

PROPRIEDADES MECÂNICAS E ANTI-UV DE PLÁSTICOS DE GELATINA PRODUZIDOS POR CASTING CONTÍNUO

Flávia B. Junqueira¹, Luiz H. C. Mattoso², Francys K. V. Moreira^{1*}

1 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP, Brasil. *moreira.fkv@dema.ufscar.br

2 – Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.

Classificação: Métodos e Processos para Aumento da Escala de Produção de Nanoprodutos de interesse do Agronegócio

Resumo

O presente trabalho descreve a fabricação de plásticos de gelatina por *casting* contínuo. Soluções aquosas de gelatina a 20 % foram preparadas e convertidas em plástico a uma velocidade de 10 cm min⁻¹ com tempo de secagem de 7 min. O comportamento mecânico dos plásticos foi avaliado em função do teor de glicerol e sorbitol (10 – 30%) em umidade relativa de 57% utilizando ensaios de tração. As propriedades óticas e de barreira anti-UV dos plásticos em função do teor de glicerol e sorbitol também foram determinadas. Foi verificado que o glicerol é um plastificante mais eficiente, em relação ao sorbitol, para os plásticos de gelatina. A faixa mais apropriada para aditivação com esses plastificantes foi de 10 – 20% e 20 – 30%, respectivamente. Os plásticos de gelatina foram em geral bastante transparentes na região do visível, porém com boas propriedades de barreira contra radiação UV, especialmente UVB e UVC.

Palavras-chave: Plástico Biodegradável; Processamento Escalonado; Barreira Anti-UV.

MECHANICAL AND UV-BARRIER PROPERTIES OF GELATIN FILMS PRODUCED BY CONTINUOUS CASTING

Abstract

The present study describes the manufacture of gelatin plastics by continuous casting. 20 wt.% gelatin solutions were prepared and converted into plastic at a rate of 10 cm min⁻¹ and drying time of 7 min. The mechanical behavior of the plastics was evaluated based on the contents of glycerol and sorbitol (10 - 30%) at 57% relative humidity using tensile tests. The optical and anti-UV barrier properties of the plasticized gelatin plastics were also determined. It was found that glycerol is a more efficient plasticizer for gelatin plastics rather than sorbitol. The most suitable ranges for plasticization were 10-20% and 20-30%, respectively. Gelatin plastics were quite transparent in the visible spectral region, but with good barrier properties against UV radiation, especially UVB and UVC.

Keywords: Natural polymer; biodegradable plastic, scaled-up processing; anti-UV barrier.

1 INTRODUÇÃO

A fabricação de plásticos biodegradáveis a partir de polímeros naturais com o intuito de substituir plásticos sintéticos não biodegradáveis em aplicações de curto prazo é um marco em pesquisa dos últimos anos. Dentre os polímeros naturais, a gelatina tem especial importância devido à sua abundância, baixo custo, capacidade filmogênica excelente e fácil biodegradação (LIU et al., 2017; YAO et al., 2017; ETXABIDE et al., 2016). A gelatina é um hidrocolóide extraído do colágeno fibroso oriundo dos resíduos da indústria de produtos cárneos e pescados (SCHMIDT et al., 2016). É constituída por sequências distintas de α -aminoácidos com altas concentrações de prolina, glicina e hidroxiprolina (KUZEMA et al., 2015).

Em geral, plásticos de gelatina são produzidos a partir de soluções aquosas por *casting* em batelada (LIU et al., YAO et al., 2017; ETXABIDE et al., 2016; SCHMIDT et al., 2016), o que resulta em plásticos de elevada transparência. Esta técnica, porém, apresenta baixa produtividade, uma vez que o tempo necessário para evaporação do solvente (água) varia de horas até dias. Neste sentido, se

faz importante desenvolver técnicas de processamento para gelatina que resultem, com alta produtividade, em plásticos de boa qualidade estética e que permita o ajuste das propriedades físicas do plástico para diversas aplicações, por exemplo, como curativos regenerativos na medicina.

O presente estudo descreve a fabricação de plásticos de gelatina de forma escalonada utilizando o *casting* contínuo. O efeito da aditivação dos plásticos de gelatina com os plastificantes glicerol e sorbitol foi avaliado. As propriedades de barreira anti-UV dos plásticos também foram caracterizadas visando a aplicação desses materiais como curativos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

Gelatina bovina (180 Bloom Mesh 30) foi gentilmente cedida pela Gelco Gelatina do Brasil Ltda (Pedreira, SP, Brasil). Glicerol (n° CAS 56-81-5) e sorbitol (n° CAS 50-70-4) foram comprados da Synth (Diadema, SP, Brasil). Todas as soluções foram preparadas utilizando exclusivamente água deionizada (resistividade de 18,2 M Ω cm).

2.2 Preparação de soluções de gelatina e fabricação de plásticos por *casting* contínuo

A gelatina foi inicialmente hidratada por 5 min no volume de água da solução previamente adicionado com plastificante (glicerol ou sorbitol). A mistura foi então aquecida em banho-maria a 80 – 85 °C por 15 min, sem agitação, para completa solubilização do polímero. A solução formada foi resfriada até a temperatura de 45 °C e imediatamente submetida ao *casting* contínuo. A concentração de gelatina foi de 20 % em massa para todas as soluções. A concentração de glicerol e de sorbitol foi variada em 10, 20 e 30 % em relação à massa de gelatina.

Os plásticos foram produzidos por um método de *casting* contínuo implementado em um equipamento KTF-B (Werner Mathis AG, Suíça). O equipamento foi alimentado com as soluções de gelatina a 40 °C as quais foram laminadas a uma espessura de 1,0 mm (doctor blade tipo B) sobre um suporte transportador movido a uma velocidade de 0,10 m min⁻¹. A lâmina úmida foi transportada por duas câmaras de convecção de ar quente. Os plásticos secos foram bobinados ao final e acondicionados em umidade relativa (UR) de 57% para caracterizações posteriores.

2.3 Técnicas de Caracterização

As propriedades mecânicas dos plásticos foram determinadas em uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron 5569 (Instron Corporation, EUA) equipada com célula de carga de 500 N. Os testes foram realizados seguindo a norma ASTM D882-09. Os valores médios de módulo elástico (E, MPa), resistência à tração (σ_T , MPa) e alongamento na ruptura (ϵ_B , %) foram calculados. A espessura dos plásticos foi determinada em três pontos com um micrômetro digital Mitutoyo (Mitutoyo Corp., Japão). As propriedades óticas dos plásticos de gelatina foram determinadas em um espectrofotômetro 50 Probe Varian. A transmitância das amostras foi varrida na faixa de comprimento de onda de 190 a 700 nm em duplicata. A espessura dos plásticos foi previamente determinada em três pontos aleatórios com um micrômetro digital Mitutoyo (Mitutoyo Corp., Japão).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades mecânicas dos plásticos de gelatina são mostradas na Tabela 1. Não foi possível obter plásticos de gelatina sem plastificante devido ao comportamento frágil do material após secagem, o que levou ao trincamento do mesmo ainda sobre o suporte transportador do equipamento de laminação. A aditivação com sorbitol a 10% também não alterou o comportamento frágil do plástico de gelatina, enquanto a aditivação com glicerol a 30% foi excessiva; os plásticos tiveram textura pegajosa e foram de difícil manuseio.

Os dados mostrados na Tabela 1 indicam o efeito plastificante do sorbitol e do glicerol sobre a matriz de gelatina, como esperado. No caso dos plásticos aditivados com glicerol, é observada uma

maior dispersão dos valores de propriedades mecânicas, sugerindo um menor controle sobre o comportamento mecânico desses materiais quando produzidos por *casting* contínuo.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas para plásticos de gelatina fabricados por *casting* contínuo (UR = 57%).

Plastificante (%)	σ_T (MPa)	ϵ_B (%)	E (GPa)
Sorbitol			
10	n.d.*	n.d.	n.d.
20	27 ± 6	8 ± 4	$1,0 \pm 0,2$
30	23 ± 3	13 ± 2	$0,8 \pm 0,3$
Glicerol			
10	19 ± 7	4 ± 3	$1,1 \pm 0,2$
20	11 ± 8	20 ± 13	$0,8 \pm 0,5$
30	n.d.	n.d.	n.d.

* n.d. = não determinado.

É possível comparar o efeito plastificante entre o sorbitol e o glicerol para a concentração de 20%. Neste caso, observa-se que os plásticos de gelatina plastificados com sorbitol são mais resistentes do que aqueles aditivados com glicerol, ou seja, que o glicerol é um plastificante mais efetivo para plásticos de gelatina. Isto pode ser explicado pela maior hidrofiliçidade, menor tamanho molecular e menor densidade do glicerol em relação ao sorbitol [8].

O comportamento ótico dos plásticos de gelatina foi avaliado por espectrofotometria UV-Vis. A Figura 2a e 2b mostram espectros representativos dos plásticos adicionados com 10% e 30% de glicerol e sorbitol, respectivamente. Para efeito de interpretação os espectros foram segmentados na região do visível (400 – 700 nm), UVA ou luz negra (400 – 320), UVB (320 – 280 nm) e UVC ou germicida (280 – 190 nm).

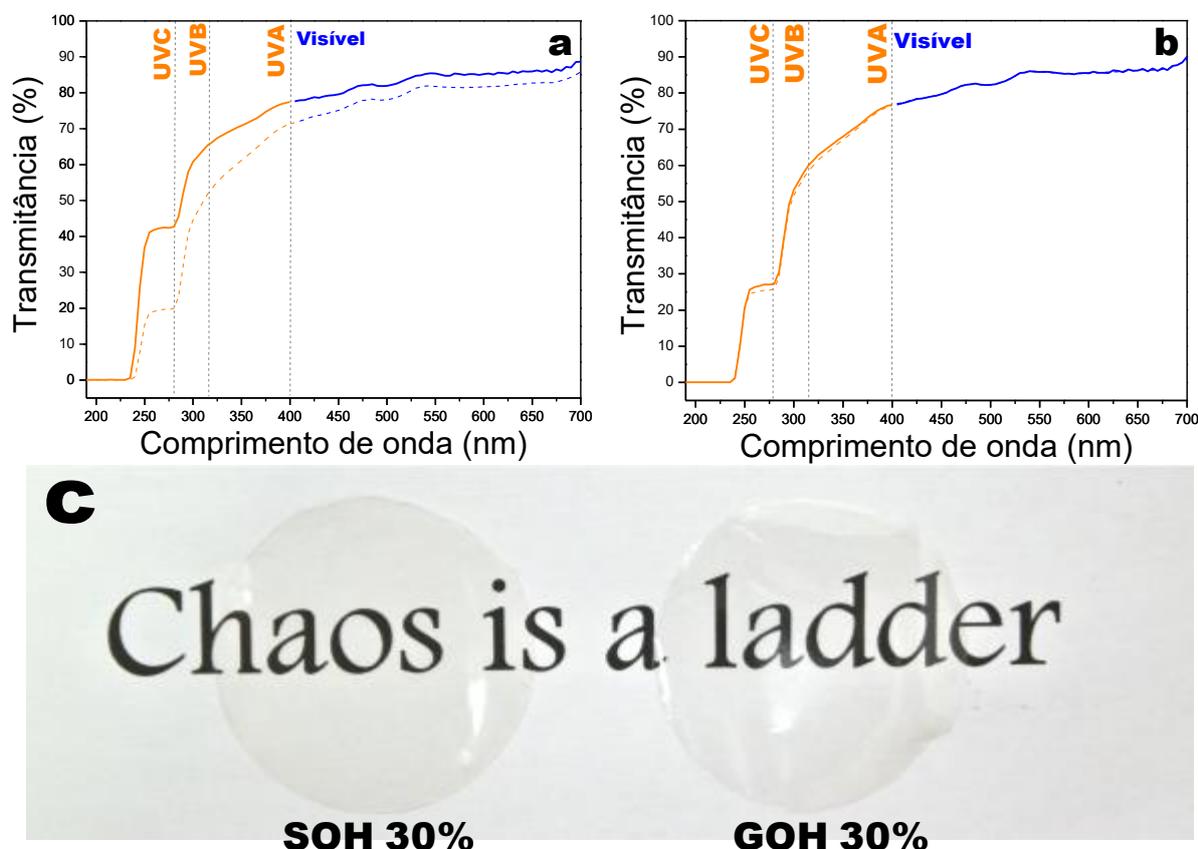


Figura 2 – Espectros UV-Vis de plásticos de gelatina produzidos por *casting* contínuo aditivados com glicerol (a) e sorbitol (b). (linha cheia – 10% plastificante; linha pontilhada – 30% de plastificante. (c) Ilustração da transparência dos plásticos de gelatina plastificados com 30% sorbitol (SOH) e glicerol (GOH).

Os plásticos de gelatina apresentaram boa transparência na região do visível, o que é indicado pelos valores de transmitância geralmente superiores a 70%. Uma ilustração desse comportamento óptico é mostrada na Figura 2c, para os plásticos de gelatina com 30% de glicerol e sorbitol.

Em relação à região do UV, os plásticos de gelatina denotaram uma capacidade de bloquear a transmissão de radiação UVA em 25 – 40%, radiação UVB em 35 – 80% e radiação UVC em 60 – 100%. Este comportamento está associado à absorção da radiação UV pelas funções carbonilas (C=O) presentes nos resíduos de hidroxiprolina, glicina e prolina das cadeias macromoleculares da gelatina (KUZEMA et al., 2015). Neste caso, os plásticos de gelatina apresentam boa capacidade de barreira contra radiação UV, especificamente UVB e UVC. Uma possível aplicação onde estas propriedades de barreira seriam relevantes seria no uso dos plásticos de gelatina como curativos para tratamento de queimaduras.

4 CONCLUSÃO

Plásticos de gelatina plastificados com glicerol e sorbitol foram produzidos a partir de um método de *casting* contínuo com produtividade de 10 cm plástico min⁻¹. O tempo de secagem no *casting* foi reduzido para 7 min, tempo este bastante curto em relação os tempos de casting descritos na literatura. Além disso, foi verificado que o glicerol é um plastificante mais eficiente, em relação ao sorbitol, para os plásticos de gelatina. A faixa mais apropriada para aditivação com esses plastificantes é 10 – 20% e 20 – 30%, respectivamente. Os plásticos de gelatina apresentaram elevada propriedade de barreira contra radiação UVB e UVC.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao DEMa/UFSCar, Embrapa, SISNano/MCTI/CNPq (458763/2014-4), CAPES e FAPESP (processos n° 2010/11584-5 e n° 2012/21867-0) pelo apoio financeiro e infraestrutura utilizada neste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. LIU, F. et al. Study of combined effects of glycerol and transglutaminase on properties of gelatin films, *Food hydrocolloids*, v. 65, p. 1-9, 2017.
2. YAO, Y. et al. Antibacterial Activity and Physical Properties of Fish Gelatin-Chitosan Edible Films Supplemented with D-Limonene, *International Journal of Polymer Science*, v. 17, p. 1-9, 2017.
3. ETXABIDE, A. et al. Control of cross-linking reaction to tailor the properties of thin films based on gelatin, *Materials letter*, v. 185, p. 366, 2016.
4. SCHMIDT, M. M. et al. Collagen extraction process, *International Food Research Journal* v. 23(3), p. 913-922, 2016.
5. KUZEMA, P. O. et al. Thermogravimetric study of water affinity of gelatin materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.122, p.1231-1237, 2015.