

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 09/09/2021.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

José Luiz Vilches

**Preparação e caracterização de membranas microfibrosas de gelatina obtida
de resíduo de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*)**

Ilha Solteira

2019

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

José Luiz Vilches

Preparação e caracterização de membranas microfibrosas de gelatina obtida de resíduo de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*)

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre. Especialidade: Física da Matéria Condensada

José Antonio Malmonge
Orientador

Ilha Solteira

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Vilches, José Luiz.
V699p Preparação e caracterização de membranas microfibras de gelatina obtida de resíduo de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) / José Luiz Vilches. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019
86 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2019

Orientador: José Antonio Malmonge
Inclui bibliografia

1. Gelatina de tilápia, . 2. Fiação por sopro em solução. 3. Ácido tânico. 4. Microfibras de gelatina.


Raiane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Seção

Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999

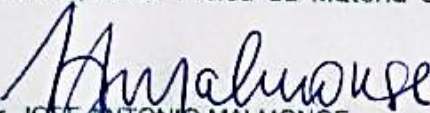
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

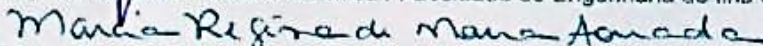
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Preparação e caracterização de membranas microfibrosas de gelatina obtida de resíduo de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*)

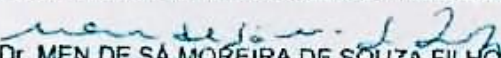
AUTOR: JOSÉ LUIZ VILCHES

ORIENTADOR: JOSE ANTONIO MALMONGE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Profa. Dra. MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Dr. MEN DE SA MOREIRA DE SOUZA FILHO
Embrapa Agroindústria Tropical - CNPAT

Ilha Solteira, 09 de setembro de 2019

“Liberdade não é poder escolher
entre preto e branco, mas sim
abominar este tipo de propostas
de escolha.”
- Theodor W. Adorno

Agradecimentos

À minha mãe, Ana, com toda preocupação e carinho por estar sempre disposta a ajudar e me ver bem.

Ao meu pai, Carlos, por todo apoio e incentivo em tomar minhas próprias decisões desde sempre.

À minha namorada, Maitê, por me manter calmo, pelo companheirismo, por ser uma das minhas bases, e que por vezes, preocupa-se mais comigo do que com ela mesma.

Aos meus irmãos, Gustavo e Daiane pela ajuda e compreensão em mais uma etapa de minha formação.

Agradeço à minha família, especialmente ao Jhoni, Helena e Amauri por palavras que me serviram para perceber e lidar com certos detalhes de forma diferente.

À um grande amigo, Everton Tortorello (*in memoriam*), pelas boas lembranças que permanecem.

Aos meus amigos, Motta, José Eduardo, Marcos, Fábio, Daniel, Wesley Fernando, Joeder, Fábio Abrantes, Raul, Gabriel, Camilo, Alberto, Ricardo, Lucas, Tiago, Guilherme, Maykon, Josiane, Karla, Danilo e tantos outros que possivelmente não me vêm à memória neste momento, mas com quem certamente compartilhei bons momentos durante esse tempo.

Ao Dr. Alex Sanches, ao Prof. Dr. Luiz Malmonge, à Profa. Dra. Márcia, ao Prof. Dr. Michael e ao Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho pela ajuda, discussões e ideias, que colaboraram no desenvolvimento do trabalho.

Ao Bibis, por horas de concentração e dedicação em nossos estudos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro.

E finalmente, ao professor José Antonio Malmonge, que com toda paciência e conhecimento, vêm ajudando na minha formação em todos os aspectos da vida e a crescer como pesquisador.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Em 2018, o Brasil se consolidou como o 4º maior produtor mundial de tilápia. Em decorrência da sua larga produção, grande quantidade de subprodutos, como pele e ossos, resultantes do processamento da tilápia são descartados. Torna-se imperativo então buscar formas de aproveitar esses subprodutos, buscando aplicações como na área de alimentação, áreas da saúde, fármacos entre outras. Neste sentido, este trabalho focou na fabricação e caracterização de membranas microfibras de gelatina de tilápia (*Oreochromis Niloticus*), produzidas utilizando a técnica de fiação por sopro em solução (FSS). As fibras poliméricas foram obtidas a partir da gelatina de tilápia (GT) dissolvida em ácido acético/água (80/20 v/v), em diferentes concentrações. Verificou-se que aumentando a viscosidade da solução, aumentou-se o diâmetro médio das fibras de aproximadamente 280 ± 73 nm (0,086 Pa.s) para aproximadamente 1195 ± 365 nm (1,88 Pa.s). Os termogramas (TG) para diferentes concentrações apresentaram perfis similares, com estabilidade térmica abaixo de 180 °C. A curva de DSC apresentou dois eventos endotérmicos, sendo o segundo, no intervalo de 100-130 °C, fortemente influenciado pelo diâmetro das microfibras, deslocando para maiores temperaturas de acordo com o aumento do diâmetro médio das microfibras. Esse comportamento está associado à difusão da água, ou seja, microfibras com menor diâmetro facilitam a evaporação de água devido ao menor caminho de difusão. Membranas fibrosas de gelatina incorporadas com ácido tânico (AT) nas concentrações de 3, 5, 10, 15 e 20 % m/m também foram produzidas. Os mesmos perfis das curvas de TG e DSC foram obtidos, apresentando comportamento similar às fibras sem AT. A reticulação pelo AT foi verificada, medindo a massa seca das membranas depois de submersas em água e também por FT-IR. Foi observado um deslocamento da banda amida I para menor valor de número de onda, indicando a ocorrência de reticulação. Um aumento na massa remanescente (massa seca) foi observado com o aumento da concentração de AT, atingindo um valor em torno de 40 % em relação à massa inicial para a amostra contendo 20 % de AT, indicando a ocorrência de reticulação.

Palavras-chave: gelatina de tilápia, fiação por sopro em solução, ácido tânico, microfibras de gelatina.

Abstract

In 2018, Brazil consolidated itself as the 4th largest tilapia producer in the world. As a result of its large production, large amounts of by-products, such as skin and bones, resulting from the processing of tilapia are discarded. It is therefore imperative to look for ways to take advantage of these by-products seeking applications such as in the area of food, health, drugs and others. In this sense, this work focused on the manufacture and characterization of tilapia gelatin microfiber membranes (*Oreochromis Niloticus*), produced using the solution blow Spinning (FSS) technique. The concentration and viscosity of fish gelatin solution, in acid acetic/water (80 % v/v), were examined to investigate the effects on the morphology of the gelatin microfibers. It was found that increased solution viscosity leads to increase of fibers diameters from approximately 280 ± 73 nm at viscosity ~ 0.086 Pa.s. to approximately 1195 ± 365 nm at viscosity ~ 1.88 Pa.s. The TG thermograms showed similar thermal profiles for all fibrous mat gelatins with thermal stability at temperatures below 180°C . The DSC curve showed two endothermic peaks being the second one, in the range of $100\text{-}130^{\circ}\text{C}$, strongly influenced by the microfiber diameters. It shifts to higher temperature increasing the microfiber diameter. This behavior was associated to the diffusion of water. Microfibers with smaller diameters tend to saturate quickly in moist environments, but also facilitate water evaporation owing to the smaller diffusion pathways. Tannic acid (AT) incorporated fibrous gelatin membranes at concentrations of 3, 5, 10, 15 and 20 % w/w were also produced. The same profile of TG and DSC curves were obtained, presenting similar behavior to fibers without AT. The effect of tannic acid on gelatin was evaluated by measuring the dry mass of the membranes after being inserted into rest water at room temperature and also by FT-IR. A shift of the amide I band to a lower value of wave numbers was observed, indicating the occurrence of crosslinking. An increase in the remaining mass (dry mass) was observed with the increase of AT concentration reaching a value around 40 % (compared to the initial mass), for the sample containing 20 % AT, thus confirming the occurrence of crosslinking.

Palavras-chave: Nile Tilapia gelatin, Solution Blow Spinning, tannic acid, gelatin microfibers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da gelatina.....	20
Figura 2 - Estrutura química do Ácido Tânico.....	23
Figura 3 - Número de publicações ao longo dos anos que tratam sobre fibras como um dos tópicos.	24
Figura 4 - Representação da configuração da técnica de EF.....	25
Figura 5 - Representação das diferentes regiões observadas durante o processo de estiramento da solução polimérica durante a EF.	26
Figura 6 - Esquema de funcionamento da técnica de Fiação por Sopro em Solução.	27
Figura 7 - Esquema de fluxo de gás e variações de pressão do sistema de duas agulhas concêntricas da técnica de FSS.	28
Figura 8 - Fotografia do sistema de FSS “home made”.....	37
Figura 9 – MEV das membranas microfibras de GT nas regiões central e lateral obtidas a partir da técnica FSS com agulha de 22G; (a) GT15a Lateral; (b) GT15a Centro; (c) GT20a Lateral; (d) GT20a Centro; (e) GT25a Lateral; (f) GT25a Centro; Ampliação de 1000 vezes.	47
Figura 10 - MEV das membranas microfibras de GT nas regiões central e lateral obtidas a partir da técnica FSS com agulha de 25 G; (a) GT15b Lateral; (b) GT15b Centro; (c) GT20b Lateral; (d) GT20b Centro; (e) GT25b Lateral; (f) GT25b Centro; Ampliação de 1000 vezes.	48
Figura 11 - MEV das microfibras de GT obtidas a partir da técnica FSS e suas respectivas distribuições de frequência dos diâmetros (DFD) das microfibras; (a) GT15b; (b) DFD – GT15b; (c) GT20b; (d) DFD - GT20b; (e) GT25b; (f) DFD - GT25b; Ampliação de 5000 vezes.	50
Figura 12 – (a) Imagem MEV para microfibras obtidas a partir das técnicas FSS e EF (GTE30C); e (b) DFD – GTE30C; para a manta com 20% (m/v) de concentração de GT. Aumento de 5000 vezes.....	52
Figura 13 – Imagens MEV para microfibras obtidas a partir das técnicas FSS e EF com diversas temperaturas em banho de US e suas respectivas distribuições de frequência dos diâmetros (DFD) das microfibras: (a) GTE40C; (b) DFD – GTE40C; (c) GTE45C; (d) DFD – GTE45C; (e) GTE50C; (f) DFD – GTE50C; (g) GTE55C; (h) DFD – GTE55C; (i) GTE60C; (j) DFD – GTE60C. Ampliação de 5000 vezes.....	53
Figura 14 – Imagens MEV para as membranas microfibras de GT com diferentes concentrações de Ácido Tânico e distribuição de frequência dos diâmetros (DFD) das microfibras; (a) GTE3%AT; (b) DFD – GTE3%AT; (c) GTE5%AT; (d) DFD - GTE5%AT; (e) GTE10%AT; (f) DFD - GTE10%AT; (g) GTE15%AT; (h) DFD – GTE15%AT; (i) GTE20%AT; (j) DFD – GTE20%AT; Ampliação de 5000 vezes.....	55
Figura 15 - Imagens da membrana GTE50C em água deionizada para diferentes tempos de exposição: (a) 0 min; (b) 0,5 min; (c) 2 min; (d) 6,5 min; (e) 7,5 min; (f) 12 min; (g) 15 min; (h) 17 min; (i) 27 min.	57

Figura 16 - Imagens da membrana GTE3%AT em água deionizada para diferentes tempos de exposição: (a) 0 min; (b) 0,5 min; (c) 2 min; (d) 6,5 min; (e) 7,5 min; (f) 12 min; (g) 15 min; (h) 17 min; (i) 27 min; (j) 60 min; (k) 360 min; (l) 1740 min.	59
Figura 17 - Variação da massa total das membranas com diferentes concentrações de AT submersas em água para diferentes tempos de exposição.	61
Figura 18 - Curva TG/DTG das membranas microfibrasas para diferentes concentrações de GT e GT em grãos; (a) TG; (b) DTG.	63
Figura 19 - Curva TG/DTG das membranas microfibrasas de GT para diferentes temperaturas em banho de US; (a) TG; (b) DTG.	64
Figura 20 - Curva TG/DTG das membranas microfibrasas de GT para diferentes concentrações de AT; (a) TG; (b) DTG.	65
Figura 21 - Curvas de DSC das membranas microfibrasas obtidas de diferentes concentrações de GT; (a) 1º corrida; (b) 1º e 2º corrida (somente para a amostra GT20b). Os termogramas no modo modulado (c) reversível e (d) não reversível, são referentes a amostra GT15b e foram obtidos nas seguintes condições: $\pm 1,00^{\circ}\text{C}$ e 60s de amplitude e período de modulação, respectivamente.	67
Figura 22 - Curvas DSC das mantas microfibrasas para temperatura em banho de ultrassom com 40, 50 e 60 °C e concentração da solução de 20%.	69
Figura 23 - Curvas DSC das mantas microfibrasas GTE40C e GTE60C, condicionadas por 20 h em 45 % de UR em dessecador contendo sílica.	70
Figura 24 - Curvas DSC das amostras GTE50C, GTE3%AT, GTE10%AT e GTE20%AT. Primeira curva de aquecimento.	71
Figura 25 - Espectros de difração raio-X para as amostras GT15b, GT20b e GT25b.	72
Figura 26 – Espectros de difração raio-X para as amostras GTE40C, GTE50C E GTE60C.	73
Figura 27 – Espectroscopia de FT-IR para as amostras GTE50C, GTE20%AT e AT puro.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Volume de solução de AT utilizado em 5 mL de GT para obter as concentrações de 3, 5, 10, 15 e 20 % de AT.....	36
Tabela 2 – Parâmetros variados durante o estudo de obtenção de fibras de GT a partir da técnica FSS com agulha de 22 G e as membranas formadas para cada combinação de parâmetros.	43
Tabela 3 - Resultados da avaliação subjetiva das membranas microfibrosas de GT.	45
Tabela 4 - Diâmetro médio das microfibras produzidas e viscosidade da solução para diferentes concentrações.	51
Tabela 5 - Dimensões das membranas em diferentes tempos de exposição em água.	58
Tabela 6 - Comportamento das membranas com diferentes concentrações de AT submersas em água para o mesmo tempo de exposição.	61
Tabela 7 – Perda de massa e resíduo final das amostras de GT15b, GT20b e GT25b.	63
Tabela 8 - Perda de massa e resíduo final das amostras GTE40C, GTE50C E GTE60C.	65
Tabela 9 - Perda de massa e resíduo final das membranas de GT com 3, 5, 10, 15 e 20 % de AT.....	66
Tabela 10 - Pico e entalpia referentes ao segundo evento endotérmico das curvas de DSC.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS

AA – Ácido Acético Glacial

AT - Ácido Tânico

DFD – Distribuição de Frequência dos Diâmetros

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG - Termogravimetria Derivada

EF – Eletrofiação

FSS – Fiação por Sopros em Solução

FT-IR - Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

GT - Gelatina de Tilápia.

GT15a – membrana produzida com 15 % (m/v) de GT a partir da FSS com agulha 22G.

GT15b – membrana produzida com 15 % (m/v) de GT a partir da FSS com agulha 25G.

GT20a – membrana produzida com 20 % (m/v) de GT a partir da FSS com agulha 22G.

GT20b – membrana produzida com 20 % (m/v) de GT a partir da FSS com agulha 25G.

GT25a – membrana produzida com 25 % (m/v) de GT a partir da FSS com agulha 22G.

GT25b – membrana produzida com 25 % (m/v) de GT a partir da FSS com agulha 25G.

GTE30C - membrana produzida com 20 % (m/v) de GT e tratamento térmico em banho de US à 30 °C a partir da FSS com tensão aplicada.

GTE40C – membrana produzida com 20 % (m/v) de GT e tratamento térmico em banho de US à 40 °C a partir da FSS com tensão aplicada.

GTE45C – membrana produzida com 20 % (m/v) de GT e tratamento térmico em banho de US à 45 °C a partir da FSS com tensão aplicada.

GTE50C – membrana produzida com 20 % (m/v) de GT e tratamento térmico em banho de US à 50 °C a partir da FSS com tensão aplicada.

GTE55C – membrana produzida com 20 % (m/v) de GT e tratamento térmico em banho de US à 55 °C a partir da FSS com tensão aplicada.

GTE60C – membrana produzida com 20 % (m/v) de GT e tratamento térmico em banho de US à 60 °C a partir da FSS com tensão aplicada.

GTExC - membrana produzida com 20 % (m/v) de GT e tratamento térmico em banho de US a partir da FSS com tensão aplicada.

GTE3%AT – membrana de GT modificada quimicamente com 3 % (m/m) de AT a partir da FSS com tensão aplicada.

GTE5%AT – membrana de GT modificada quimicamente com 5 % (m/m) de AT a partir da FSS com tensão aplicada.

GTE10%AT – membrana de GT modificada quimicamente com 10 % (m/m) de AT a partir da FSS com tensão aplicada.

GTE15%AT – membrana de GT modificada quimicamente com 15 % (m/m) de AT a partir da FSS com tensão aplicada.

GTE20%AT – membrana de GT modificada quimicamente com 20 % (m/m) de AT a partir da FSS com tensão aplicada.

GTEx%AT - membrana de GT modificada quimicamente com AT a partir da FSS com tensão aplicada.

H₂O – Água deionizada

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

T - Temperatura

TG - Análise Termogravimétrica

T_g – Temperatura de transição vítrea

UR – Umidade Relativa

Sumário

1. Introdução	15
2. Objetivo Geral	18
2.1 Objetivo Específico	18
3. Revisão Bibliográfica	19
3.1 Colágeno e Gelatina	19
3.2 Gelatina de Peixe.....	20
3.3 Reticulação da gelatina	21
3.4 Nanofibras	23
3.5 Eletrofiação – EF.....	24
3.6 Fiação por Sopros em Solução - FSS	27
3.7 Parâmetros que influenciam no processo de fiação	29
3.7.1 Parâmetros de solução.....	29
3.7.2 Parâmetros de processo.....	31
3.7.3 Parâmetros de ambiente.....	33
4. Experimental	34
4.1 Materiais e métodos	34
4.1.1 Gelatina da pele de Tilápia	34
4.1.2 Ácido Acético Glacial	34
4.1.3 Ácido Tânico (AT).....	35
4.2 Preparo das soluções de GT	35
4.3 Produção das membranas microfibras.....	36
4.3.1 Produção de membranas com a técnica FSS.....	36
4.3.2 Produção de membranas com a técnica FSS com tensão elétrica aplicada.....	37
4.3.3 Análise Subjetiva	38
4.3.4 Umidade Relativa (UR)	38
4.4 Caracterização	39
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	39
4.4.2 Análise Termogravimétrica - TG	39
4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	40
4.4.4 Difração de raio-X.....	40
4.4.5 Viscosidade da Solução	40
4.4.6 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	40
4.4.7 Comportamento das membranas em água	41

5. Resultados e Discussão	42
5.1 Morfologia das membranas microfibrosas	42
5.1.1 Estudo dos parâmetros para obtenção das fibras a partir da FSS	42
5.1.2 Análise Subjetiva	45
5.1.3 Influência do calibre da agulha e concentração polimérica na produção das microfibras..	47
5.1.4 Influência da concentração de GT na morfologia das membranas.....	49
5.1.5 Estudo da morfologia das microfibras produzidas utilizando a FSS com tensão aplicada (EF)	51
5.1.6 Estudo da morfologia das membranas para diferentes temperaturas em banho de ultrassom (US)	53
5.1.7 Estudo da morfologia das membranas reticuladas com AT	55
5.2 Comportamento das membranas em água	57
5.4 Análises térmicas.....	62
5.4.1 TG/DTG	62
5.4.2 DSC	67
5.5 Raio-X	72
5.6 FT-IR.....	73
6. Conclusão	75
Referências.....	77

1. Introdução

Uma das maiores fontes de obtenção de gelatina se restringe principalmente à pele e ossos de bovinos e suínos. Cerca de 98 % de toda a produção de gelatina é oriunda dessas fontes e o baixo custo associado ao produto pode ser considerado como um dos motivos para essa preferência [1]. Entretanto, existem algumas restrições quanto ao consumo de produtos dessa origem por questões religiosas. A produção de gelatina a partir da pele de suínos não é aceitável pelo judaísmo e islamismo e a gelatina derivada de bovinos só é aceitável se for produzida de acordo com alguns requisitos dessas religiões. Além disso, o surgimento da chamada encefalopatia espongiforme bovina (popularmente conhecida como doença da “vaca louca”) durante a década de 80, gerou certa desconfiança em seu consumo, sob o risco de transmissão da doença para humanos e foi um fator determinante no aumento do interesse em procurar por fontes alternativas para produção de gelatina [1, 2].

Esforços foram realizados nos últimos anos em pesquisas, na busca por produtos que possuam as mesmas propriedades funcionais da gelatina derivada de mamíferos. Possuindo propriedades equivalentes, a gelatina derivada da pele, escamas e ossos de peixes, tornou-se candidata como alternativa na substituição da gelatina derivada de mamíferos, por não estar associada ao risco de transmissão da encefalopatia espongiforme bovina [1] e por não apresentar restrições religiosas. Vários trabalhos e patentes já foram publicados tratando sobre métodos de extração [3, 4, 5], além de pesquisas empregadas na investigação das propriedades funcionais apresentadas pela gelatina de peixe [6, 7, 8, 9], tratando-se de um material de interesse em aplicações tecnológicas em algumas áreas, bem como em áreas biomédicas [10] e na indústria de alimentos [11].

A escolha da reutilização de resíduos de peixe como material desse projeto, tem relação com a quantidade de subprodutos desse tipo produzidos no Brasil e ao redor do mundo. Em 2016, um total de 80 milhões de toneladas de peixes foram produzidos pela piscicultura no mundo, dentre os quais, a Tilápia do Nilo está entre a mais produzida em termos de volume, contando com uma produção de aproximadamente 4.199.566 t (toneladas) [12]. O Brasil consolidou-se como o 4º maior produtor mundial de Tilápia em 2018, contribuindo com aproximadamente

400.000 t do total de 6 milhões de toneladas produzidas mundialmente, representando cerca de 6,67 % da oferta global. Liderando o ranking de produção da espécie está a China, que produziu cerca de 1,86 milhão de toneladas no mesmo ano [13]. Em decorrência da sua larga produção, grande quantidade de subprodutos, bem como pele e ossos resultantes do processamento da Tilápia são descartados, causando danos ambientais e desperdício de recursos que poderiam ser reaproveitados para outros fins. Sabendo da larga produção mundial e especificamente no Brasil, torna-se interessante buscar formas de reaproveitar esses resíduos gerados, por meio do desenvolvimento de novos materiais.

Para aumentar a perspectiva de aplicações do produto, torna-se interessante a investigação do material em diferentes conformações, em que suas propriedades funcionais possam ser otimizadas. A produção de microfibras de gelatina a partir da técnica de eletrofiação (EF), tem sido bastante estudada por se mostrar promissora, principalmente na aplicação em áreas biomédicas como em engenharia de tecidos [14, 15], entrega controlada de fármacos [16] e na indústria de alimentos [17]. O interesse na produção de microfibras está relacionado principalmente às interessantes características, como elevada área superficial e flexibilidade nas funcionalidades de superfície, as quais podem atribuir diferentes funcionalidades para a gelatina, de maneira otimizar suas propriedades, como por exemplo, adesão e proliferação celular, biocompatibilidade, possibilitando assim, novas aplicações tecnológicas.

Além da EF, a fiação por sopro em solução (FSS) é uma técnica eficiente na produção de fibras e vem sendo utilizada na fabricação de fibras poliméricas com dimensões que chegam à escala nano/micrometro [18, 19]. A FSS apresenta algumas vantagens em relação a técnica EF, como a não necessidade de campo elétrico como força eletromotriz de arraste da solução. Essa função é desempenhada por meio de um gás que pode ser ar, por exemplo. Assim o espectro de solvente a ser utilizado é maior, pois a constante dielétrica do solvente torna-se uma variável sem importância. Outra vantagem a se destacar é que a taxa de produção da FSS é maior do que na técnica de EF. Portanto, o seu emprego na produção de membranas microfibras de gelatina de peixe deve ser explorado, tendo em vista a melhor eficiência na produção que a técnica proporciona e também com base na baixa quantidade de trabalhos existentes na literatura com abordagens equivalentes.

Neste contexto, o presente trabalho investigou as condições experimentais para produzir membranas microfibrosas de Gelatina de Tilápia (GT) utilizando a técnica de FSS. As membranas foram modificadas quimicamente, acrescentando ácido tânico (AT) nas soluções utilizadas. As características microestruturais das membranas microfibrosas produzidas foram caracterizadas utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A estabilidade das membranas em meio aquoso também foi estudada, verificando seu comportamento em água a sua dinâmica de absorção. As propriedades térmicas da gelatina foram investigadas através das técnicas de Análise Termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As características microestruturais foram estudadas utilizando Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e Difração de raio-X.

6. Conclusão

Membranas microfibrosas de gelatina de tilápia obtida de resíduo de tilápia (GT), foram produzidas utilizando a técnica de fiação por sopro em solução (FSS), a partir de soluções de gelatina dissolvida em ácido acético:água deionizada (80/20 v/v). Ficou evidente que um aumento na viscosidade da solução conduz a um aumento no diâmetro das microfibras, que variou de 280 ± 73 nm para a viscosidade de $\sim 0,086$ Pa.s, para 1195 ± 365 nm para a viscosidade de $\sim 1,88$ Pa.s. Além da concentração, parâmetros como o calibre da agulha e temperatura de tratamento em banho de ultrassom influenciam na morfologia das membranas e no diâmetro das microfibras. Acoplando uma diferença de potencial de 3,5 kV entre a agulha e o coletor durante a fiação por sopro, foi possível captar fibras com menor diâmetro. Submersas em água, as membranas incorporadas com ácido tânico (AT) apresentaram-se mais estáveis do que as membranas de GT pura, confirmando assim sua reticulação. Essa estabilidade se tornou mais evidente para as amostras GTE15%AT e GTE20%AT, apresentando massa remanescente de 18,2 e 40,7 %, respectivamente. As análises termogravimétricas (TG) demonstraram comportamento térmico similar para todas as membranas fibrosas de GT obtidas a partir de diferentes concentrações, mas com diferentes quantidades de água adsorvida, sendo maior para fibras com menores diâmetros. As curvas de DSC mostraram dois eventos endotérmicos, sendo o primeiro no intervalo de $50,5$ °C à $53,5$ °C e o segundo numa faixa de 100 - 130 °C. O primeiro evento é uma superposição de processos reversíveis e irreversíveis. O segundo evento é fortemente influenciado pela presença de água nas microfibras, deslocando significativamente para maior temperatura com o aumento do diâmetro das microfibras. Esse comportamento foi atribuído a maior dificuldade de difusão da água em fibras mais grossas. As análises de difração de raio-X revelaram que não houveram mudanças significativas na estrutura das microfibras de GT, mesmo após a adição de AT. As análises com FT-IR mostraram que a adição de AT resultaram em um deslocamento para menor valor do número de onda para a amida I, evidenciando a existência de reticulação causada pelo AT. Após as análises realizadas com as membranas fibrosas, verificou-se que as membranas reticuladas com AT apresentam maiores possibilidades de aplicação tecnológica, como na área

biomédica ou relacionadas, tendo em vista sua melhor manuseabilidade e maior estabilidade em meios aquosos.

Referências

- 1 KARIM, A. A.; BHAT, Rajeiv. Gelatin alternatives for the food industry: recent developments, challenges and prospects. **Trends in food science & technology**, v. 19, n. 12, p. 644-656, 2008.
- 2 MORRISON, N. A. et al. Gelatin alternatives for the food industry. In: **Physical chemistry and industrial application of gellan gum**. Springer, Berlin, Heidelberg, 1999. p. 127-131.
- 3 GROSSMAN, Shlomo; BERGMAN, Margalit. **Process for the production of gelatin from fish skins**. U.S. Patent n. 5,093,474, 3 mar. 1992.
- 4 GÓMEZ-GUILLÉN, M^a C. et al. Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: a comparative study. **Food Hydrocolloids**, v. 16, n. 1, p. 25-34, 2002.
- 5 GUDMUNDSSON, Magnus; HAFSTEINSSON, Hannes. Gelatin from cod skins as affected by chemical treatments. **Journal of Food Science**, v. 62, n. 1, p. 37-39, 1997.
- 6 NORZIAH, M. H. et al. Characterization of fish gelatin from surimi processing wastes: Thermal analysis and effect of transglutaminase on gel properties. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1610-1616, 2009.
- 7 JONGJAREONRAK, Akkasit et al. Characterization of edible films from skin gelatin of brownstripe red snapper and bigeye snapper. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 4, p. 492-501, 2006.
- 8 GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. et al. Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. **Trends in Food Science & Technology**, v. 20, n. 1, p. 3-16, 2009.
- 9 MUYONGA, J. H.; COLE, C. G. B.; DUODU, K. G. Extraction and physico-chemical characterisation of Nile perch (*Lates niloticus*) skin and bone gelatin. **Food hydrocolloids**, v. 18, n. 4, p. 581-592, 2004.
- 10 KWAK, Hyo Won; KIM, Jung Eun; LEE, Ki Hoon. Green fabrication of antibacterial gelatin fiber for biomedical application. **Reactive and Functional Polymers**, v. 136, p. 86-94, 2019.
- 11 ALP-ERBAY, Esen; YEŞİLSU, Ahmet Faruk; TÜRE, Mustafa. Fish gelatin antimicrobial electrospun nanofibers for active food-packaging applications. In: **Journal of Nano Research**. Trans Tech Publications, 2019. p. 80-97.

-
- 12 FAO. FAN – FAO Aquaculture Newsletter. 2018. <<http://www.fao.org/3/I9200EN/i9200en.pdf>>. Acesso em: 27 de maio de 2019.
 - 13 ANUÁRIO PeixeBR da Piscicultura 2019. Brazilian fish farming production grows 4.5% and reaches 722.560 tons. 2019. <<https://www.peixebr.com.br/Anuario2019/AnuarioPeixeBR2019.pdf?>>. Acesso em: 27 de maio de 2019.
 - 14 LI, Mengyan et al. Electrospinning polyaniline-contained gelatin nanofibers for tissue engineering applications. **Biomaterials**, v. 27, n. 13, p. 2705-2715, 2006.
 - 15 ZHANG, Yanzhong et al. Electrospinning of gelatin fibers and gelatin/PCL composite fibrous scaffolds. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials**, v. 72, n. 1, p. 156-165, 2005.
 - 16 YANG, Dongzhi; LI, Yanning; NIE, Jun. Preparation of gelatin/PVA nanofibers and their potential application in controlled release of drugs. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 3, p. 538-543, 2007.
 - 17 LIU, Fei et al. Solution Blow Spinning of Food-Grade Gelatin Nanofibers. **Journal of food science**, v. 82, n. 6, p. 1402-1411, 2017.
 - 18 MEDEIROS, Eliton S. et al. Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. **Journal of applied polymer science**, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.
 - 19 SILVA, Cícero Rafael Cena da. Obtenção e caracterização de fibras poliméricas e cerâmicas pela técnica de “blow-spinning”. 2013.
 - 20 MENEZES, Maria do Livramento Linhares Rodrigues et al. Effect of tannic acid as crosslinking agent on fish skin gelatin-silver nanocomposite film. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 19, p. 7-15, 2019.
 - 21 LAI, Jui-Yang et al. Effect of charge and molecular weight on the functionality of gelatin carriers for corneal endothelial cell therapy. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 6, p. 1836-1844, 2006.
 - 22 SHOULDERS, Matthew D.; RAINES, Ronald T. Collagen structure and stability. **Annual review of biochemistry**, v. 78, p. 929-958, 2009.
 - 23 FINLEY, John W. et al. **Principles of Food Chemistry**. Springer, 2018.

-
- 24 VANDERVOORT, J.; LUDWIG, A. Preparation and evaluation of drug-loaded gelatin nanoparticles for topical ophthalmic use. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 57, n. 2, p. 251-261, 2004.
- 25 GELITA. **Improving Quality of Life**, 2019. Interface Properties. Disponível em: <<https://bit.ly/2yGHfJT>>. Acesso em: 17 de julho de 2019.
- 26 ELZOGHBY, Ahmed O. Gelatin-based nanoparticles as drug and gene delivery systems: reviewing three decades of research. **Journal of Controlled Release**, v. 172, n. 3, p. 1075-1091, 2013.
- 27 ETXABIDE, A. et al. Development of active gelatin films by means of valorisation of food processing waste: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 192-198, 2017.
- 28 AN, Kejing et al. Preparation of fish gelatin and fish gelatin/poly (L-lactide) nanofibers by electrospinning. **International journal of biological macromolecules**, v. 47, n. 3, p. 380-388, 2010.
- 29 ANVARI, Mohammad; CHUNG, Donghwa. Dynamic rheological and structural characterization of fish gelatin–gum Arabic coacervate gels cross-linked by tannic acid. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 516-524, 2016.
- 30 BAHMANZADEH, Safiyeh; RUZGAS, Tautgirdas; SOTRES, Javier. Proteolytic degradation of gelatin-tannic acid multilayers. **Journal of colloid and interface science**, v. 526, p. 244-252, 2018.
- 31 ESTEGHLAL, Sara et al. Gelatin-hydroxypropyl methylcellulose water-in-water emulsions as a new bio-based packaging material. **International journal of biological macromolecules**, v. 86, p. 242-249, 2016.
- 32 HANANI, ZA Nur; ROOS, Y. H.; KERRY, J. P. Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products. **International journal of biological macromolecules**, v. 71, p. 94-102, 2014.
- 33 FENG, Qian et al. Mechanically resilient, injectable, and bioadhesive supramolecular gelatin hydrogels crosslinked by weak host-guest interactions assist cell infiltration and in situ tissue regeneration. **Biomaterials**, v. 101, p. 217-228, 2016.
- 34 SAHOO, Nityananda et al. Recent advancement of gelatin nanoparticles in drug and vaccine delivery. **International journal of biological macromolecules**, v. 81, p. 317-331, 2015.

-
- 35 SHALUMON, K. T. et al. Fabrication of poly (l-lactic acid)/gelatin composite tubular scaffolds for vascular tissue engineering. **International journal of biological macromolecules**, v. 72, p. 1048-1055, 2015.
- 36 PENG, Xianghong et al. Electrochemical fabrication of functional gelatin-based bioelectronic interface. **Biomacromolecules**, v. 17, n. 2, p. 558-563, 2016.
- 37 BADII, Farah; HOWELL, Nazlin K. Fish gelatin: structure, gelling properties and interaction with egg albumen proteins. **Food hydrocolloids**, v. 20, n. 5, p. 630-640, 2006.
- 38 HAUG, Ingvild J.; DRAGET, Kurt I.; SMIDSRØD, Olav. Physical and rheological properties of fish gelatin compared to mammalian gelatin. **Food hydrocolloids**, v. 18, n. 2, p. 203-213, 2004.
- 39 BUWALDA, Sytze J. et al. Hydrogels in a historical perspective: From simple networks to smart materials. **Journal of controlled release**, v. 190, p. 254-273, 2014.
- 40 MAITRA, Jaya; SHUKLA, Vivek Kumar. Cross-linking in hydrogels-a review. **Am. J. Polym. Sci**, v. 4, n. 2, p. 25-31, 2014.
- 41 DIGENIS, George A.; GOLD, Thomas B.; SHAH, Vinod P. Cross-Linking of Gelatin Capsules and Its Relevance to Their in Vitro-in Vivo Performance. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 83, n. 7, p. 915-921, 1994.
- 42 KAMARI, Azlan et al. Chitosan, gelatin and methylcellulose films incorporated with tannic acid for food packaging. **International journal of biological macromolecules**, v. 120, p. 1119-1126, 2018.
- 43 VIGNAULT, Adeline et al. Chemical characterization, antioxidant properties and oxygen consumption rate of 36 commercial oenological tannins in a model wine solution. **Food chemistry**, v. 268, p. 210-219, 2018.
- 44 PEÑA, Cristina et al. Enhancing water repellence and mechanical properties of gelatin films by tannin addition. **Bioresource technology**, v. 101, n. 17, p. 6836-6842, 2010.
- 45 TAYLOR, Janet et al. Preferential binding of sorghum tannins with γ -kafirin and the influence of tannin binding on kafirin digestibility and biodegradation. **Journal of Cereal Science**, v. 46, n. 1, p. 22-31, 2007.

-
- 46 ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. Polyphenols: properties, occurrence, content in food, potential effects. **Environmental Science and Engineering: Toxicology**, v. 6, p. 232-61, 2017.
- 47 HUANG, Zheng-Ming et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites science and technology**, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.
- 48 KIM, Minju et al. Efficient visible light-induced H₂ production by Au@ CdS/TiO₂ nanofibers: Synergistic effect of core-shell structured Au@ CdS and densely packed TiO₂ nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166, p. 423-431, 2015.
- 49 PEREZ, Roman A.; KIM, Hae-Won. Core-shell designed scaffolds for drug delivery and tissue engineering. **Acta biomaterialia**, v. 21, p. 2-19, 2015.
- 50 LI, Jiao-Jiao et al. Fast dissolving drug delivery membrane based on the ultra-thin shell of electrospun core-shell nanofibers. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 122, p. 195-204, 2018.
- 51 BAE, Sooneon et al. Heparin-Eluting Electrospun Nanofiber Yarns for Antithrombotic Vascular Sutures. **ACS applied materials & interfaces**, v. 10, n. 10, p. 8426-8435, 2018.
- 52 BAUTISTA-QUIJANO, José Roberto et al. Strain sensing, electrical and mechanical properties of polycarbonate/multiwall carbon nanotube monofilament fibers fabricated by melt spinning. **Polymer**, v. 82, p. 181-189, 2016.
- 53 PARK, Jong-Chul. **Multi-layered nanofiber medium using electro-blowing, melt-blowing or electrospinning, and method for manufacturing same**. U.S. Patent Application n. 14/909,395, 7 jul. 2016.
- 54 AHMED, Farah Ejaz; LALIA, Boor Singh; HASHAIKEH, Raed. A review on electrospinning for membrane fabrication: challenges and applications. **Desalination**, v. 356, p. 15-30, 2015.
- 55 BAJI, Avinash et al. Electrospinning of polymer nanofibers: effects on oriented morphology, structures and tensile properties. **Composites science and technology**, v. 70, n. 5, p. 703-718, 2010.
- 56 OLIVEIRA, Juliano E. et al. Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: a comparative study. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2013, 2013.

-
- 57 FORMHALS, A. US patent 1975504. 1934.
- 58 FORMHALS A. US patent 2,160,962, 1939.
- 59 FORMHALS A. US patent, 2,187,306, 1940.
- 60 FORMHALS A. US patent, 2,323,025, 1943.
- 61 FORMHALS A. US patent, 2,349,950, 1944.
- 62 LI, Dan; XIA, Younan. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?. **Advanced materials**, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.
- 63 RENEKER, Darrell H.; CHUN, Iksoo. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 7, n. 3, p. 216, 1996.
- 64 KESSICK, Royal; FENN, John; TEPPER, Gary. The use of AC potentials in electrospraying and electrospinning processes. **Polymer**, v. 45, n. 9, p. 2981-2984, 2004.
- 65 ALVES, Annelise Kopp. Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por electrospinning: caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica. 2008.
- 66 BHARDWAJ, Nandana; KUNDU, Subhas C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 3, p. 325-347, 2010.
- 67 DOSHI, Jayesh; RENEKER, Darrell H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of electrostatics**, v. 35, n. 2-3, p. 151-160, 1995.
- 68 ANGAMMANA, Chitral J.; JAYARAM, Shesha H. A theoretical understanding of the physical mechanisms of electrospinning. In: **Proc. ESA Annual Meeting on Electrostatics**. 2011. p. 14-16.
- 69 COLBY, Ralph H. et al. Effects of concentration and thermodynamic interaction on the viscoelastic properties of polymer solutions. **Macromolecules**, v. 24, n. 13, p. 3873-3882, 1991.
- 70 MCKEE, Matthew G. et al. Correlations of solution rheology with electrospun fiber formation of linear and branched polyesters. **Macromolecules**, v. 37, n. 5, p. 1760-1767, 2004.
- 71 OLIVEIRA, Juliano E. et al. Nano and submicrometric fibers of poly (D, L-lactide) obtained by solution blow spinning: Process and solution variables. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 5, p. 3396-3405, 2011.
- 72 INSTRUMENTAÇÃO, Embrapa. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte I: fundamentação teórica. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 170-177, 2012.

-
- 73 FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. **Polymer**, v. 40, n. 16, p. 4585-4592, 1999.
- 74 CHUANGCHOTE, Surawut; SAGAWA, Takashi; YOSHIKAWA, Susumu. Electrospinning of poly (vinyl pyrrolidone): Effects of solvents on electrospinnability for the fabrication of poly (p-phenylene vinylene) and TiO₂ nanofibers. **Journal of applied polymer science**, v. 114, n. 5, p. 2777-2791, 2009.
- 75 WANNATONG, Ladawan; SIRIVAT, Anuvat; SUPAPHOL, Pitt. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p. 1851-1859, 2004.
- 76 UYAR, Tamer; BESENBACHER, Flemming. Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity. **Polymer**, v. 49, n. 24, p. 5336-5343, 2008.
- 77 CUI, Wenguo et al. Investigation on process parameters of electrospinning system through orthogonal experimental design. **Journal of applied polymer science**, v. 103, n. 5, p. 3105-3112, 2007.
- 78 SANTOS, Talita M. et al. Fish gelatin films as affected by cellulose whiskers and sonication. **Food Hydrocolloids**, v. 41, p. 113-118, 2014.
- 79 ROTTA, M. et al. YBCO ceramic nanofibers obtained by the new technique of solution blow spinning. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 16230-16234, 2016.
- 80 GONTARD, N. **Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten**. Montpellier, 1991. Tese (Doutor em "Biochimie, biologie cellulaire et moléculaire – Science des Aliments"). Université Montpellier II. *
- 81 GONTARD, Nathalie. Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten. 1991.
- 82 WHITE, Frank M. **Mecânica dos fluidos**. McGraw Hill Brasil, 1962.
- 83 YAN, Mingyan et al. Physicochemical properties of gelatin gels from walleye pollock (*Theragra chalcogramma*) skin cross-linked by gallic acid and rutin. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 5, p. 907-914, 2011.
- 84 AEWSIRI, Tanong et al. Antioxidative activity and emulsifying properties of cuttlefish skin gelatin modified by oxidised phenolic compounds. **Food Chemistry**, v. 117, n. 1, p. 160-168, 2009.

-
- 85 KOSARAJU, Shantha Lakshmi; PUVANENTHIRAN, Amirtha; LILLFORD, Peter. Naturally crosslinked gelatin gels with modified material properties. **Food Research International**, v. 43, n. 10, p. 2385-2389, 2010.
- 86 AEWSIRI, Tanong et al. Antioxidative activity and emulsifying properties of cuttlefish skin gelatin–tannic acid complex as influenced by types of interaction. **Innovative food science & emerging technologies**, v. 11, n. 4, p. 712-720, 2010.
- 87 KAEWDANG, Onouma; BENJAKUL, Soottawat. Effect of ethanolic extract of coconut husk on gel properties of gelatin from swim bladder of yellowfin tuna. **LWT-Food Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 955-961, 2015.
- 88 CANEVAROLO JR, Sebastião V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora, São Paulo**, p. 110-115, 2002.
- 89 CORREIA, Daniela M. et al. Thermal and hydrolytic degradation of electrospun fish gelatin membranes. **Polymer Testing**, v. 32, n. 5, p. 995-1000, 2013.
- 90 MARTINS, Maria Emanuella O. et al. Thermal and Chemical Properties of Gelatin from Tilapia (*Oreochromis niloticus*) Scale. **Journal of Aquatic Food Product Technology**, v. 27, n. 10, p. 1120-1133, 2018.
- 91 SADEGHI, Mohammad; HEIDARI, Behrouz. Crosslinked graft copolymer of methacrylic acid and gelatin as a novel hydrogel with pH-responsiveness properties. **Materials**, v. 4, n. 3, p. 543-552, 2011.
- 92 KOZLOV, P. V.; BURDYGINA, G. I. The structure and properties of solid gelatin and the principles of their modification. **Polymer**, v. 24, n. 6, p. 651-666, 1983.
- 93 BARRETO, P. L. M.; PIRES, A. T. N.; SOLDI, V. Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, n. 1, p. 147-152, 2003.
- 94 AHMAD, Mehraj et al. Optical and thermo-mechanical properties of composite films based on fish gelatin/rice flour fabricated by casting technique. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p. 115-127, 2015.
- 95 XIA, Zhiyu et al. Unraveling the mechanism of thermal and thermo-oxidative degradation of tannic acid. **Thermochimica acta**, v. 605, p. 77-85, 2015.
- 96 PANTOJA-CASTRO, Mayra A.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, Horacio. Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis of tannins and tannic acid. **Revista latinoamericana de química**, v. 39, n. 3, p. 107-112, 2011.

-
- 97 MARTUCCI, J.; VÁZQUEZ, A.; RUSECKAITE, R. Nanocomposites based on gelatin and montmorillonite: Morphological and thermal studies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, n. 1, p. 117-122, 2007.
- 98 CHIOU, Bor-Sen et al. Cold water fish gelatin films: Effects of cross-linking on thermal, mechanical, barrier, and biodegradation properties. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 11, p. 3748-3753, 2008.
- 99 DAI, Chi-An; CHEN, Yi-Fan; LIU, Ming-Wei. Thermal properties measurements of renatured gelatin using conventional and temperature modulated differential scanning calorimetry. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 4, p. 1795-1801, 2006.
- 100 YAKIMETS, Iryna et al. Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state. **Polymer**, v. 46, n. 26, p. 12577-12585, 2005.
- 101 FAKIROV, S. et al. Mechanical properties and transition temperatures of crosslinked-oriented gelatin. **Colloid and Polymer Science**, v. 275, n. 4, p. 307-314, 1997.
- 102 PATIL, R. D. et al. Crystallization of water in some crosslinked gelatins. **European Polymer Journal**, v. 36, n. 5, p. 1055-1061, 2000.
- 103 RIVERO, S.; GARCÍA, M. A.; PINOTTI, A. Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 11, n. 2, p. 369-375, 2010.
- 104 KARIM, A. A.; BHAT, Rajeev. Gelatin alternatives for the food industry: recent developments, challenges and prospects. **Trends in food science & technology**, v. 19, n. 12, p. 644-656, 2008
- 105 BIGI, A.; PANZAVOLTA, S.; RUBINI, K. Relationship between triple-helix content and mechanical properties of gelatin films. **Biomaterials**, v. 25, n. 25, p. 5675-5680, 2004.
- 106 TANIOKA, Akikiko; MIYASAKA, Keizo; ISHIKAWA, Kinzo. Reconstitution of collagen-fold structure with stretching of gelatin film. **Biopolymers: Original Research on Biomolecules**, v. 15, n. 8, p. 1505-1511, 1976.
- 107 DÍAZ-CALDERÓN, P. et al. Influence of extraction variables on the structure and physical properties of salmon gelatin. **Food hydrocolloids**, v. 71, p. 118-128, 2017.
- 108 COSTA, Eunice et al. Tannic acid mediated suppression of PNIPAAm microgels thermoresponsive behavior. **Macromolecules**, v. 44, n. 3, p. 612-621, 2011.

-
- 109 MENEZES, Maria do Livramento Linhares Rodrigues et al. Effect of tannic acid as crosslinking agent on fish skin gelatin-silver nanocomposite film. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 19, p. 7-15, 2019.
- 110 WU, Shao-Jung et al. Effect of tannic acid–fish scale gelatin hydrolysate hybrid nanoparticles on intestinal barrier function and α -amylase activity. **Food & function**, v. 6, n. 7, p. 2283-2292, 2015.
- 111 ÇAKAR, Soner; ÖZACAR, Mahmut. Fe–tannic acid complex dye as photo sensitizer for different morphological ZnO based DSSCs. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 163, p. 79-88, 2016.
- 112 MENEZES, Maria do Livramento Linhares Rodrigues et al. Effect of tannic acid as crosslinking agent on fish skin gelatin-silver nanocomposite film. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 19, p. 7-15, 2019.
- 113 CEBI, Nur et al. An evaluation of Fourier transforms infrared spectroscopy method for the classification and discrimination of bovine, porcine and fish gelatins. **Food Chemistry**, v. 190, p. 1109-1115, 2016.
- 114 MAHMOOD, Kaiser et al. Study of electrospun fish gelatin nanofilms from benign organic acids as solvents. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 19, p. 66-75, 2019.