

**PROPRIEDADES REOLOGICAS DE SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS DE GELATINA E NANOCRISTAIS DE CELULOSE PARA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS POR *CASTING* CONTÍNUO**

L. S. F. Leite<sup>1,\*</sup>, F. K. V. Moreira<sup>2</sup>, J. Bras<sup>3</sup>, L. H. C. Mattoso<sup>4</sup>,

<sup>1</sup> PPG-CEM – Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, 13565-905, São Carlos, São Paulo

<sup>2</sup> DEMa - Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, 13565-905, São Carlos, São Paulo

<sup>3</sup> LGP2 - Laboratoire Génie des Procédés Papetiers, rue de la Papeterie, 461, 38402, Saint Martin d'Hères, France

<sup>4</sup> Embrapa Instrumentação, rua 15 de novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, São Paulo

\* Autor correspondente, e-mail: lilianesamara@gmail.com

**Resumo:** A maioria dos estudos para produção de filmes à base de proteínas faz uso da técnica clássica de *casting*. No entanto, esta técnica requer tempos de secagem relativamente longos e obtém filmes com pequenas dimensões, o que torna essa técnica impraticável em escala industrial. Neste trabalho, propomos estudar uma formulação adequada para produzir filmes biodegradáveis de gelatina em larga escala por *casting* contínuo, bem como investigar o efeito da adição de CNCs nas propriedades físicas dos filmes obtidos. Os filmes de gelatina/CNCs produzidos por *casting* contínuo exibiram homogeneidade e continuidade, e ausência de fraturas e partículas insolúveis na superfície. Além disso, a adição de 1 % em massa de CNCs ao bionanocompósito de gelatina levou a um aumento no alongamento a ruptura de 148%, em comparação com o puro filme de gelatina. Os resultados mostram que os filmes de gelatina/CNCs apresentam um alto desempenho, e que o uso de *casting* contínuo é um método de processamento em larga escala compatível para a produção de filmes biodegradáveis a partir de gelatina.

**Palavras-chave:** biodegradável, proteína, nanocristais de celulose, *casting* contínuo, *scale-up*.

**RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FILM-FORMING SOLUTION OF GELATIN-CELLULOSE NANOCRYSTALS TO PRODUCTION OF BIODEGRADABLE FILMS BY CONTINUOUS CASTING**

**Abstract:** Most studies report the production of protein-based films using the classical casting technique. However, this technique requires relatively long drying times and obtains films with small dimensions, which make this technique impracticable at industrial scale. In this work, we propose to study a suitable formulation to produce gelatin-cellulose nanocrystals bionanocomposites at large scale by continuous casting, as well as to investigate the effect of the addition of cellulose nanocrystals on the physical properties of resulting films. Gelatin/CNCs films produced by continuous casting displayed handle ability, homogeneity, and continuity, whereas fractures and insoluble particles on their surface were absent. Furthermore, the addition of CNCs led to a maximum elongation increase of 148% for 1.0 wt% CNCs gelatin bionanocomposite compared to neat gelatin film, obtained by continuous casting. The results show not only the high performance gelatin/CNCs but the use of continuous casting as large-scale compatible processing method for producing biodegradable films from gelatin.

**Keywords:** biodegradable, protein, cellulose nanocrystals, continuous casting, *scale-up*.

**1. Introdução**

A utilização de embalagens ao longo da história trouxe diversos benefícios para a

humanidade, contribuindo de maneira significativa para o desenvolvimento do comércio e o crescimento das cidades. No entanto, seu uso desordenado produz um grande volume de resíduos sólidos, cujo descarte incorreto ou não planejado, pode gerar um impacto ambiental. Atualmente, um grande número de pesquisas tem se concentrado no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis para tentar solucionar esse problema (NOORBAKHS-SOLTANI; ZERAFAT; SABBAGHI, 2018; SILVA et al., 2019; SUKYAI et al., 2018)

Embalagens biodegradáveis podem ser produzidas a partir de diferentes matérias-primas, sendo as mais utilizadas os polissacarídeos, lipídeos e proteínas (XIE et al., 2014). As proteínas, no entanto, apresentam vantagens como maior potencial de formação de ligação intermolecular, por meio de ligações covalentes, e superiores propriedades de barreiras ao oxigênio, substâncias aromáticas e óleos, quando comparadas, por exemplo, aos polissacarídeos (HOSSEINI; GÓMEZ-GUILLÉN, 2018).

Entre as principais proteínas destaca-se a gelatina. A gelatina é obtida através da dissociação térmica ou química das cadeias polipeptídicas do colágeno (NISHINARI et al., 2014; PASCHOALICK et al., 2003; SANTOS et al., 2014). Essa macromolécula apresenta propriedades como alta processabilidade e excelente capacidade de formação de filme, além de ser abundante, de baixo custo e biodegradável (MONDRAGON et al., 2015). No entanto, filmes de gelatina são sensíveis à umidade e a permeabilidade ao vapor de água, o que limita a sua aplicação industrial (HOSSEINI; GÓMEZ-GUILLÉN, 2018).

Várias estratégias tem sido relatadas na literatura para melhorar as propriedades físicas dos filmes de gelatina. Dentre essas estratégias, destaca-se o uso de nanocristais de celulose (CNCs) como cargas de reforço para filmes proteicos (SUKYAI et al., 2018). Os CNCs são domínios cristalinos de celulose que apresentam alto módulo de elasticidade ( $\sim 150 \pm 50$  GPa) e alta resistência à tração ( $\sim 7,5$  GPa), além disso, são obtidos de fontes renováveis, são abundantes e biodegradáveis (GICQUEL et al., 2017).

A produção de filmes de proteínas geralmente é realizada por meio do método de *casting* clássico, no qual filmes são obtidos através da evaporação de solvente em estufas de convecção, por períodos relativamente longos (por exemplo, 6 a 12 h), sendo essa a principal desvantagem dessa técnica, tornando-a inviável para a produção industrial de filmes proteicos (OTONI et al., 2017). O *casting* contínuo é um método alternativo para a produção em larga escala de filmes biodegradáveis de fonte renováveis. Nesta técnica, a solução de polímero é continuamente laminada sobre um substrato em movimento usando um dispositivo de faca de *coating* (*doctor Blade*), o que permite o fino controle da espessura da lâmina úmida. Na sequência, a solução laminada passa por duas câmeras secagem por convecção de ar com temperaturas controladas. O filme é obtido na saída da segunda estufa no estado seco e, posteriormente, é bobinado em rolos para ser armazenado. A principal vantagem é o menor tempo de secagem do filme, devido ao uso de temperaturas muito mais altas do que o *casting* clássico e o excelente controle da espessura final do filme.

O objetivo deste trabalho foi determinar o comportamento reológico de formulações filmogênicas visando alcançar condições adequadas de fluxo e a laminação para produção de filme proteicos por *casting* contínuo, bem como produzir filmes de gelatina/CNCs e avaliar o efeito de CNCs nas propriedades mecânicas dos filmes obtidos pelo método *casting* contínuo.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1 Materiais

Gelatina bovina 180 Bloom, 30 mesh, tipo B, na forma de pó, livre de plastificantes e aditivos foi fornecida pela Gelco Indústria e Comércio (Brasil). Nanocristais de celulose foi obtido da Celluforce (Canadá). Glicerol foi obtido da Sigma-Aldrich (EUA). Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma etapa de purificação. Utilizou-se água deionizada em todos os experimentos.

## 2.2. Preparação das soluções formadoras de filmes (SFF)

As suspensões de gelatina contendo CNCs foram preparadas de acordo com as etapas sugeridas por Santos et al. (2014). Para selecionar a melhor formulação a ser usada na produção de filmes de gelatina pelo método de *casting* contínuo, foram testadas SFF contendo 10, 20 e 30% em massa de gelatina e 20% em massa de glicerol (em relação a massa seca de gelatina). Para o estudo do efeito dos CNCs nas propriedades físicas da SFF, foram preparadas quatro SFF de gelatina/CNCs, nas seguintes concentrações: 0, 0,5, 1,0 ou 2,5% em massa de CNCs (em relação a massa seca de gelatina) e 20% em massa de glicerol (em relação a massa seca de gelatina).

## 2.3. Preparação de filme biodegradáveis de gelatina/CNCs por *casting* contínuo

A SFF foi depositada e transformada sobre um substrato de poliéster (Mylar, DuPont, Brasil) em uma equipamento de *casting* contínuo, implementado em unidade de *coating* KTF-S (Werner Mathis AG, Suíça). A distância entre o substrato e a faca de *coating*, usada para regular a espessura da lâmina úmida e laminar a SFF sobre o substrato, foi fixada em 1,00 mm. A velocidade do transporte e as duas câmeras de secagem foram ajustadas em 0,20 m.min<sup>-1</sup> e 80 °C, respectivamente. Na saída da câmara, os filmes secos foram bobinados automaticamente e armazenados a 50% UR e 25 ± 2 °C. Nessas condições, o processo de *casting* contínuo é capaz de produzir até 12 metros de filmes de gelatina por hora.

## 2.4. Caracterizações

A análise de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de SFF contendo diferentes concentrações de gelatina foi realizada em um reômetro Physica MCR101 (Anton Paar, Áustria) usando geometria de cilindros concêntricos. A taxa de cisalhamento foi aumentada de 0 para 150 s<sup>-1</sup> em 10 minutos e os testes foram realizados a 30 °C. As propriedades mecânicas dos filmes de gelatina/CNCs foram determinadas de acordo com a ASTM D882-12 (ASTM, 2012, em uma máquina universal de ensaios mecânicos, modelo DL3000 - EMIC Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda, equipada com célula de carga de 10 kgf. Os dados foram analisados por meio da análise de variância (ANOVA). Os valores médios foram comparados pelo teste de Tukey, com nível de confiança de 95% (p < 0,05).

## 3. Resultados e Discussão

O estudo das propriedades reológicas de suspensões formadoras de filmes (SFF) é de grande importância para a avaliação da capacidade de laminação e determinação da formulação mais adequada para produção de filmes por *casting* contínuo. A Figura 1 apresenta as curvas de fluxo para SFF contendo diferentes concentrações de gelatina. Todas as soluções analisadas apresentaram comportamento pseudoplástico em função da taxa de cisalhamento aplicada. O comportamento pseudoplástico é considerado o mais adequado para produção de filmes por *casting* contínuo, uma vez que as SFF devem apresentar baixa viscosidade sobre cisalhamento, para garantir condições de fluxo apropriadas sob a lâmina, e viscosidades mais elevadas em baixas tensões de cisalhamento geradas imediatamente após a faca de *coating*, para minimizar fluxo indesejado e efeitos de sedimentação (ORTIZ et al., 2017). Como esperado, o aumento na concentração de gelatina levou a um aumento na viscosidade aparente da SFF, sendo o valor para SFF contendo 30% de aproximadamente 10<sup>4</sup> Pa.s.

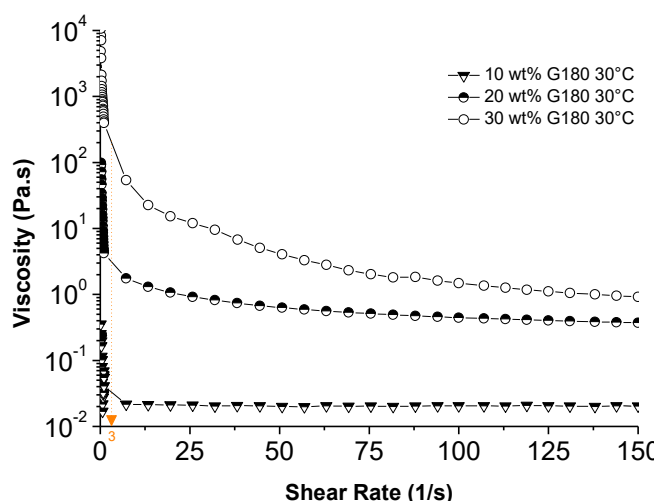


Figura 1. Viscosidade aparente das SFF contendo diferentes concentrações de gelatina.

Na literatura, geralmente são encontrados trabalhos de filmes de gelatina obtidos por *casting* produzidos usando SFF contendo  $\leq 10\%$  em massa de gelatina (BHOWMIK et al., 2017; MONDRAGON et al., 2015; NING et al., 2015). No entanto, para a produção de filmes de gelatinas pelo método de *casting* contínuo, esta concentração não foi adequada, pois a suspensão apresentou viscosidade muito baixa (0,4 Pa.s) o que favoreceu o escoamento da SFF para fora do substrato antes de ser laminada pela a faca de *coating*. Além disso, FFS contendo 30% de gelatina apresentou viscosidade muito elevada, não sendo possível formar uma lâmina úmida homogênea, resultando em filmes descontínuos. Já SFF contendo 20% em massa de gelatina, exibiu viscosidade (~100 Pa.s) e propriedades de fluxo adequadas e pode ser laminadas adequadamente sobre o suporte. Dessa forma, SFF contendo 20% em massa de gelatina foi a formulação selecionada para avaliar a influência dos CNCs nas propriedades físicas dos filmes de gelatina/CNCs obtidos por *casting* contínuo.

As propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis de gelatina/CNCs, obtidos por *casting* contínuo são apresentados na Tabela 1. Nota-se que a adição de CNCs na matriz de gelatina, aumenta a resistência à tração e o módulo de Young dos filmes, sugerindo que houve transferência de tensão da matriz de gelatina para a rede de CNCs. Além disso, a adição de CNCs levou à um aumento no alongamento de 148% para os filmes de gelatina contendo 1,0% CNCs, quando comparado com o filme de gelatina com 0% CNCs. Esses resultados sugerem que o *casting* contínuo é uma excelente alternativa para a produção em escala larga de filmes biodegradáveis de gelatina/CNCs.

Tabela 1. Propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis de gelatina/CNCs

Filmes	Resistência a tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento (%)
Gelatina_0% CNCs	10,4 ± 0,8	346,7 ± 27,2	16,6 ± 5,5
Gelatina_0,5% CNCs	18,3 ± 3,1	514,3 ± 89,8	19,9 ± 7,4
Gelatina_1,0% CNCs	11,4 ± 2,0	400,3 ± 50,5	40,9 ± 15,5
Gelatina_2,5% CNCs	12,1 ± 1,2	511,8 ± 45,5	21,4 ± 7,2

#### 4. Conclusão

Neste trabalho, foram avaliadas SFF contendo diferentes concentrações de gelatina. A determinação do comportamento reológico das SFF mostrou-se fundamental para alcançar o fluxo e a laminação adequada para produção de filme por *casting* contínuo. Dessa forma, SFF contendo 20% de gelatina foram selecionadas para produção de filmes transparentes e flexíveis de gelatina/CNCs utilizando o método de *casting* contínuo. As propriedades mecânicas dos filmes de



gelatina/CNCs foram significativamente aprimoradas após adição de CNCs. Esses resultados sugerem que o aumento das propriedades mecânicas aliado as notáveis melhorias na produtividade desses filmes utilizando o *casting* contínuo são uma alternativa viável para a produção em larga escala de filmes flexíveis para embalagens de alimentos.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a Embrapa Instrumentação, CNPq, SISNANO e a Rede AgroNano. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e pela Fundação de Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) [número de processo 2016/03080-2 e 2018/00278-2]

### Referencias

- BHOWMIK, S. et al. Reinforcement of Gelatin-Based Nanofilled Polymer Biocomposite by Crystalline Cellulose from Cotton for Advanced Wound Dressing Applications. *Polymers*, v. 9, n. 6, p. 222, 13 jun. 2017.
- GICQUEL, E. et al. Cellulose nanocrystals as new bio-based coating layer for improving fiber-based mechanical and barrier properties. *Journal of Materials Science*, v. 52, n. 6, p. 3048–3061, 2017.
- HOSSEINI, S. F.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. A state-of-the-art review on the elaboration of fish gelatin as bioactive packaging: Special emphasis on nanotechnology-based approaches. *Trends in Food Science and Technology*, v. 79, n. July, p. 125–135, 2018.
- MONDRAGON, G. et al. Bionanocomposites based on gelatin matrix and nanocellulose. *European Polymer Journal*, v. 62, p. 1–9, 2015.
- NING, N. et al. Enhanced electromechanical performance of bio-based gelatin/glycerin dielectric elastomer by cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, v. 130, p. 262–267, 2015.
- NISHINARI, K. et al. Soy proteins: A review on composition, aggregation and emulsification. *Food Hydrocolloids*, v. 39, p. 301–318, 2014.
- NOORBAKSH-SOLTANI, S. M.; ZERAFAT, M. M.; SABBAGHI, S. A comparative study of gelatin and starch-based nano-composite films modified by nano-cellulose and chitosan for food packaging applications. *Carbohydrate Polymers*, v. 189, n. January, p. 48–55, 2018.
- ORTIZ, C. M. et al. Scale-up of the production of soy (*Glycine max* L.) protein films using tape casting: Formulation of film-forming suspension and drying conditions. *Food Hydrocolloids*, v. 66, p. 110–117, maio 2017.
- OTONI, C. G. et al. Recent Advances on Edible Films Based on Fruits and Vegetables-A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 16, p. 1151–1169, 2017.
- PASCHOALICK, T. M. et al. Characterization of some functional properties of edible films based on muscle proteins of Nile Tilapia. *Food Hydrocolloids*, v. 17, n. 4, p. 419–427, jul. 2003.
- SANTOS, T. M. et al. Fish gelatin films as affected by cellulose whiskers and sonication. *Food Hydrocolloids*, v. 41, p. 113–118, 2014.
- SILVA, A. P. M. et al. Mango kernel starch films as affected by starch nanocrystals and cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, v. 211, p. 209–216, 2019.
- SUKYAI, P. et al. Effect of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse on whey protein isolate-based films. *Food Research International*, v. 107, n. February, p. 528–535, 2018.
- XIE, D.-Y. et al. Soy protein isolate films with improved property via a facile surface coating. *Industrial Crops and Products*, v. 54, p. 102–108, mar. 2014.