

## Composição da Gelatina

---

A matéria-prima da gelatina, são ossos e couro (hide) de animais. A gelatina é obtida a partir do colagénio, que é a proteína mais vulgar nos animais e que se encontra nos tendões. A gelatina fotográfica é extraída da pele de porco jovem (leitão).

## Propriedades da gelatina

---

Tem um peso molecular médio de 27 000 ou múltiplos deste peso até 96 000. Não se pode fabricar artificialmente e não tem substitutos artificiais (que sejam melhores do que a gelatina animal).

A gelatina é solúvel em água quente, torna-se viscosa quando a temperatura desce abaixo de 38 °C e transforma-se num gel a temperaturas inferiores a 30 °C, desde que a sua concentração seja superior a 2 %. A gelatina absorve muita água e dilata, podendo absorver até uma quantidade de água de 90% em relação ao seu peso. Quando a gelatina dilata, abre poros e permite que a água e os sais diluídos na água penetrem para o seu interior e desenvolvam a sua acção química.

Propriedades da gelatina que são importantes na fotografia:

1. Segura e mantém dispersos os cristais de halogeneto de prata sensíveis à luz, impedindo que eles se toquem, se aglutinem ou que cresçam descontroladamente.
2. A gelatina com alguma água pode alternar entre o estado líquido e o estado sólido gel, apenas por meio de controlo da temperatura.
3. A gelatina é estável, não se deteriora desde que a humidade ambiental seja baixa, protege os halogenetos de prata da acção de poluentes e agentes exteriores.
4. A gelatina serve de receptor de átomos de halogéneo.
5. A gelatina não interfere com os halogenetos de prata. Contudo alguns dos seus componentes, que estão presentes em quantidades mínimas, podem interferir e funcionar como agente sensibilizador, aumentando a sensibilidade à luz dos cristais de forma significativa.
6. As impurezas quando presentes em excesso também podem degradar a imagem.
7. A gelatina permite que as soluções penetrem no seu seio e tenham acção química sobre os sais de prata.
8. A gelatina pode ser produzida em grandes quantidades e em baixo custo e pode ser armazenada por longos períodos, antes da aplicação.

## Composição química da gelatina

---

A gelatina é uma proteína. O que quer isto dizer? É um composto de natureza orgânica, que é constituído por longas moléculas, de aminoácidos agregados em longas cadeias helicoidais. Na composição da gelatina entra carbono, oxigénio, azoto, hidrogénio e por vezes algum enxofre.

Aminoácidos são compostos orgânicos que são formados pela junção de uma **amina** com um **ácido orgânico** (carboxílico). A amina é um composto orgânico que contém um átomo de azoto ligado a um, dois ou três átomos de carbono. Pode considerar-se um composto resultante da amónia (NH<sub>3</sub>), na qual, pelo menos um dos hidrogénios foi substituído por uma cadeia de carbono. Podemos ter aminas de 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> ou 3<sup>a</sup> ordem conforme temos um, dois ou três átomos de hidrogénio substituídos por uma, duas ou três cadeias de carbono. Ácidos orgânicos são os compostos com a terminação COOH, potenciais fornecedores de ião hidrogénio positivo.

A ligação entre uma amina e um ácido orgânico é do tipo HN-COOH e chama-se ligação peptídica. Quando temos uma cadeia com muitas ligações destas chamamos a esse composto um proteína (só quando o peso molecular é superior a 10 000, caso contrário chama-se um péptido).

Precisamos ter uma boa compreensão da sua composição para perceber o seu processo de fabrico e as suas propriedades. Na proteína da gelatina, o colagénio, encontram-se 18 aminoácidos a saber, em proporções diferentes, sendo que três destes aminoácidos contribuem com cerca de 50% do peso total da molécula (ver fotocópias).

A proteína contém grupos ácidos (carboxilo) e grupos básicos (amina), pelo que a gelatina tem simultaneamente propriedades ácidas e básicas designando-se de substância anfotérica.

## Ponto isoelectrico da gelatina

---

As propriedades físicas da gelatina variam com ao seu pH, ou seja com a acidez ou alcalinidade da solução de gelatina. O ponto isoelectrico é um valor do pH da solução em que as cargas eléctricas positivas e negativas estão num ponto de equilíbrio. Por exemplo, uma gelatina preparada por um processo alcalino (da cal), comporta-se como uma solução alcalina quando o pH da solução é 7.0; por isso o seu ponto isoelectrico situa-se abaixo de 7.0, mais precisamente em cerca de 4.7.

As propriedades da gelatina são afectadas pelo pH. A quantidade de água que a gelatina pode absorver é muito afectada pelo ponto isoelectrico. Quando a película fotográfica passa para um banho alcalino, como o revelador, a gelatina absorve muito mais água e incha muito mais, do que num banho neutro ou ácido. Na prática observamos este fenómeno no banho de sulfito e sódio com um pH ligeiramente alcalino, que apresentam emulsões muito mais inchadas.

## Utilização da gelatina na fotografia

---

Algumas datas chave na utilização da gelatina em fotografia:

- 1873 – Maddox anuncia a invenção das chapas de gelatina e brometo de prata.
- 1877 – Utilização da amónia para produzir emulsão de alta sensibilidade.
- 1878 – Descoberta dos processos de amadurecimento da emulsão.
- 1925 – Descoberta da importância de planta da mostarda e de outros compostos de carbono e enxofre na emulsão fotográfica.

## Fases de preparação da Gelatina

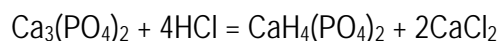
---

As etapas na extracção da gelatina a partir da matéria-prima são as seguintes:

1. Trituração.
2. Desmineralização.
3. Pré-lavagem e neutralização.
4. Banho de cal (liming).
5. Neutralização.
6. Extracção.
7. Filtragem.
8. Concentração.
9. Arrefecimento.
10. Secagem.

### 1. Desmineralização

Trata-se de retirar da matéria-prima as substâncias minerais, sobretudo o fosfato de cálcio que ocorre nos ossos  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Usa-se o ácido clorídrico em contentores de grandes dimensões e percorrendo várias fases (quatro fases), sendo a concentração e ácido de 5%, não podendo a temperatura exceder os 15 °C. Esta operação decorre durante 4 a 7 dias, conseguindo-se uma eliminação até cerca de 1 a 2% de minerais. A reacção química é a seguinte:



O consumo de ácido é enorme, usando-se 1 tonelada de solução ácida a 36% para cada tonelada de ossos. Esta operação processa-se em quatro tanques que correspondem a quatro etapas na desmineralização, sendo o ácido recirculado, entrando de novo nos tanques finais (quando o ácido está novo e o matéria prima quase desmineralizada), passando para os tanques iniciais, onde os ossos estão cheios de minerais e onde chega já um pouco consumido.

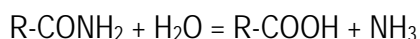
### 2. Pré-lavagem e neutralização

Nesta operação o ácido é lavado em sucessivos banhos de água e neutralizado com soluções fracas de cal ou de hidróxido de sódio numa concentração de 0,5%. Inicia-se com um

pH de cerca de ... Depois os ossos são transferidos para os banho de cal, mas nesta etapa mantêm ainda a sua estrutura de ossos.

### 3. Banho de Cal

Este tratamento consiste numa hidrólise alcalina da matéria-prima desmineralizada. Consiste em manter os ossos num banho de cal, durante 70 a 100 dias; o banho de cal tem uma concentração de cerca de 2 a 5%. A matéria-prima tratada é o colagénio, que sofre uma série de transformações, na sua estrutura física e na sua composição química neste banho, que permite a solubilização em água quente para se conseguir (na etapa seguinte) extrair a gelatina. Os grupos carboxilo no colagénio inicial são hidrolisados nesta etapa e passam a grupos ionizáveis, com libertação de amónia, segundo a fórmula:



Formam-se nesta etapa vários ácidos orgânicos.

O ponto isoionico da gelatina baixa de um valor inicial de pH = 6,4 para um valor de pH = 4,8 a 5,0, o que é conseguido após um tratamento na cal de 50 dias. Ocorrem várias outras transformações químicas. São removidos vários compostos indesejáveis, como proteínas não cologénias e sacarídeos (compostos da família do açúcar),

A hidrólise alcalina envolve a) a ruptura de ligações covalentes, moléculas individuais de ..... b) a quebra de ligações peptídicas e c) a destruição da estrutura helicoidal da molécula do colagénio. Dá origem a uma molécula de gelatina em espiral e de corrente única, tendo sido destruídas no banho alcalino a maioria das ligações laterais da molécula inicial. A operação de banho de cal pode ser encurtada com aditivos, como a soda cáustica a 0,5 %, ou com a dissolução do colagénio a altas temperaturas e na presença de amónia. São referidos ainda outros aceleradores da reacção.

### 4. Neutralização

Consiste numa lavagem, por acção da água, para remover todos os restos de cal, num tambor rotativo ou outros aparelhos de mexer esta preparação. Depois da lavagem o colagénio tem um pH de 9,0 a 9,5 e deve ser neutralizado em ácidos fracos, como o ácido clorídrico diluído, o ácido fosfórico ou o ácido sulfídrico. A escolha deste ácido pode ter uma importância decisiva nas propriedades finais da gelatina fotográfica. Este processo pode durar três a quatro dias. Sendo um dia para a lavagem, um dia para a neutralização do pH com ácido e mais um dia para lavagem e correcção final do pH.

### 5. Extracção da gelatina

Nesta operação procede-se à solubilização da osseína. A extracção é feita com água quente, em várias etapas térmicas. Começa-se com um banho a 50 a 60 °C, em que se faz a primeira extracção de gelatina. Depois a temperatura vai subindo cerca de 5 °C em cada degrau ou etapa, até chegar ao ponto de ebulição. Em cada etapa se consegue extrair mais gelatina. O procedimento é faseado, em degraus de temperatura, com o objectivo de evitar a degradação física da gelatina. Toda a operação é produzida apenas por acção da temperatura elevada e pela

água. A gelatina sai porque ocorre uma transformação no colagénio que se torna solúvel em água quente, tem a ver com o encolhimento do colagénio sólido e destruição da sua estrutura molecular (desagregação da estrutura helicoidal tripla do colagénio). É uma transição de fase cristalina para fase amorfa do colagénio. É importante o controle rigoroso do pH, sendo que se este se aproximar do valor 7.0 pode ocorrer uma degradação da gelatina extraída.

A extracção é feita em tanques de aço inoxidável, em que a matéria prima se deposita sobre chapas perfuradas e por baixo existem serpentinas de vapor. Geralmente conseguem-se fazer 6 a 8 extracções da mesma matéria, com concentração de gelatina de 6 a 8%.

## 6. Filtragem

Após a extracção, a gelatina é filtrada para eliminação de impurezas e sujidades e controle bacteriológico. Os filtros usados são constituídos por polpa de celulose, formada em grandes almofadas. Cada extracção é filtrada. Por vezes são acrescentados outros filtros, como o filtro de carvão activado, para maior clarificação e absorção. Os filtros são esterilizados antes da filtragem e são de importância considerável no controle bacteriológico da gelatina. Depois da operação de filtragem, os filtros são lavados e de novo esterilizados com vapor da água sob pressão, para reutilização.

## 7. Concentração

Com a concentração pretende-se reduzir a quantidade de água presente na gelatina, aumentando também a sua viscosidade. Para a manutenção das propriedades da gelatina o tempo e a temperatura desta operação devem ser controlados e mantidos num nível mínimo, pois pode ocorrer degradação das suas propriedades físicas se a operação for demorada ou a temperatura demasiado elevada. Esta operação é realizada geralmente num evaporador alimentado a vapor de água, em três níveis de evaporação. Quando a pressão é baixa pressão, o vapor de água circula à temperatura de cerca de 52 °C. Para maior economia do processo, o mesmo vapor é aproveitado para os três níveis de evaporação. A concentração do licor de gelatina aumenta em cada nível e a alimentação do vapor é feita a partir do primeiro nível para o terceiro nível. A concentração do licor de gelatina pode atingir os 20 a 25 % nesta operação. Este evaporador triplo pode também ser usado apenas com unidade de pré-concentração, passando depois o licor de gelatina para outro evaporador onde se refina e aumenta esta concentração, atingindo assim um nível de concentração de 35 %, com degradação mínima do produto.

## 8. Arrefecimento

O arrefecimento é feito na superfície de grandes cilindros metálicos, que rodam lentamente num eixo horizontal e são arrefecidos no interior com salmoura. A gelatina é depositada na superfície exterior e solidifica em contacto com a superfície fria, transforma-se num gel com 2 a 4 mm de espessura, que adere ao cilindro. Depois é cortada em pedaços e retirada do cilindro para a operação de secagem.

## 9. Secagem

Leituras para esta aula:

Leituras para a aula 4:

- Arnaud, P, *Curso de Química Orgânica*, Dinalivro, Lisboa, 1989 (?) tradução de Mário Nogueira, páginas 383 a 396\*.
- Croome, R. J. ; Clegg, F. G. : *Photographic Gelatin*. The Focal Press, London and New York, 1965.
- Schrieber, Reinhard; Gareis, Herbert. *Gelatine Handbook, Theory and Industrial Practice*. Wiley-vch, GmbH & Co., KgaA, Weiheim, 2007.