

Gelatina extraída de escamas da tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) produzidas no município de Pato Branco: caracterizações e comparações com amostras comerciais.

RESUMO

Este trabalho apresenta resultados a respeito da caracterização da gelatina extraída de escamas de tilápias produzidas no município de Pato Branco. O material obtido foi caracterizado por diferentes técnicas e os resultados foram comparados com amostras comerciais de gelatina sem cor, sabor e livres de glúten. A amostra extraída foi caracterizada como colágeno hidrolisado por apresentar um perfil das principais bandas de vibração na técnica de IVTF semelhantes ao das amostras comerciais, porém, apresentou diferenças em relação às propriedades estruturais (DRX), morfológicas (MEV) e colorimétricas, devido, possivelmente, ao diferente processo, fontes de extração e ao controle de qualidade empregado na produção das amostras comerciais. A obtenção da gelatina a partir de resíduos da indústria da pesca como escamas proposta neste trabalho, preconiza aplicações na síntese de materiais poliméricos com propriedades de interesse tecnológico, visando a substituição de materiais obtidos a partir de fontes não renováveis.

PALAVRAS-CHAVE: Gelatina. Colágeno hidrolisado. Escamas de tilápia.

Kauani Caldato

kauani96caldato@gmail.com
orcid.org/0000-0002-2780-0759
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Filipe Kalil da Silva Naves

lipe-kalil@hotmail.com
orcid.org/0000-0003-4570-9139
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Leandro Zatta

leandrozatta@utfpr.edu.br
orcid.org/0000-0002-0876-3497
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil.

INTRODUÇÃO

O colágeno e a gelatina são duas formas diferentes de uma mesma macromolécula (GHALY et al., 2013). A gelatina consiste de uma mistura de proteínas compostas por aminoácidos de cadeias longas conectadas por ligações peptídicas, obtidas a partir da hidrólise parcial do colágeno (NURUL e SARBON, 2015; AL-SAIDI et al., 2012; PIASEK e URBANSKI, 1962), porém, ao contrário do colágeno, a gelatina é solúvel em água (HUANG et al., 2016).

A gelatina é amplamente empregada nas indústrias de alimentos, cosméticos, embalagens e farmacêutica (HUANG et al., 2016), além de ser uma importante fonte precursora de materiais alternativos aos obtidos com matérias-primas sintéticas (PRESTES et al., 2013; DA SILVA e PENNA, 2012). A gelatina tem sido objeto de estudo e projetos de pesquisa em relação à sua aplicação na área de compósitos, biocompósitos e na síntese de polímeros e materiais biodegradáveis (IMANIEH e AGHAHOSSEINI, 2013; MERINA et al., 2017), se destacando por apresentar propriedades como não toxicidade, não irritante e boa compatibilidade com corpos vivos (XIAO et al., 2002).

Cerca de 95% da gelatina comercial é extraída de mamíferos (SOCKALINGAM e ABDULLAH, 2015), a partir da pele e ossos de bois e porcos (AL-SAIDI et al., 2012; HUANG et al., 2016). Essas fontes de extração encontram problemas relacionados a questões religiosas, sociais e doenças, como a vaca louca ou Bovine spongiform encephalopathy (HUANG et al., 2016; MERINA et al., 2017; GHALY et al., 2013). Esses problemas juntamente com a demanda global por colágeno e seus derivados têm motivado o desenvolvimento de processos de extração a partir de fontes alternativas não mamíferas (DA SILVA e PENNA, 2012).

Resíduos da piscicultura têm se mostrado como uma fonte alternativa e promissora de colágeno e derivados. A gelatina extraída de resíduos de peixes, como peles, ossos e escamas (HUANG et al., 2016) tem recebido atenção nos últimos anos principalmente por apresentar características semelhantes à gelatina extraída de porco (AL-SAIDI et al., 2012; GELATIN HANDBOOK, 2012). A gelatina obtida a partir das escamas de peixe é pouco estudada (SOCKALINGAM e

ABDULLAH, 2015), porém, é conhecido que a mesma é usada como um aditivo nos campos de alimentos, drogas e cosméticos (SANKAR et al., 2008).

As escamas de peixes são biocompósitos compostos por duas fases, uma orgânica, contendo alto teor de proteínas como colágeno (geralmente do tipo I) (HUANG et al., 2016), queratina e mucina, sendo que diferentes espécies de peixe contêm diferentes teores das mesmas (SOCKALINGAM e ABDULLAH, 2015). A outra fase, de natureza inorgânica, é composta por hidroxiapatita e teores de carbonato de cálcio (MARTINS et al., 2015; SOCKALINGAM e ABDULLAH, 2015).

Os resíduos gerados a partir da produção e processamento de peixes é um problema crescente, além de apresentar impactos ambientais (MERINA et al., 2017; SOCKALINGAM e ABDULLAH, 2015). São gerados de 20 a 80% de resíduos, dependendo do nível de processamento e tipo de peixe (BHAGWAT e DANDGE, 2016; SOCKALINGAM e ABDULLAH, 2015; PICKLER et al., 2017), sendo que as escamas correspondem de 2 a 4% do resíduo seco (GHALY et al., 2013). Na atividade pesqueira, as escamas de peixe geralmente são descartadas no lixo (SANTOS et al., 2008) ou jogadas no mar, quando do processamento de peixes marinhos (GHALY et al., 2013).

A tilápia é uma das espécies de peixe de água doce mais produzidas mundialmente e se destaca devido sua durabilidade, crescimento rápido e resistência às doenças (MOHAMMAD et al., 2014; PICKLER et al., 2017). No Brasil é uma das espécies exóticas com elevado potencial de produção (CHAGURI, 2010).

A tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) é uma das espécies mais produzidas mundialmente por apresentar o maior potencial de cultivo (SOUZA et al., 1999). Em termos de resíduos da produção de carne, 1% da massa se deve às escamas, as quais são geralmente descartadas em efluentes ou encaminhadas para a fabricação de ração animal (CHAGURI, 2010; PICKLER et al., 2017).

O Brasil é o quarto maior produtor de tilápia do mundo, sendo que 51,7% da piscicultura brasileira se deve à produção deste peixe. Na região sul, é um dos peixes mais produzidos (PICKLER et al., 2017) e o estado do Paraná se destaca por ser o seu maior produtor, com 94% da produção total destinada a este peixe (MEDEIROS, 2018).

Este trabalho teve como objetivo extrair e caracterizar por diferentes técnicas a gelatina obtida a partir das escamas de tilápia (*Oreochromis niloticus*) produzidas no município de Pato Branco, localizado na região sudoeste do estado do Paraná. Os resultados foram comparados com amostras de gelatina comerciais adquiridas em supermercados e com uma amostra usada como suplemento nutricional, com o fim de encontrar semelhanças nas propriedades estruturais, eletrônicas, morfológicas e colorimétricas avaliadas.

MATERIAL E MÉTODOS

EXTRAÇÃO DA GELATINA

Pré-tratamento das escamas

As escamas de tilápia (*Oreochromis niloticus*) foram fornecidas por um produtor do município de Pato Branco, localizado no sudoeste do estado do Paraná, Brasil, no ano de 2018. Assim que extraídas, as escamas foram processadas em laboratório, onde foram lavadas em água corrente para remover o excesso de resíduos, peneiradas e congeladas em freezer até o processo de extração da gelatina.

Processo de extração da gelatina

O processo de extração da gelatina foi adaptado de um procedimento reportado na literatura (MARTINS et al., 2015).

Após descongeladas, as escamas foram secas em estufa a 40 °C durante 40 h, em seguida, para o processo de desmineralização, uma massa de 100 g foi separada e misturada a uma solução de concentração 10% (m/v) de cloreto de sódio (NaCl, Reatec, 99%), na proporção 1:10 (m/v) durante 24 h à temperatura ambiente. Em seguida, as escamas foram lavadas com água destilada, peneiradas e misturadas, na proporção 1:10 (m/v), a uma solução de ácido clorídrico (HCl, Reatec, 37%) de concentração 0,4 mol L⁻¹ durante 24 h. O material resultante foi lavado com água destilada, seco em estufa a 40 °C durante 24 h e trituradas em um liquidificador.

Para os processos de hidrólise ácida e alcalina, as escamas desmineralizadas e secas foram misturadas a uma solução de ácido acético (CH_3COOH , Reatec, 99,7%) de concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na proporção 1:10 (m/v) durante 1 h à temperatura ambiente. Em seguida, o material resultante foi misturado à solução de hidróxido de sódio (NaOH , Reatec, 99%) de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na proporção de 1:3 (m/v) durante 1 h, seguido de tratamento com solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Reatec, 98%) na proporção de 1:3 (m/v) durante 1 h. Para cada etapa de troca de solução, o material sólido foi filtrado e lavado com água destilada.

A extração do colágeno hidrolisado a partir das escamas desmineralizadas e hidrolisadas se deu pela imersão do material em água destilada, na proporção de 1:4 (m/v) durante 2 h sob agitação e aquecimento a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. O resíduo sólido (escamas) foi separado e descartado, e a solução obtida (colágeno hidrolisado) foi armazenada em geladeira até ser submetida ao processo de liofilização.

A solução de colágeno hidrolisado (gelatina) foi transferida para um recipiente de poliestireno, congelada em freezer durante 24 h e liofilizada em um equipamento marca LIOTOP, modelo L108. O processo ocorreu durante 76 h, temperatura de $-53 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de $54 \text{ } \mu\text{Hg}$. A gelatina obtida, nomeada como “E1”, foi armazenada em dessecador contendo sílica gel.

Determinação do rendimento de extração

O rendimento da extração foi calculado pelo método reportado na literatura (MARTINS et al., 2015). O procedimento consistiu em calcular pela Equação 1 a percentagem de gelatina obtida após o processo de extração em relação à massa inicial de escamas secas.

$$R(\%) = \frac{m_{gelatina}}{m_{escamas}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

$R(\%)$ é o rendimento da extração; $m_{gelatina}$ é a massa de gelatina obtida ao final do processo de extração e $m_{escamas}$ é a massa de escamas secas no início do processo.

O rendimento da extração foi determinado em triplicata.

GELATINAS COMERCIAIS

Foram analisadas quatro amostras de gelatinas em pó, sem sabor, incolores e livres de glúten, adquiridas em supermercados, sendo, A1 (APTI, lote LC 087), A2 (Dr. Oetker, lote GE 29817933), A3 (Fleischmann, lote 130616) e A4 (Royal, lote GE 12217943) e uma amostra de colágeno hidrolisado livre de glúten utilizado como suplemento alimentar em cápsula, A5 (Max Titanium, lote 0229860001). As fontes de obtenção das gelatinas dessas amostras não são fornecidas pelos produtores nos rótulos das embalagens. Todas as amostras foram armazenadas em dessecador contendo sílica gel antes das análises.

CARACTERIZAÇÕES

Análise por difratometria de raios X método pó (DRX)

As análises DRX, foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo MiniFlex 600, operando com fonte de radiação de cobre (CuK_α de 1,5418 Å) a 40 kV e corrente de 15 mA. As análises foram realizadas com velocidade de varredura de $4,0^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ na faixa de 5° a 40° (2θ). As amostras foram depositadas em porta amostras de vidro.

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (IVTF)

Análises de IVTF foram realizadas em equipamento Perkim-Elmer, modelo Frontier, pelo método de reflectância total atenuada (ATR) em cristal de diamante. As leituras foram realizadas na faixa de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} e acúmulo de 32 varreduras.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV das amostras foram realizadas em equipamento Hitachi modelo TM3000, a 15kV e fonte de filamento de tungstênio. As amostras foram depositadas em fita de carbono sem procedimentos de recobrimento.

Análise Termogravimétrica (TG)

As análises de TG foram realizadas em um equipamento T.A Instruments, modelo SDT Q-600, as amostras foram dispostas em cadinhos de alumina. As análises foram realizadas na faixa de temperatura de 35 a 800 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e sob atmosfera de ar sintético com fluxo constante de 50 mL.min⁻¹.

Espectrometria de refletância difusa (UV-Vis)

Os espectros de refletância difusa foram obtidos com um espectrômetro Avantes, modelo AVASPEC-ULS3648-2-USB2 com lâmpada de tungstênio-halogênio e sonda de fibra óptica.

Colorimetria

A análise colorimétrica dos materiais foi realizada em um colorímetro portátil Konica Minolta (CR 400), equipado com câmara escura para evitar possíveis interferências nas leituras e o sistema CIELAB foi adotado para interpretações e posteriores discussões (MINOLTA, 2014).

Determinação do pH

A massa de 0,4 g das gelatinas foi dissolvida em 10 mL de água destilada e o pH foi determinado com um pHmetro marca Kasvi, modelo K39-0014PA (MALONE e MALONE, 1933).

Determinação de proteínas totais

Foi realizada a determinação de proteínas totais na amostra E1 pela metodologia do Laboratório Nacional de Referência Animal (LANARA, 1981). Para as amostras comerciais essa análise não foi realizada, sendo que foram utilizados os valores fornecidos pelos produtores para esse parâmetro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de extração da gelatina das escamas da tilápia (amostra E1) empregado neste trabalho conduziu a um rendimento de $11,69 \pm 1,31\%$. O valor está de acordo com relatos da literatura empregando procedimentos de extração semelhantes (MARTINS et al., 2015; SOCKALINGAM E ABDULLAH, 2015).

A Tabela 1 mostra os valores de pH das amostras.

Tabela 1 – Valores de pH das amostras.

Amostra	pH
A1	5,5
A2	5,2
A3	5,2
A4	5,4
A5	5,8
E1	4,6

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

É reportado na literatura que o pH de soluções de gelatina se encontra na faixa de 4,60 a 4,70 (MALONE e MALONE, 1933), a qual pode variar dependendo da aplicação (GELATIN HANDBOOK, 2012). As amostras comerciais A1-A4 apresentaram valores próximos entre si, enquanto que a amostra A5 apresentou o maior valor, sendo que essa amostra consiste em cápsulas de gelatina, o valor reportado para este tipo de aplicação se encontra entre 4,5 e 6,5 (GELATIN HANDBOOK, 2012), isso justifica o seu valor superior às demais, as quais são aplicadas como alimento. O valor de 4,6 para a amostra extraída das escamas de tilápia se destaca por estar próximo aos valores citados na literatura MALONE e MALONE, 1993; GELATIN HANDBOOK, 2012).

A Tabela 2 mostra os teores de proteínas nas amostras, sendo que para as amostras A1-A5 não foram realizadas determinações experimentais e utilizou-se os valores fornecidos nas embalagens, enquanto que para a amostra E1 foi empregado o método proposto pelo Laboratório Nacional de Referência Animal – LANARA (LANARA, 1981).

A amostra E1 apresenta o menor teor de proteínas em comparação às demais amostras, devido, possivelmente, à fonte de extração além de que as amostras industrializadas possuem um rigoroso controle para esta propriedade.

A Figura 1 mostra os difratogramas de DRX das amostras comerciais (A1-A5) e da gelatina extraída das escamas de tilápia (E1).

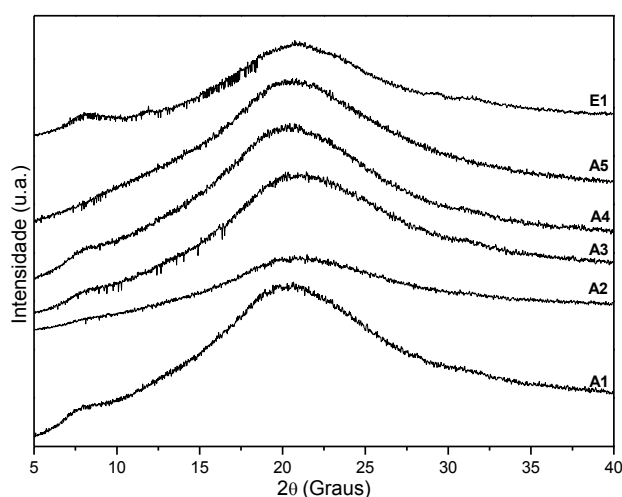
Tabela 2 – Teores de proteínas totais nas amostras.

Amostra	Proteínas (%)
A1	83,33
A2	80,00
A3	83,33
A4	83,33
A5	86,50
E1	40,05

*Para a amostra A5 o produtor indica o teor de 1,8 g para uma porção de 4 cápsulas, não fornecendo a massa das mesmas. A massa foi medida em triplicata e o teor de proteínas foi calculado.

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Figura 1 – Difratogramas de DRX das amostras de gelatinas comerciais (A1-A5) e da gelatina extraída das escamas de tilápia (E1).

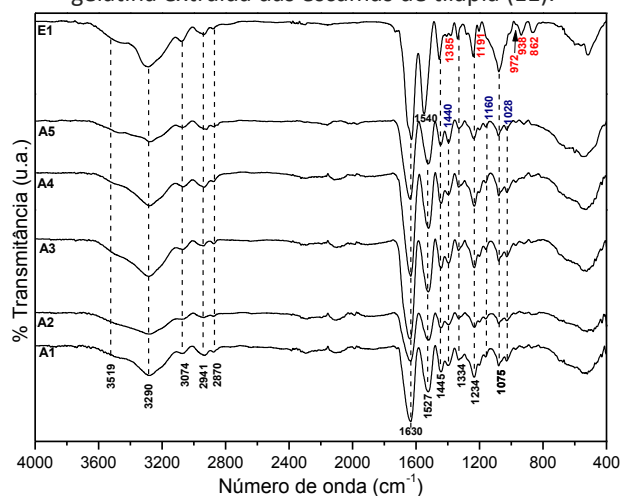


Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Observa-se, nos difratogramas de DRX, que todas as amostras apresentam um pico largo na região de 10 à 30° (2θ) e as amostras A1, A3, A4 e E1 apresentaram um pico de menor intensidade próximo à 7° (2θ). Os dois picos são característicos de gelatina parcialmente cristalina (MERINA et al., 2017; XIAO et al., 2002), sendo que o pico em 7° (2θ) se deve à estrutura cristalina da tripla-hélice da gelatina renaturada (YAKIMETS et al., 2005). A ausência desse pico nas amostras A2 e A5, se deve possivelmente, à fonte de colágeno e/ou ao processo de produção empregado.

A Figura 2 mostra os espectros de IVFT das amostras enquanto que a Tabela 3 apresenta as atribuições das vibrações.

Figura 2 – Espectros de IVTF das amostras de gelatinas comerciais (A1-A5) e da gelatina extraída das escamas de tilápia (E1).



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Todas as amostras comerciais (A1-A5) apresentam espectros de IVTF muito semelhantes entre si. Os picos em 1440; 1028 e 1160 cm^{-1} , não estão presentes na amostra E1, sendo que os dois últimos são característicos de gelatina de origem bovina (NURUL e SARBON, 2015).

A amostra E1, se difere das amostras comerciais por apresentar picos característicos da hidroxiapatita em 862; 972; 1191; 1385 e 1540 cm^{-1} , por mais que essa fase não foi identificada pela técnica de DRX, possivelmente pelo limite de detecção do equipamento, teores desse material podem ter permanecido na gelatina no processo de extração empregado.

Todas as amostras apresentam um perfil de composição em aminoácidos semelhantes em relação às vibrações características de amida-A (3290 cm^{-1}), amida-B (3074 cm^{-1}), amida-I (1630 cm^{-1}), amida-II (1540 e 1334 cm^{-1}) e amida-III (1234 cm^{-1}). As amostras comerciais (A1-A5) se diferem da amostra E1 por apresentarem picos característicos de amida-III em 1440 e 1028 cm^{-1} . A presença de vibrações características de gelatina na amostra E1 indicam que o material extraído das escamas de tilápia consiste majoritariamente de colágeno hidrolisado.

Tabela 3 – Atribuição dos espectros de IVTF das amostras.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
3519	O–H, estiramento	1
3290	N–H, estiramento (ligação peptídica)	1,2
	Amida A	3, 4, 5
3074	Amida B	3, 4, 5
	C–H, estiramento antissimétrico	5, 6
2941	C–H, estiramento	5, 6
2870	CH ₃ , estiramento simétrico de proteínas	6
	Amida-I	3, 7, 8
1630	Estrutura espiral da gelatina	8
	C=O, estiramento de amida-I	1, 5, 9
1540 ^b	CO ₃ ²⁻ da hidroxiapatita	5
	Amida-II	3, 5, 8
1527	N–H, deformação angular	1, 9
	C–N, estiramento de amida-II	
	C–H, deformação angular	1, 2
1440 ^a	C–H de amida-III	1
	Vibrações dos anéis pirrolizidínicos da prolina e hidroxiprolina	9
1385 ^b	CO ₃ ²⁻ da hidroxiapatita	5
1334	C–N, deformação angular	9
	Amida-II	6
	Amida-III	5, 6, 7, 8, 9, 10
1234	C–N, estiramento acoplado com a deformação angular de N–H	3, 6, 9
1191 ^b	PO ₄ da hidroxiapatita	5
1075	C–N, deformação axial	9
	Amida-III	
1028 ^a	C–O, estiramento acoplada à deformação angular do C–O de	6
	C–OH de carboidratos	
972 ^b	PO ₄ ³⁻ da hidroxiapatita	5
938 ^b	C–O, estiramento	6
862 ^b	CO ₃ ²⁻ da hidroxiapatita	6, 10

^a vibrações que aparecem apenas nas amostras comerciais e ^b vibrações que aparecem apenas na amostra E1

Referências: 1- DERRICK et al., 1999; 2- HERMANTO et al., 2013; 3- NURUL e SARBON, 2015; 4- HUANG et al., 2016; 5- CHANG e TANAKA, 2002; 6- PAL e SURESH, 2017; 7- MERINA et al., 2017; 8- YAKIMETS et al., 2005; 9- PRESTES et al., 2013; 10- MUYONGA et al., 2004, 11- ABE e KRIMM, 1972

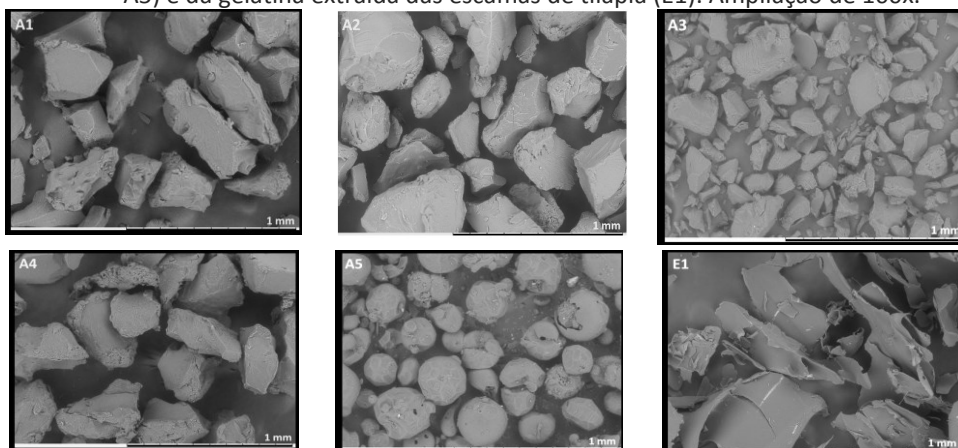
Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Na literatura é reportado que a diferença nos espectros de IVTF entre a gelatina de origem bovina/suína para a extraída de peixes está no padrão de vibrações na região entre 1100 à 1000 cm⁻¹ (CEBI et al., 2016). Para as amostras avaliadas nesse trabalho foram identificadas diferenças nessa região. O pico em 1075 cm⁻¹ para a amostra E1 é mais intenso e melhor definido, além de que se

verifica ombros de vibração vicinais ao mesmo, os quais não estão presentes nas amostras A1-A5.

A Figura 3 mostra as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) das amostras.

Figura 3 – Micrografias eletrônicas (MEV) das amostras de gelatinas comerciais (A1-A5) e da gelatina extraída das escamas de tilápia (E1). Ampliação de 100x.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

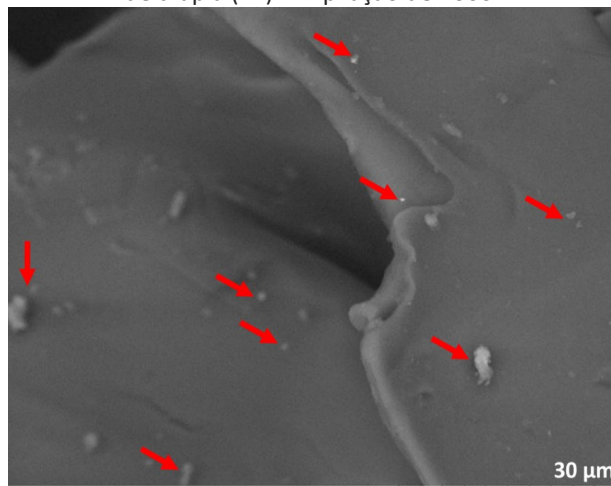
Pela análise das micrografias eletrônicas (Figura 3) verifica-se que as amostras de gelatina comerciais (A1-A5) se apresentam na forma de cristais, diferenciando entre si no formato e tamanho dos mesmos, enquanto que a amostra extraída das escamas de tilápia (amostra E1) se mostrou na forma de placas finas semelhante à morfologia de polímeros, o que está de acordo com relatos na literatura (SANKAR et al., 2008).

A diferença na morfologia das gelatinas comerciais (A1-A5) em relação à extraída das escamas de tilápia (E1), se deve, possivelmente, à fonte do colágeno hidrolisado e aos processos envolvidos na extração/produção em escala industrial, onde o material final é obtido por extrusão seguida de secagem (GELATIN HANDBOOK, 2012), enquanto que para a amostra E1 o material final foi obtido por liofilização.

Verifica-se pela micrografia eletrônica da amostra E1 (Figura 3) homogeneidade na morfologia do material. Com a magnificação de 100X não são observados cristais ou fases distintas relacionadas à presença de impurezas minerais, porém, como identificado pela técnica de IVTF, a hidroxiapatita possivelmente está presente, sendo que seus cristais devem apresentar tamanhos

pequenos e não visíveis na ampliação empregada, portanto, foi realizada a análise de MEV com a ampliação de 2000X e sua micrografia eletrônica é mostrada na Figura 4.

Figura 4 – Micrografia eletrônica (MEV) da amostra de gelatina extraída das escamas de tilápia (E1). Ampliação de 2000x.

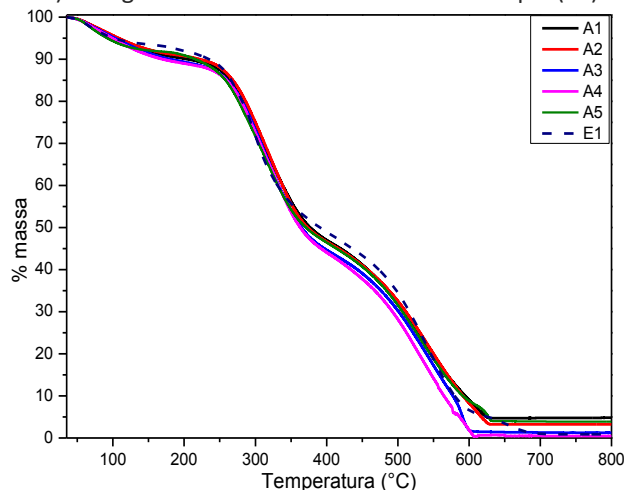


Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Foram inseridas flechas vermelhas na micrografia da Figura 4 para destacar a presença de pequenos cristais com distribuição de tamanho irregular, para os quais, sugere-se, serem cristais de hidroxiapatita e/ou carbonato de cálcio, reforçando a identificação dos picos característicos dessas espécies no espectro de IVTF dessa amostra (Figura 2 e Tabela 3).

A Figura 5 mostra as curvas de decomposição térmica das amostras (TG).

Figura 5 – Curvas de análise térmica (TG) das amostras de gelatinas comerciais (A1-A5) e da gelatina extraída das escamas de tilápia (E1).



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

As curvas de TG de todas as amostras comerciais (A1-A5) mostram perfis de degradação térmica semelhantes com ocorrência dos eventos térmicos e teores de perda de massa próximos. A amostra E1, também apresenta perfil e temperatura de ocorrência dos eventos semelhante às amostras A1-A5, mas difere sutilmente em relação aos teores de perda de massa na primeira e na segunda etapas, isso se deve, possivelmente, à fonte de extração, cristalinidade e morfologia da amostra E1.

A primeira etapa de perda de massa nas curvas de TGA (Figura 5) na faixa de 50 à 170 °C se deve à perda de umidade (XIAO et al., 2002; IMANIEH e AGHAHOSSEINI, 2013; SANKAR et al., 2008). A segunda etapa, que ocorre na faixa de 200 à 400 °C, envolve a decomposição das proteínas, reações de eliminação de água e grupos acetato (SANKAR et al., 2008; IMANIEH e AGHAHOSSEINI, 2013), enquanto que a terceira etapa que ocorre na faixa de 400 à 650 °C se deve à degradação do material formando dióxido de carbono (IMANIEH e AGHAHOSSEINI, 2013).

A partir dos dados das curvas de degradação térmica (Figura 5) foram determinados os resíduos finais das amostras na temperatura de 800 °C e os resultados são mostrados na Tabela 4.

A amostra E1 apresenta um baixo teor de resíduos após a degradação térmica, o qual se deve possivelmente aos resíduos de hidroxiapatita e carbonato de cálcio, como sugerido pelas análises de IVTF (Figura 2) e MEV (Figura 4). Vale destacar que o teor de resíduo encontrado para a amostra E1 se encontra abaixo de valores reportados na literatura (1,4 %) (SOCKALINGAM e ABDULLAH, 2015). Para as amostras comerciais, os resíduos encontrados se devem, dependendo da matéria-prima, à presença de cloretos, sulfatos e sais de cálcio (GELATIN HANDBOOK, 2012).

Tabela 4 – Massas residuais das amostras determinadas pela técnica de TG.

Amostra	Resíduo (%)
A1	4,78
A2	3,25
A3	1,26
A4	0,47
A5	3,88
E1	0,88

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Foram realizadas análises de colorimetria e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – valores dos parâmetros colorimétricos das amostras de gelatinas comerciais (A1-A5) e da gelatina extraída das escamas de tilápia (E1) – sistema CIELAB.

Amostra	L*	Parâmetros			
		a*	b*	c*	H
A1	60,197	0,803	11,760	11,783	86,080
A2	60,070	0,370	11,640	11,643	88,177
A3	59,090	0,827	12,463	12,490	86,220
A4	60,043	0,323	11,357	11,363	88,377
A5	65,950	-1,563	5,303	5,530	106,443
E1	79,000	-0,130	2,477	2,480	93,000

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

A técnica de colorimetria fornece dados a respeito dos parâmetros para determinação da coloração, os quais são divididos em luminosidade (L*), tendência da cor do verde ao vermelho (a*), tendência da cor do azul ao amarelo (b*), o ângulo Hue (h), o qual indica a tonalidade e a cromaticidade da cor (C*) (MINOLTA, 2014).

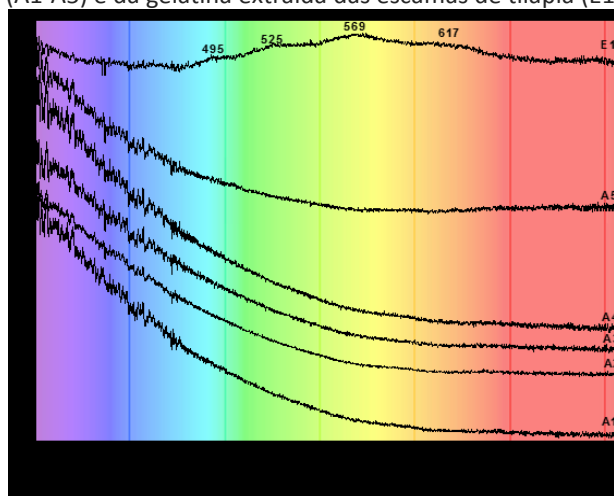
De maneira geral, os valores de todos os parâmetros colorimétricos das amostras A1-A4 são próximos entre si, porém as amostras A5 e E1 se diferenciam das demais e entre si.

Os resultados da técnica de colorimetria para a amostra E1 se devem possivelmente a diferenças estruturais e cristalográficas em comparação com as demais, como identificado pelas técnicas de DRX, IVTF e MEV, mostrados nas Figuras 1 a 3, respectivamente.

Pela comparação da amostra E1 com as amostras A1-A4 verifica-se que a primeira apresenta maior luminosidade (L*), maior tendência ao verde e ao amarelo por apresentar valores negativos de a* e b*, além de menor valor para a cromaticidade (c*).

A Figura 6 mostra os espectros de absorbância no UV-Vis das amostras (região de 400 a 710 nm).

Figura 6 – Espectros de absorção no UV-Vis das amostras de gelatinas comerciais (A1-A5) e da gelatina extraída das escamas de tilápia (E1).



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

A amostra E1 apresenta perfil de absorção no UV-Vis completamente distinto das amostras comerciais. Verifica-se que as amostras comerciais possivelmente mostram absorções na região do UV não detectadas com as condições do espectrômetro utilizado, porém, a amostra E1, mostra picos de absorções na região do visível em 495; 525 e 617 nm, sendo que a absorção máxima ocorre em 569 nm.

CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou resultados a respeito da caracterização da gelatina extraída de escamas de tilápia (*Oreochromis niloticus*) produzidas no município de Pato Branco.

O rendimento de extração para o procedimento empregado e o pH da amostra da gelatina extraída se encontram de acordo com relatos na literatura.

Por comparações com as amostras comerciais, a gelatina extraída das escamas de tilápia (*Oreochromis niloticus*) apresentou diferenças estruturais, morfológicas, colorimétricas e de absorção na região do UV-vis. Pela técnica de IVTF foi possível verificar semelhanças em relação às vibrações mais intensas características para gelatina, indicando que o material extraído é constituído majoritariamente por colágeno hidrolisado, mas diferencia-se das demais em respeito às vibrações que indicam a fonte de extração.

Os resultados apresentados neste trabalho servirão como base para o desenvolvimento de trabalhos futuros da aplicação da gelatina extraída como filmes poliméricos contendo diferentes cargas (nanocompósitos).

AGRADECIMENTOS

À UTFPR, Câmpus Pato Branco e à UNICENTRO. Ao CNPq pelo fomento do projeto 404392/2016-4.

Gelatin extracted from Nile tilapia scales (*Oreochromis niloticus*) produced in Pato Branco: characterizations and comparisons with commercial samples.

ABSTRACT

This paper presents results regarding to the characterization of gelatine extracted from tilapia scales produced in the Pato Branco city. The obtained material was characterized by different techniques and the results were compared with colorless, flavor and gluten free commercial gelatin samples. The extracted sample was identified as hydrolyzed collagen because it presented a profile of the main vibration bands in the FTIR technique similar to that of the commercial samples, however, it presented differences in relation to the structural (XRD), morphological (SEM) and colorimetric properties, possibly due to, the different process, sources of extraction and the quality control used in the production of commercial samples. The gelatine obtained from fish scales residues proposed in this work precedes future applications in the synthesis of polymeric materials with properties of technological interest, aiming at the substitution of materials obtained from non-renewable sources.

KEYWORDS: Gelatin. Hydrolyzed collagen. Tilapia scales.

REFERÊNCIAS

ABE, Y.; KRIMM, S. Normal vibrations of polyglycine II. **Biopolymers**, v. 11, n. 9, p. 1841–1853, 1972. <https://doi.org/10.1002/bip.1972.360110906>

AL-SAIDI, G. S. et al. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of extracted gelatin from shaari (*Lithrinus microdon*) skin: Effects of extraction conditions. **International Food Research Journal**, v. 19, n. 3, p. 1167–1173, 2012.

BHAGWAT, P. K.; DANDGE, P. B. Isolation, characterization and valorizable applications of fish scale collagen in food and agriculture industries. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 7, p. 234–240, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2016.06.010>

CEBI, N. 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. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.06.065>

CHAGURI, M. P. **Utilização de escamas e *Eichhornia crassipes* no tratamento de efluente de curtume de peles de tilápias**. Utilização de escamas e *Eichhornia crassipes* no tratamento de efluente de curtume de peles de tilápias. Dissertação (Mestrado em Aquicultura)-Centro de Aquicultura da UNESP, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2010.

CHANG, M. C.; TANAKA, J. FT-IR study for hydroxyapatite/collagen nanocomposite cross-linked by glutaraldehyde. **Biomaterials**, v. 23, n. 24, p. 4811–4818, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00232-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00232-6)

DA SILVA, T. F.; PENNA, A. L. B. Colágeno: Características químicas e propriedades funcionais. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 71, n. 3, p. 530–9, 2012.

DERRICK, M. R.; LANDRY, J. M.; STULIK, D. **Infrared Spectroscopy in Conservation Science**. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, p. 1–235, 1999.

GELATIN MANUFACTURERS INSTITUTE OF AMERICA. **Gelatin Handbook**. Membros da GMIA, 2012.

GHALY A.E., RAMAKRISHNAN, V.V., BROOKS M.S., BUDGE S.M., D. D. Fish Processing Wastes as a Potential Source of Proteins, Amino Acids and Oils: A Critical Review. **Journal of Microbial & Biochemical Technology**, v. 05, n. 04, p. 107–129, 2013.

HERMANTO, S.; SUMARLIN, L. O.; FATIMAH, W. Differentiation of bovine and porcine gelatin based on spectroscopic and electrophoretic analysis. **Journal of Food and Pharmaceutical Sciences**, v. 1, n. 3, p. 68–73, 2013.

HUANG, C. Y. et al. Isolation and characterization of fish scale collagen from tilapia (*Oreochromis sp.*) by a novel extrusion-hydro-extraction process. **Food Chemistry**, v. 190, p. 997–1006, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.06.066>

IMANIEH, H.; AGHAHOSSEINI, H. Synthesis and character investigation of new collagen Hydrolysate/polyvinyl alcohol/hydroxyapatite Polymer-Nano-Porous Membranes: I. Experimental design optimization in thermal and structural properties. **Systems and Synthetic Biology**, v. 7, n. 4, p. 175–184, 2013.

<https://doi.org/10.1007/s11693-013-9110-x>

LANARA. **Métodos analíticos oficiais para o controle de Produtos de Origem Animal e seus ingredientes**. II - Métodos físicos e químicos. 1a ed. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 1981.

MALONE, J. G.; MALONE, M. G. The pH of gelatin solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 37, n. 2, p. 219–221, 1933.

<https://doi.org/10.1021/j150344a006>

MARTINS, M. E. O. et al. Obtenção de gelatina a partir de Escama de tilápia (*Oreochromis niloticus*): Características Químicas e Físico-químicas. **Boletim de Pesquisa** Número 108 - Embrapa, 2015.

MEDEIROS, F. **Anuário peixebr da piscicultura** - 2018, São Paulo, 2018-, Anual.

MERINA, PAUL DAS; SUGUNA, P. R.; KARPURAM, PRASAD; VIJAYLAKSHMI, J.; RENUKA, M. Extraction and characterization of gelatin: A functional biopolymer. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 9, n. 9, p. 239–242, 2017. <https://doi.org/10.22159/ijpps.2017v9i9.17618>

MINOLTA, K. **Entendendo o Espaço de Cor L*a*b***. Konica Minolta Sensing Americas, p. 1, 2014.

MOHAMMAD, A. W.; KUMAR, A. G.; BASHA, R. K. Optimization of enzymatic hydrolysis of tilapia (*Oreochromis spp.*) scale gelatine. *International Aquatic Research*, v. 7, n. 1, p. 27–39, 2014. <https://doi.org/10.1007/s40071-014-0090-6>

MUYONGA, J. H.; COLE, C. G. B.; DUODU, K. G. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of

young and adult Nile perch (*Lates niloticus*). *Food Chemistry*, v. 86, n. 3, p. 325–332, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.09.038>

NURUL, A. G.; SARBON, N. M. Effects of pH on functional, rheological and structural properties of eel (*Monopterus sp.*) skin gelatin compared to bovine gelatin. *International Food Research Journal*, v. 22, n. 2, p. 572–583, 2015.

PAL, G. K.; SURESH, P. V. Comparative assessment of physico-chemical characteristics and fibril formation capacity of thermostable carp scales collagen. *Materials Science and Engineering C*, v. 70, p. 32–40, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.08.047>

PIASEK, Z.; URBANSKI, T. The infra-red absorption spectrum and structure of urea. *B Pol Acad Sci-Tech X*, v. 10, p. 113-120, 1962.

PICKLER, E. et al. **Evolução da piscicultura no brasil: diagnóstico e desenvolvimento da cadeia produtiva de tilápia**, Rio de Janeiro, IPEA, 2017.

PRESTES, R. C. et al. Caracterização da fibra de colágeno, gelatina e colágeno hidrolisado. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 15, n. 4, p. 375–382, 2013. <https://doi.org/10.15871/1517-8595/rbpa.v15n4p375-382>

SANKAR, S. et al. Preparation and partial characterization of collagen sheet from fish (*Lates calcarifer*) scales. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 42, n. 1, p. 6–9, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2007.08.003>

SANTOS, E. D. B. et al. Caracterização de escamas do peixe piau (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de Cu(II) de meio aquoso. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 134–138, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100026>

SOCKALINGAM, K.; ABDULLAH, H. Z. Extraction and characterization of gelatin biopolymer from black tilapia (*Oreochromis mossambicus*) scales. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2015. p. 020053.

SOUZA, M. L. R. DE; MACEDO-VIEGAS, E. M.; KRONKA, S. D. N. Influência do método de filetagem e categorias de peso sobre rendimento de carcaça, filé e pele da tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus*). *Revista Brasileira de Zootecnia*, v. 28, n. 1, p. 1–6, 1999. <https://doi.org/10.1590/S1516-35981999000100001>

XIAO, C. et al. Study on physical properties of blend films from gelatin and polyacrylamide solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 83, n. 5, p. 949–955, 2002. <https://doi.org/10.1002/app.2274>

YAKIMETS, I. et al. Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state. **Polymer**, v. 46, n. 26, p. 12577–12585, 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.090>

Recebido: 06 jun. 2018

Aprovado: 02 dez 2018

Publicado: 09 abr 2019

DOI: 10.3895/rbta.v13n1.8386

Como citar:

CALDATO, K.; NAVES, F. K. S.; ZATTA, L. Gelatina extraída de escamas da tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) produzidas no município de Pato Branco: caracterizações e comparações com amostras comerciais. **R. bras. Tecnol. Agroindustr.**, Ponta Grossa, v. 13, n. 1, p. 2730-2751, jan./jun. 2019. Disponível em: <<https://periodicos.utfpr.edu.br/rbta>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Autor para correspondência

Endereço

Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

