁱ Coeficientes quadráticos de regressão para a concentração de AT, ^j Coeficientes quadráticos de regressão para o pH, ^k Coeficiente de interação, ^l Coeficiente de determinação do modelo, ^m Teste de Fisher para determinar significância, ⁿ Valor de probabilidade para F

A Fig. 1 apresenta as curvas de contorno para as respostas. O aumento de pH apresentou efeitos notáveis sobre a Permeabilidade a Vapor de Água (PVA), Solubilidade em Água, Resistência à Tração e Elongação na Ruptura, e não apresentou grande influência sobre as propriedades Módulo Elástico (ME) e Opacidade. A PVA foi influenciada pelo pH especialmente em concentrações mais baixas de AT, sendo que, quanto maior o pH, menor a permeabilidade. A solubilidade também diminuiu notavelmente com o aumento do pH. Essas diminuições indicam que a reticulação é favorecida em pHs mais altos, especialmente acima de 8, fazendo com que ocorram ligações cruzadas, com aumento da densidade da rede proteica, que colabora para diminuir a passagem de água pelo filme e interações entre água e zeína. O aumento da concentração de AT favoreceu também a diminuição de PVA e da solubilidade, como esperado, devido à maior quantidade de reticulante disponível para formar ligações cruzadas, pois o aumento do grau de reticulação diminui a disponibilidade da proteína para interação com a água e reduz arranjos tridimensionais da rede durante a sorção da água [7].

A Resistência à Tração (RT) foi favorecida em concentrações mais altas de AT e alto pH, região de maior reticulação. Isso ocorre porque o alto número de ligações cruzadas torna a estrutura mais rígida, resultando em baixa mobilidade das cadeias [7]. Por isso, o Módulo Elástico (ME), relacionado à rigidez do material, é maior quanto maior a concentração de AT. Já a Elongação na Ruptura (ER) foi favorecida em alto pH e baixas concentrações de AT. Zhang et al. [8] também encontraram efeito plastificante além de efeito reticulante na reticulação de gelatina em pH 8, o que indica que pH básicos (a partir de 8) podem colaborar no afrouxamento das cadeias de proteína, exercendo efeito plastificante, ao contrário de pH ácido, pois a reticulação em pH 4 de glúten tornou os filmes menos flexíveis, exercendo efeito antiplastificante [7].

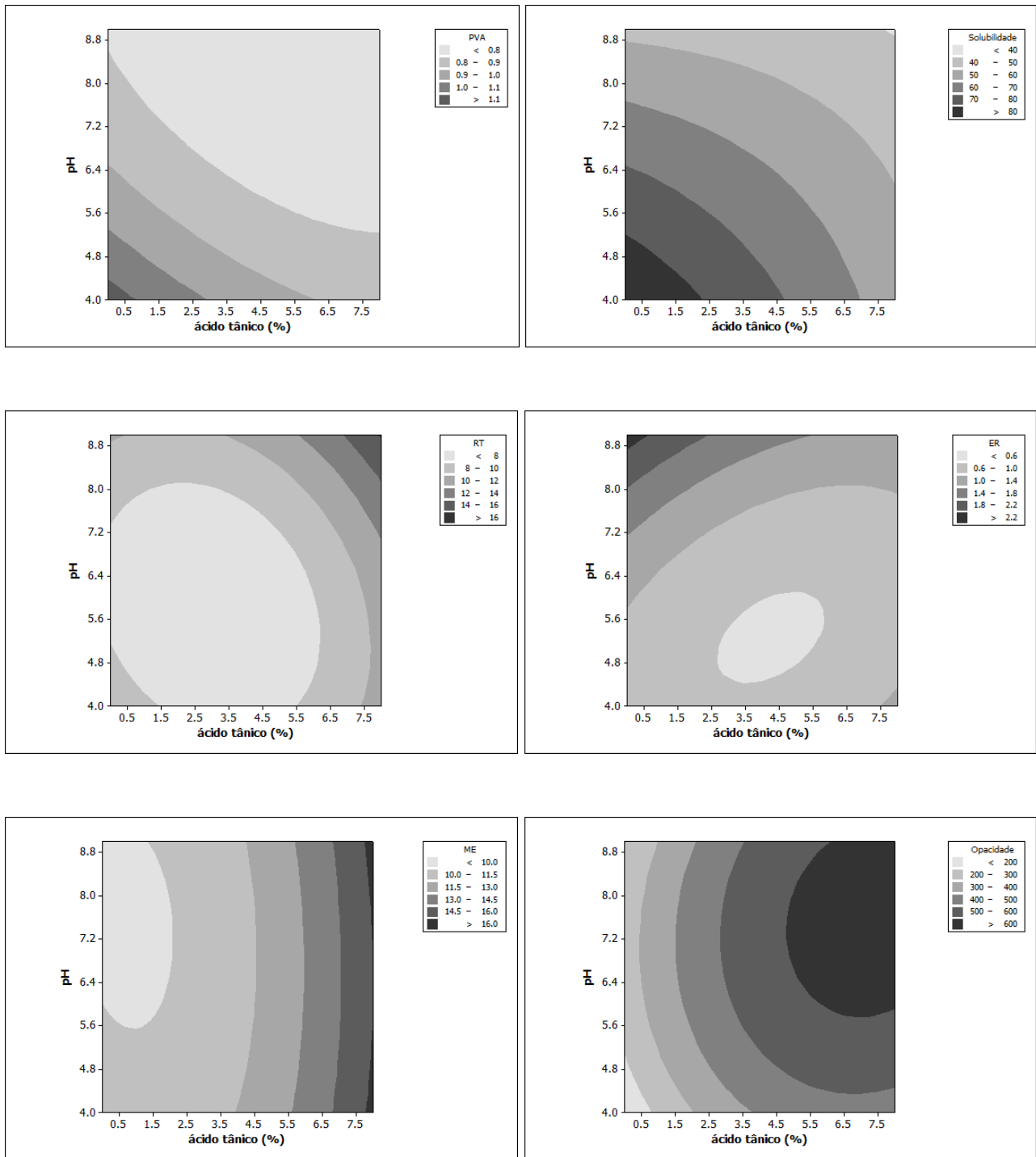


Figura 1. Curvas de contorno para as respostas experimentais (PVA: permeabilidade a vapor de água; RT: resistência à tração; ER: alongação na ruptura; ME: módulo elástico).

A opacidade dos filmes é maior em maior pH e maior concentração de AT, provavelmente porque, durante a reação de reticulação em pH básico ocorre escurecimento da solução de zeína, devido à possível oxidação de pigmentos de cor naturais como xantofilas e outros carotenoides [12] presentes na zeína, pois as xantofilas são instáveis em meio alcalino [13]. Além disso, a presença de AT, de coloração levemente marrom, pode favorecer a diminuição de transparência do filme [7].

Conclusões

O uso de ácido tânico melhorou as propriedades mecânicas e de barreira de filmes de zeína, comprovando que ocorreu reação de reticulação. Esta ocorreu em maior grau em pH básico e em maior concentração de AT. A formação de ligações cruzadas entre zeína e AT diminuiu a interação da proteína com a água e aumentou a rigidez da matriz, diminuindo a solubilidade e PVA e aumentando RT e ME. O aumento de pH colaborou para o aumento de ER, possivelmente exercendo efeito plastificante. Este efeito é vantajoso para filmes de zeína, pois estes costumam ser muito quebradiços. A opacidade aumentou com o aumento do pH e concentração de AT, devido ao escurecimento da solução em maior pH e cor marrom do AT.

Pode-se considerar que as melhores condições para reticulação de zeína com AT são a utilização de AT em concentração a partir de 4% e pH da reação a partir de 8.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. B. Ghanbarzadeh; A. Oromiehie; M. Musavi; Z. Jomeh; E. Razmi; J. Milani. *Iran Polym. J.* 2006, 15, 779-787.
2. I. Arcan; A. Yemenicioğlu. *Food Res. Int.*, 2011, 44, 550–556.
3. J. M. Krochta in *Protein-based Films and Coatings*, A. Gennadios, Ed.; CRC Press, New York, 2002, 1-41.
4. Q. Jiang; N. Reddy; Y. Yang. *Acta Biomater.*, 2010, 6, 4042–4051.
5. Tropini, V. *Ind. Crops Prod.*, 2004, 20, 281–289.
6. N. Aelenei; M. I. Popa; O. Novac; G. Lisa; L. Balaita. *J. Mater.-Sci. Mater. M.* 2009, 20, 1095–1102.
7. A-S. Hager; K. J. R. Vallons; E. K. Arendt. *J. Agric. Food Chem.* 2012, 60, 6157–6163.
8. X. Zhang; M. D. Do; P. Casey; A. Sulistio; G. G. Qiao; L. Lundin; P. Lillford; S. J. Kosaraju. *Agric. Food Chem.* 2010, 58, 6809–6815.
9. ASTM E96-00 in *Annual Book of ASTM Standards*. PA: American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 2002, 1048–1053.
10. J. Irissin-Mangata; G. Bauduin; B. Boutevin; N. Gontard. *Eur. Polym. J.* 2001, 37, 1533-1541.
11. ASTM D882-00 in *Annual book of ASTM Standards*. PA: American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 2000, 165–173.
12. R. Shukla; M. Cheryan. *Ind. Crops Prod.*, 2001, 13, 171–192.
13. A. J. Meléndez-Martínez; I. M. Vicario; F. J. Heredia. *Archivos Latino-Americanos de Nutrición.* 2004, 54(2), 209-215.