

RETICULAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS DE GELATINA E AMIDO PELA ADIÇÃO DE GLUTARALDEÍDO: EFEITO DAS DIFERENTES CONDIÇÕES DE SECAGEM

SCOPEL BS¹, BALDASSO C², DETTMER A³ e SANTANA RMC¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais

² Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias

³ Universidade de Passo Fundo, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

E-mail para contato: bianca.scopel1@gmail.com

RESUMO – Neste trabalho, objetivou-se determinar o quanto as condições de processamento de solução filmogênica e de secagem de filmes de amido e gelatina afetam a reticulação deste material pela ação do glutaraldeído. Testou-se o emprego de elevada temperatura (90°C) ou ausência desta no tratamento da solução filmogênica após adição de glutaraldeído, bem como secagem a 22°C (5 dias) e 45°C (1 dia). Constatou-se que, independentemente da condição testada, há a ocorrência da reticulação do material pelo glutaraldeído, o que fica evidenciado pela redução da solubilidade em água (20 h) do material de 40% para 20-27% e aumento na resistência à tração de 4 MPa para 8-13 MPa. Tem-se assim que o glutaraldeído pode ser empregado na reticulação e melhoria de propriedades de filmes de gelatina e amido, sem restrições de condições de temperatura de processamento e secagem, dentro do aqui testado.

1. INTRODUÇÃO

Filmes poliméricos de amido e gelatina são comumente estudados para aplicações como embalagens alimentícias (Acosta *et al.*, 2015; Al-Hassan e Norziah, 2017). Há também estudos para seu uso em sistemas de liberação de drogas (Garcia *et al.*, 2017) e na agricultura, como cobertura de solo (Scopel *et al.*, 2017). Entretanto, de acordo com Paoli (2008), polímeros como os formados por amido e gelatina são caracterizados por serem hidrobiodegradáveis. Nestes, a hidrólise da molécula polimérica leva à formação de moléculas menores usadas como nutrientes por microrganismos, o que implica na utilização destes polímeros apenas em aplicações em que não haja contato direto com água, limitando seu uso.

Uma das maneiras de diminuir a interação destes filmes com água é por meio de sua reticulação. Um dos agentes reticulantes de cadeias de amido e gelatina é o glutaraldeído. Além de promover a reticulação das cadeias de amido (Phromsopha & Baimark, 2014), o glutaraldeído promove reticulação na gelatina por meio de ligações entre seus grupamentos hidroxila e os grupamentos amina da gelatina (Englert *et al.*, 2007).



XXVII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maracanã Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

Neste trabalho, diferentes temperaturas de processamento da solução filmogênica e de secagem de filme foram testadas a fim de verificar em quais condições a reticulação, e consequente melhoria de propriedades dos filmes, ocorre.

2. METODOLOGIA

Filmes poliméricos de amido e gelatina foram produzidos pela técnica de *casting* em cinco diferentes condições. Empregou-se formulação com 2,38 g de gelatina comercial, 1,12 g de amido de milho, 0,91 g de glicerol e, quando empregado, 0,14 mL de glutaraldeído 50%.

Amido e gelatina foram misturados em água totalizando volume de 105 mL. O sistema foi aquecido, sob agitação, a 90°C por 20 min. A solução resultante foi transferida a um béquer contendo o glicerol e resfriada a temperatura ambiente. Em temperatura ambiente (25°C), foi adicionado o glutaraldeído. Após a adição do glutaraldeído, três soluções passaram pelas condições de tratamento apresentadas na Tabela 1, e outras três não sofreram novos períodos de aquecimento. Por fim, as soluções foram espalhadas em placas de vidro (comprimento 21,0 cm e largura 13,5 cm) e secas conforme condições da Tabela 1.

Tabela 1 – Diferentes condições de processamento de solução filmogênica e secagem de filme testadas para a mistura de gelatina, amido de milho, glicerol e glutaraldeído

Código da Amostra	Adição de glutaraldeído?	Tratamento da solução filmogênica		Secagem dos Filmes	
		Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (dias)	Temperatura (°C)
90/22	Sim	20	90	5	22
Sem trat/22	Sim	0	--	5	22
Sem glut/Sem trat/45	Não	0	--	1	45
Sem trat/45	Sim	0	--	1	45
35/45	Sim	20	35	1	45
90/45	Sim	20	90	1	45

Os filmes foram caracterizados com relação a sua espessura utilizando-se um medidor de camadas (Modelo 345, Elcometer). A solubilidade dos filmes foi medida de acordo com a perda de massa das amostras em água após 20 h de agitação a 25°C e 80 rpm. Propriedades mecânicas foram medidas de acordo com a norma ASTM D882-2012.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados de caracterização para os filmes obtidos. As maiores diferenças com relação às propriedades medidas são percebidas na amostra que não recebeu a adição de glutaraldeído (Sem glut/Sem trat/45). Todas as demais condições de produção permitiram redução na solubilidade das amostras, o que indica a eficaz reticulação das cadeias poliméricas.

Tabela 2 – Caracterização dos filmes de gelatina, amido de milho, glicerol e glutaraldeído produzidos em diferentes condições de processamento da solução filmogênica e secagem do filme

Amostra	Espessura (µm)	Solubilidade (%)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
90/22	108 ± 6	27 ± 1	13 ± 3	146 ± 15
Sem trat/22	112 ± 4	26 ± 1	12 ± 2	162 ± 24
Sem glut/Sem trat/45	104 ± 6	40 ± 1	4 ± 1	130 ± 64
Sem trat/45	112 ± 5	20 ± 3	10 ± 4	258 ± 105
35/45	100 ± 4	24 ± 1	8 ± 2	189 ± 44
90/45	90 ± 7	25 ± 1	9 ± 3	268 ± 34

Observa-se maior aumento na resistência à tração das amostras secas a 22°C e maior aumento no alongamento na ruptura nas amostras secas a 45°C (em especial na Sem trat/45 e 90/45). As diferenças nas propriedades mecânicas devem estar atreladas a um maior grau de recristalização das cadeias de amido quando secas em menores temperaturas e por maiores tempos (o que aumenta sua resistência à tração), bem como ao fenômeno inverso, reduzindo grau de recristalização das cadeias quando secas a maior temperatura e menor tempo (o que aumenta alongamento na ruptura) (Scopel *et al.*, 2017).

O fenômeno mais interessante dos testes aqui apresentados, entretanto, reside no fato de que, independentemente da condição na qual a solução filmogênica foi produzida e da temperatura/tempo de secagem, as cadeias poliméricas foram reticuladas na presença de glutaraldeído, o que é verificado principalmente, pela redução na solubilidade. Isto indica que, ainda que a reação de reticulação seja acelerada pela temperatura (o que foi verificado em laboratório), ela não deixa de ocorrer na ausência de aplicação de temperaturas elevadas.

A Figura 1 apresenta figuras das amostras Sem glut/Sem trat/45, Sem trat/22 e Sem trat/45. Prova-se o discutido no parágrafo anterior pela coloração da amostra Sem trat/22 (amarela, assim como da Sem trat/45). A coloração amarelada advém da reação entre glutaraldeído e grupamentos lisina e hidroxilisina da gelatina, que originam uma base de Schiff, de cor amarelada (Tian *et al.*, 2016). A amostra Sem trat/22 não passou por qualquer tratamento térmico após adição de glutaraldeído (a solução filmogênica não foi aquecida nem a 35°C nem a 90°C e a secagem do filme ocorreu a 22°C). Mesmo assim, ela apresenta a coloração amarelada indicativa da reticulação das cadeias proteicas pela ação do glutaraldeído.



Figura 1 – Amostras Sem glut/Sem trat/45 (esquerda), Sem trat/22 (centro) e Sem trat/45 (direita).



4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, verifica-se que o glutaraldeído pode ser empregado como agente reticulante de filmes de amido e gelatina plastificados com glicerol. Ele promove redução da solubilidade dos filmes em água – 20 h (que varia de 40% sem a adição de glutaraldeído para 20 a 27% com sua adição) e aumento na resistência à tração (de 4 MPa sem a adição de glutaraldeído para 8 a 13 MPa com sua adição). Em todas as condições de processamento da solução filmogênica pós adição de glutaraldeído (90°C e sem tratamento térmico) e de secagem (22°C – 5 dias e 45°C – 1 dia), houve melhora nas propriedades dos filmes. Com isso, conclui-se que a produção de filmes de amido e gelatina reticulados com glutaraldeído pode ser realizada sem restrições nas condições de produção, dentro do aqui testado, adaptando-se, portanto, às condições de produção e secagem disponíveis no ambiente de produção.

5. REFERÊNCIAS

ACOSTA S, CHIRALT A, SANTAMARIANA P, GONZÁLEZ-MARTINEZ C, CHÁFER M, Antifungal films based on starch-gelatin blend, containing essential oils. *Food Hydrocoll.*, v. 61, p. 233-240, 2016.

AL-HASSAN AA, NORZIAH MH, Starch–gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocoll.*, v. 26, p. 108-117, 2012.

ENGLERT C, BLUNK T, MULLER R, SCHULZE VON GLASSER S, BAUMER J, FIERLBECK J, HEID I, NERLICH M, HAMMER J, Bonding of articular cartilage using a combination of biochemical degradation and surface cross-linking. *Arthritis Res Ther*, v. 9, p. 47, 2007.

GARCIA VADS, BORGES JG, MAZALLI MR, LAPA-GUIMARÃES JG, VANIN FM, CARVALHO RA, Gelatin and pregelatinized starch orally disintegrating films: Properties and stability of vitamin C. *J Appl Polym Sci.*, v. 134, 2017.

PAOLI MAD. *Degradalção e estabilização de polímeros*. São Paulo: Chemkeys, 2008.

PHROMSOPHA T, BAIMARK Y, Preparation of Starch/Gelatin Blend Microparticles by a Water-in-Oil Emulsion Method for Controlled Release Drug Delivery. *Int J Biomater*, v. 2014, 6p, 2014.

SCOPEL BS, RIBEIRO ME, DETTMER A, BALDASSO C. Cornstarch-Gelatin Films: Commercial Gelatin Versus Chromed Leather Waste Gelatin and Evaluation of Drying Conditions. *J. Polym. Environ.*, p. 1-9, 2017.

ZHENHUA T, WENTAO L, GUOYING L, The microstructure and stability of collagen hydrogel cross-linked by glutaraldehyde. *Polym. Degrad. Stab.*, V. 130, P. 264-270, 2016.