

PROPRIEDADES TÉRMICAS E DE BARREIRA DE FILMES NANOCOMPÓSITOS À BASE DE GELATINA

^{1*}Pamela Freire de Moura Pereira, ²Fernando Teixeira Silva, ³Verônica Maria de Araújo Calado, ²Renata Valeriano Tonon

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Instituto de Química - UFRJ. ²Embrapa Agroindústria de Alimentos. ³Escola de Química - UFRJ.
**pamelafrr@gmail.com*

Classificação: Processamento de filmes nanoestruturados para embalagens e conservação de alimentos

Resumo

O desenvolvimento de materiais híbridos orgânicos/inorgânicos é uma alternativa a superar as limitações de desempenho dos materiais oriundos de polímeros naturais. No presente estudo, o efeito do teor de ZnO e a concentração de polietilenoglicol sobre a permeabilidade ao vapor de água e o perfil de decomposição térmica de filmes de gelatina foram analisados por meio de planejamento fatorial 2². Os resultados de PVA variaram entre $6,3 \times 10^{-11} \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ e $9,8 \times 10^{-11} \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. A incorporação de ZnO provocou uma redução da permeabilidade ao vapor de água dos filmes de gelatina e melhoria da estabilidade térmica. Os resultados opostos das propriedades foram observados para a incorporação do plastificante.

Palavras-chave: Filmes nanocompósitos; ZnO; PEG; Permeabilidade ao vapor de água; Estabilidade térmica.

THERMAL AND BARRIER PROPERTIES OF GELATIN-BASED NANOCOMPOSITES FILMS

Abstract

Development of organic/inorganic hybrid materials is an alternative to overcome the performance limitations from natural biopolymeric films. In this study, the effect of ZnO content and polyethyleneglycol composition under the water vapor permeability and thermal stability of gelatin films were analyzed by a 2² factorial design. The WVP ranged from $6,3 \times 10^{-11} \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ to $9,8 \times 10^{-11} \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. The ZnO incorporation reduced the water vapor permeability property and improved the thermal stability of gelatin films. On the other hand, the increase of PEG amount induced to an opposite results for both analyzed properties.

Keywords: Nanocomposites films; ZnO; PEG; Water vapor permeability; Thermal stability.

1 INTRODUÇÃO

O interesse no desenvolvimento de materiais biodegradáveis para aplicações em embalagens de alimentos tem se intensificado nos últimos anos, sobretudo em função da natureza ambientalmente amigável. Nesse sentido, diversos biopolímeros naturais têm sido amplamente estudados devido à versatilidade de aplicações. Dentre esses, as proteínas são macromoléculas que apresentam grande potencial para aplicação no desenvolvimento de novos materiais. Em particular, a gelatina, um biopolímero obtido da hidrólise do colágeno, é uma macromolécula que vem sendo amplamente estudada na elaboração de filmes, principalmente devido à sua biocompatibilidade e renovabilidade (MEKONNEN et al., 2013).

A aplicação de nanopartículas metálicas e óxidos tem sido utilizada no desenvolvimento de filmes híbridos (orgânico/inorgânico) com o objetivo de melhorar, principalmente, as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira aos filmes de biopolímeros, além de atribuir características adicionais, como é o caso da aplicação para filmes ativos e inteligentes (ARFAT et al., 2017). Dessa forma, a aplicação de nanopartículas em materiais biopoliméricos representa uma grande

potencialidade para superar suas limitações de desempenho. Dentre as nanopartículas, o óxido de zinco (ZnO) é considerado como uma das melhores e mais seguras soluções para aplicações em materiais para alimentos (MARRA et al., 2016).

Tal como a incorporação de nanopartículas, a adição de plastificantes a filmes de biopolímeros se faz necessária para melhoria das propriedades mecânicas dos filmes, sobretudo diminuindo a fragilidade, e com isso, melhorando a flexibilidade do material (CAO, YANG e FU, 2009).

Diante do exposto, o presente estudo teve como objetivo investigar o efeito simultâneo da incorporação de polietilenoglicol como plastificante e de ZnO sobre a permeabilidade ao vapor de água e estabilidade térmica de filmes de gelatina.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) foram sintetizadas de acordo com o processo hidrotérmico descrito por Pourrahimi et al. (2014). Os filmes compósitos de Gelatina/ZnO foram obtidos pela técnica de *casting*, a partir de um planejamento fatorial 2^2 , tendo como variáveis independentes as concentrações de plastificante (PEG) e de nanopartículas (ZnO). As nanopartículas de ZnO sob diferentes concentrações (0, 3 e 6% g/100 g de gelatina) foram primeiramente dispersas em água deionizada por 60 minutos sob agitação magnética e, posteriormente por 30 minutos em banho ultrassom (Branson Ultrasonics, Danbury, USA). Em seguida, a gelatina bovina (Tipo A) a uma concentração de 10% (m/v) foi adicionada à dispersão de ZnO e submetida à agitação e aquecimento (55°C) por 30 min. Polietilenoglicol (PEG 400) foi utilizado como plastificante sob diferentes concentrações (0, 15 e 30% g/100 g de gelatina). Aliquotas de 5 g foram vertidas em placas de polietileno e deixadas sob secagem em temperatura ambiente por 48 h.

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foi determinada gravimetricamente, segundo o método padrão proposto pela ASTM (2016) a 23°C. Os filmes foram selados em uma célula de permeação de poliestireno, a qual continha água destilada (UR = 100%). As células foram colocadas em dessecador contendo sílica em gel (UR = 0%) e pesadas periodicamente. A estabilidade térmica dos filmes foi analisada pela técnica de termogravimetria, conduzida em um TGA, Perkin-Elmer, modelo Pyris 1. A faixa de temperatura utilizada foi de 22°C a 700°C, sob atmosfera de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados para a permeabilidade ao vapor de água dos filmes estão dispostos na Tabela 1. Os filmes nanocompósitos de gelatina/ZnO apresentaram uma PVA variável entre $6,3 \times 10^{-11} \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ e $9,8 \times 10^{-11} \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Resultados similares de PVA foram reportados por Nafchi et al. (2014).

Tabela 1. Matriz do delineamento fatorial 2^2 adotado no desenvolvimento dos filmes nanocompósitos Gelatina/ZnO e resultados de permeabilidade ao vapor de água (PVA) e de temperatura de degradação (T_{onset}).

Ensaio	PEG (%)	Teor de ZnO (%)	PVA $\times 10^{-11}$ ($\text{g.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	T_{onset} (°C)
1	0	0	8,3±0,9	298,41
2	30	0	9,8±3,8	283,97
3	0	4	6,3±1,3	302,25
4	30	4	8,4±1,5	289,41
5	15	2	8,6±0,1	296,52
6	15	2	8,7±0,4	295,25
7	15	2	8,5±0,2	296,64

Sob as condições experimentais investigadas, foi possível constatar que a curvatura da resposta PVA foi estatisticamente significativa, indicando que a dependência quadrática em relação aos fatores analisados deve ser investigada posteriormente.

A PVA dos filmes nanocompósitos foi estatisticamente influenciada pela concentração de polietilenoglicol, que teve efeito positivo e significativo ($p < 0,05$) sobre a variável. Dessa forma, o

aumento da concentração de plastificante induziu a um aumento da PVA dos filmes. Esse comportamento pode ser resultante da natureza hidrofílica do PEG, a qual favorece a difusão do vapor de água pela matriz polimérica. Além disso, o aumento do volume livre na rede proteica, resultante da interação entre o biopolímero com o plastificante pode ter contribuído para o aumento da propriedade (CAO et al., 2009). A mesma tendência de aumento da PVA em filmes proteicos com o acréscimo da concentração de plastificantes já foi reportada previamente na literatura (CIANNAMEA, STEFANI e RUSECKAITE, 2015).

O teor de nanopartículas também afetou significativamente ($p < 0,05$) a PVA dos filmes, tendo um efeito negativo sobre a resposta. Assim, o aumento do teor de ZnO provocou uma redução da PVA. O decréscimo da PVA em função do aumento do teor de ZnO pode ser associado à formação de uma matriz mais compactada, criando um caminho tortuoso, o que dificulta a difusão do vapor de água. Os resultados estão condizentes com os observados previamente na literatura (NAFCHI et al., 2014). A redução da PVA é interessante para aplicações dos filmes como embalagens para produtos alimentícios que requerem um baixo valor da propriedade.

A estabilidade térmica dos filmes foi analisada pela técnica de termogravimetria (TGA). Os perfis de degradação térmica dos filmes elaborados estão apresentados na Figura 1. A temperatura de degradação dos filmes variou entre 283,41°C e 302,25°C. Os filmes demonstraram dois eventos principais de perda de massa. O primeiro evento de perda de massa até, aproximadamente, 150°C, associada à dessorção de umidade. O evento entre 150°C e 450°C, está relacionado à degradação térmica do PEG 400 ($T_{onset} = 263,47^\circ\text{C}$) e também da matriz biopolimérica.

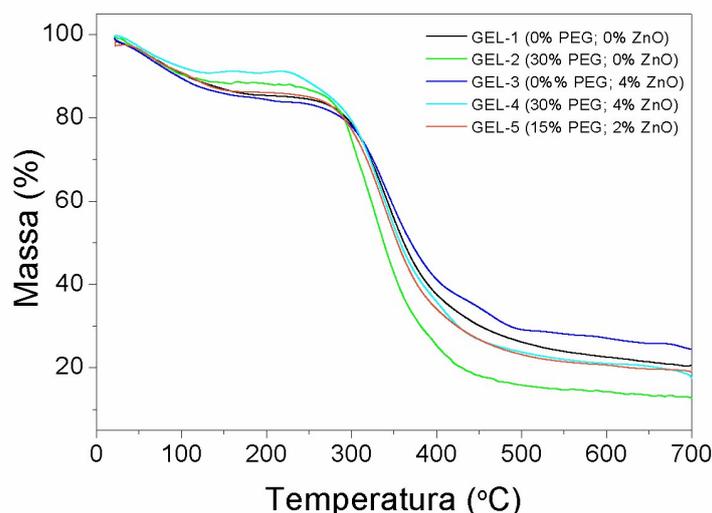


Figura 1. Termogramas para os diferentes filmes de gelatina.

De acordo com as condições experimentais propostas, apenas a concentração de plastificante foi significativa ($p < 0,05$) sobre a estabilidade térmica do filme, apresentando um efeito negativo. Dessa forma, o aumento da concentração de plastificante provoca uma redução da estabilidade térmica dos filmes comparado aos materiais não plastificados. Aparentemente, a incorporação de PEG parece afetar a interação proteína-proteína, responsável pela manutenção da ordem das cadeias poliméricas. Assim, o aumento da concentração de PEG reduz a temperatura de degradação térmica dos filmes sob as condições estudadas (BARRETO et al., 2003).

Para a temperatura inicial de degradação (T_{onset}), a curvatura também apresentou significância estatística, o que indica que os termos quadráticos devem ser considerados em estudos futuros.

A incorporação de ZnO foi estatisticamente significativa ($p < 0,05$) sobre a estabilidade térmica dos materiais, apresentando um efeito positivo sobre a temperatura de degradação dos filmes. Assim, o aumento do teor de nanopartículas na matriz polimérica induziu a um aumento da estabilidade térmica dos filmes. Esse resultado pode estar associado à ação isolante das nanopartículas de óxidos metálicos sobre a matriz polimérica, o que provoca um pequeno atraso na temperatura inicial de degradação térmica dos materiais (ARFAT et al., 2017).

4 CONCLUSÃO

Filmes nanocompósitos de gelatina/ZnO foram preparados por *casting* com sucesso. O efeito da incorporação de polietilenoglicol e de ZnO sobre a permeabilidade ao vapor de água e estabilidade térmica dos filmes foi investigado. A incorporação de ZnO reduziu significativamente a permeabilidade ao vapor de gases nos filmes de gelatina, enquanto o efeito inverso foi observado para a incorporação de plastificante. A estabilidade térmica dos filmes foi afetada significativamente pela incorporação do plastificante e também pelo teor de nanopartículas. A incorporação de ZnO na matriz polimérica originou filmes mais estáveis termicamente. Esses resultados sugerem que os filmes nanocompósitos de gelatina/ZnO apresentam potencialidade para aplicações como embalagens para alimentos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

ASTM. Standard test method for water vapor transmission of materials (E96M-16). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ARFAT, Y., A. et al. Thermo-mechanical, rheological, structural and antimicrobial properties of bionanocomposite films based on fish skin gelatin and silver-copper nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, v.62, p.191-202, 2017.

BARRETO, P. L. M. et al. Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere. *Polymer Degradation and Stability* 79 (2003) 147–152

CAO, N.; YANG, X.; FU, Y. Effect of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin film. *Food Hydrocolloids*, v.23, p.729-735, 2009.

CIANNAMEA, E. M.; STEFANI, P. M.; RUSECKAITE, R. A. Storage-induced changes in functional properties of glycerol plasticized – Soybean protein concentrate films produced by casting. *Food - Hydrocolloids*, v. 45, p. 247-255, 2015.

NAFCHI, A. M. et al. Effects of nanorod-rich ZnO on rheological, sorption isotherm, and physicochemical properties of bovine gelatin films. *LWT- Food Science and Technology*, v.58, n.1, p.142-149, 2014.

MARRA, A. et al. Polylactic acid/zinc oxide biocomposite films for food packaging application. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.88, p.254-262, 2016.

MEKONNEN, T. et al. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *Journal of Materials Chemistry A*, v.1, p. 13379-13398, 2013.

POURRAHIMI, A. M. et al. Water based synthesis and cleaning methods for high purity ZnO nanoparticles comparing acetate, chloride, sulphate and nitrate zinc salt precursors. *RSC Advances*, v.4, n.67, p.35568-35577, 2014.