

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS A
PARTIR DE AMIDO DE MILHO E DE GELATINA RECUPERADA DE
RESÍDUOS DE COURO CURTIDO AO CROMO (III)

BIANCA SANTINON SCOPEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientada por Prof^a. Dr^a. Camila Baldasso e por Prof^a. Dr^a. Aline Dettmer.

Caxias do Sul, 2016

BIANCA SANTINON SCOPEL

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS A
PARTIR DE AMIDO DE MILHO E DE GELATINA RECUPERADA DE
RESÍDUOS DE COURO CURTIDO AO CROMO (III)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientada por Prof^a. Dr^a. Camila Baldasso e por Prof^a. Dr^a. Aline Dettmer.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

S422o Scopel, Bianca Santinon, 1989-
Obtenção e caracterização de filmes poliméricos a partir de amido de milho e de gelatina recuperada de resíduos de couro curtido ao cromo (III) / Bianca Santinon Scopel. – 2016.
110 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, 2016.

Orientadora: Profa. Dra. Camila Baldasso ; Coorientadora: Profa. Dra. Aline Dettmer.

1. Polímeros. 2. Hidrólise. 3. Reaproveitamento (sobras, refugos, etc.).
4. Recursos naturais renováveis. 5. Desenvolvimento sustentável. I. Título.

CDU 2. ed.: 678.7

Índice para o catálogo sistemático:

1. Polímeros	678.7
2. Hidrólise	66.094.941
3. Reaproveitamento (sobras, refugos, etc.)	628.477.7
4. Recursos naturais renováveis	502.171
5. Desenvolvimento sustentável	502.131.1

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Roberta da Silva Freitas – CRB 10/1730


**“OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS A PARTIR DE AMIDO
DE MILHO E DE GELATINA RECUPERADA DE RESÍDUOS DE COURO CURTIDO AO
CROMO (III)”**


Bianca Santinon Scopel


Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

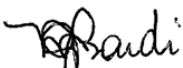
Caxias do Sul, 04 de Março de 2016.

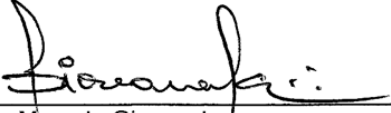
Banca Examinadora:


Dra. Camila Baldasso (Orientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Dra. Aline Dettmer (Coorientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Dra. Isabel Cristina Tessaro
Universidade Federal do Rio Grande do Sul


Dr. Marcelo Augusto Gonçalves Bardi
Universidade de São Francisco


Dr. Marcelo Giovanela
Universidade de Caxias do Sul


Dra. Rosmary Nichele Brandalise
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC) e seu coordenador Ademir Zattera, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela estrutura, bolsa de estudos e apoio financeiro à pesquisa.

Às orientadoras Camila Baldasso e Aline Dettmer pelas oportunidades, pelo exemplo, pelo conhecimento compartilhado, pela liberdade e pela confiança! Acima de tudo pela amizade e por tornar ainda mais forte e certo o desejo de, um dia, me tornar colega de profissão de vocês!

Aos membros da Banca que dedicaram seu tempo e contribuíram de maneira essencial nas melhorias deste trabalho.

Aos Laboratórios de Química e de Engenharia Química, em especial à Ju Rossi por todos os empréstimos, fossem eles de vidrarias e equipamentos ou de tempo para uma boa conversa.

À coordenadora do curso de Engenharia Química da UCS, Rejane Rech, pelo eterno exemplo de vida e inspiração à vida.

À professora Marli Camassola pela paciência e disponibilidade em realizar os ensaios de eletroforese das gelatinas.

Aos bolsistas de iniciação científica que, em cada etapa deste trabalho, tanto se dedicaram. Ao Eric pela parceria. À Laís pela amizade e competência ímpar. À Júlia pela amizade e amor colocado neste trabalho. À Duda pela amizade e dedicação (até na praia)!

A todos os colegas e amigos do LEBIO e de mestrado, em especial à Dani Perondi, Luis Bonetto e Glaiton Moreno Tuzzin, pelos cafés, pelas conversas, pelos desabafos e pelas risadas!

Às amigas da UCS e da vida Sabrina Bina Gaiardo, Jayna Baby Pessuto, Karina Nega Berwig (APBM) e Fabi Branchini: a companhia de vocês, o apoio, a troca de opiniões e experiências, a presença de vocês foi essencial ao longo desses anos de mestrado. E continuará sendo essencial pelo resto da vida! Carrego todas no meu coração!

Aos meus queridos alunos de inglês! Sou simplesmente feliz por poder entrar na vida de cada um de vocês e contribuir para seu aprendizado.

Aos meus avós que aqui estão ou que já nos deixaram: vocês são a base, a fundação, aquilo que carregamos em nossas mentes e almas eternamente! Obrigada!

À minha madrinha, Juju Santinon, pela alegria, leveza, amor e carinho com os quais sempre me recebe!

Ao meu namorado Fábio de Souza pelo imenso amor, carinho e paciência(!) ao longo destes dois anos de muito trabalho e pouquíssimo tempo disponível. Obrigada por compartilhar deste projeto de vida, por nele me acompanhar e estar. Sou feliz por te ter comigo. Te amo!

Aos meus pais, meus maiores incentivadores, Alfeu Scopel e Nivalda Scopel. Na maior aula da vida, aquela que nos ensina a amar, respeitar e ter princípios, vocês foram meus mestres. E continuam e continuarão sendo meus mestres, sempre! Amo vocês, muito!

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1	COURO	18
3.1.1	Pele e colágeno	18
3.1.2	Produção de couro empregando sais de cromo (III)	19
3.1.3	Resíduos de couro curtido ao cromo (III)	20
3.2	GELATINA	21
3.2.1	Hidrólise dos resíduos de couro curtido ao cromo (III) para extração de gelatina	22
3.2.1.1	<i>Hidrólise alcalina</i>	24
3.3	AMIDO	25
3.3.1	Estrutura	25
3.4	FILMES POLIMÉRICOS	26
3.4.1	Produção de filmes pela técnica de espalhamento	26
3.4.2	Alteração de estrutura do amido na formação de filmes: gelatinização e retrogradação	27
3.4.3	Filmes poliméricos produzidos a partir de amido e de gelatina	28
3.4.3.1	<i>Formulação, produção e armazenamento</i>	29
3.4.3.2	<i>Propriedades mecânicas, físico-químicas e de barreira</i>	30
3.5	FILMES POLIMÉRICOS COMO COBERTURA DE SOLO NA AGRICULTURA	33
3.6	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O REFERENCIAL TEÓRICO	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	MATERIAIS	35
4.2	MÉTODOS	35
4.2.1	Recuperação de gelatina a partir de resíduos de couro curtido ao cromo (III)	37
4.2.2	Caracterização do resíduo de couro curtido ao cromo (III) e da gelatina	39
4.2.2.1	<i>pH</i>	39
4.2.2.2	<i>Umidade</i>	40
4.2.2.3	<i>Cinzas</i>	40
4.2.2.4	<i>Cromo, sódio, cálcio e magnésio</i>	40
4.2.2.5	<i>Proteína (Nitrogênio Total Kjeldahl – NTK)</i>	41
4.2.2.6	<i>Massa molar</i>	41

4.2.3	Produção de filmes	41
4.2.3.1	<i>Obtenção da solução filmogênica e produção dos filmes pela técnica de espalhamento</i>	42
4.2.3.2	<i>Planejamento 1: efeito produzido pelo emprego de gelatina recuperada de resíduo de couro curtido ao cromo (III) e de plastificante na produção de filmes de amido de milho</i>	44
4.2.3.3	<i>Planejamento 2: efeito produzido pela variação da espessura de espalhamento e do tipo de plastificante empregado na produção dos filmes</i>	45
4.2.3.4	<i>Planejamento 3: efeito produzido pela variação da massa de amido, do tipo e da massa de plastificante na produção dos filmes</i>	46
4.2.3.5	<i>Planejamento 4: efeito produzido pela alteração das condições de secagem dos filmes e comparação dos filmes de amido de milho e de gelatina de resíduo de couro curtido ao cromo (III) com os de amido de milho e de gelatina comercial</i>	47
4.2.3.6	<i>Produção de filmes para termogravimetria, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e microscopia ótica</i>	48
4.2.4	Caracterização do amido de milho	48
4.2.4.1	<i>Determinação da temperatura de gelatinização</i>	48
4.2.4.2	<i>Teor de amilose e amilopectina</i>	49
4.2.4.3	<i>Umidade e cinzas</i>	49
4.2.5	Caracterização da solução filmogênica	49
4.2.5.1	<i>Viscosidade dinâmica</i>	49
4.2.6	Caracterização dos filmes	50
4.2.6.1	<i>Propriedades mecânicas</i>	50
4.2.6.2	<i>Espessura</i>	50
4.2.6.3	<i>Gramatura</i>	50
4.2.6.4	<i>Solubilidade</i>	50
4.2.6.5	<i>Isotermas de sorção de água</i>	51
4.2.6.6	<i>Permeabilidade ao vapor de água</i>	52
4.2.6.7	<i>Termogravimetria</i>	53
4.2.6.8	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier</i>	53
4.2.6.9	<i>Microscopia ótica</i>	53
4.2.6.10	<i>Teor de cromo</i>	53
4.2.7	Análise estatística dos dados de produção dos filmes poliméricos	54
4.2.8	Teste preliminar de aplicação dos filmes em solo	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE COURO CURTIDO AO CROMO (III) ...	57

5.2 RECUPERAÇÃO DE GELATINA A PARTIR DE RESÍDUO DE COURO CURTIDO AO CROMO (iii).....	57
5.2.1 Determinação da condição ótima de tempo e de temperatura para a recuperação de gelatina.....	57
5.2.2 Determinação da condição ótima de velocidade de agitação e do tipo e massa de agente alcalinizante para a recuperação de gelatina	60
5.2.3 Balanço de massa para a extração de gelatina nas condições ótimas de hidrólise	63
5.2.4 Caracterização da gelatina comercial e comparativo com a recuperada de resíduos de couro curtido ao cromo (III) na condição ótima de extração.....	64
5.3 PRODUÇÃO DE FILMES.....	66
5.3.1 Caracterização do amido de milho	66
5.3.1.1 Teor de umidade, cinzas, amilose e amilopectina do amido de milho	66
5.3.1.2 Temperatura de gelatinização do amido de milho	66
5.3.2 Viscosidade dinâmica da solução filmogênica.....	67
5.3.3 Planejamentos experimentais de produção de filmes	68
5.3.3.1 Planejamento 1: efeito produzido pelo emprego de gelatina recuperada de resíduos de couro curtido ao cromo (III) e de plastificante na produção de filmes de amido de milho.....	68
5.3.3.2 Planejamento 2: efeito produzido pela variação da espessura de espalhamento e do tipo de plastificante empregado na produção dos filmes.....	70
5.3.3.3 Planejamento 3: efeito produzido pela variação de massa de amido, do tipo e da massa de plastificante na produção dos filmes	73
5.3.3.4 Planejamento 4: efeito produzido pela alteração das condições de secagem dos filmes e comparação de filmes de gelatina de resíduo de couro curtido ao cromo (III) e de gelatina comercial.....	80
5.3.4 Termogravimetria	88
5.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	92
5.3.6 Teor de cromo nos filmes	95
5.3.7 Teste de aplicação dos filmes em solo.....	96
6 CONCLUSÃO.....	101
REFERÊNCIAS	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização de amostras de resíduo de couro curtido ao cromo (III) posteriormente empregadas pelos referidos autores na extração de gelatina e/ou colágeno hidrolisado.	20
Tabela 2. Valores encontrados para propriedades mecânicas, térmicas, químicas e de barreira de filmes de amido e de gelatina.	32
Tabela 3. Marcas comerciais de filmes fabricados com o uso de amido e empregados como cobertura de solo e respectivas propriedades mecânicas	33
Tabela 4. Codificação das amostras do planejamento experimental empregado na determinação do tempo e da temperatura ótima para a extração de gelatina de RCCC por meio de hidrólise alcalina.	38
Tabela 5. Codificação das amostras do planejamento experimental empregado na determinação do tipo e massa de agente alcalinizante e da velocidade de agitação ótima para a extração de gelatina de RCCC por meio de hidrólise alcalina.	38
Tabela 6. Filmes produzidos para a determinação do efeito gerado pelo emprego de gelatina recuperada de RCCC e de plastificante na produção de filmes em associação com amido de milho.	45
Tabela 7. Filmes produzidos para a determinação do efeito produzido pela alteração da espessura de espalhamento e do tipo de plastificante empregado.	45
Tabela 8. Filmes obtidos para a determinação do efeito produzido pela variação da massa de amido, e tipo e massa de plastificante empregado.	46
Tabela 9. Filmes obtidos para a determinação do efeito produzido pela variação na temperatura e tempo de secagem.	47
Tabela 10. Formulação dos filmes empregados nos testes de FTIR e TGA.	48
Tabela 11. Sais e respectivas umidades de equilíbrio.	51
Tabela 12. Codificação e composição dos filmes para teste em solo.	54
Tabela 13. Caracterização do RCCC usado na extração de gelatina.	57
Tabela 14. Caracterização das gelatinas produzidas por meio de hidrólise alcalina de RCCC no planejamento empregado para a determinação condição ótima de tempo e de temperatura da hidrólise.	58
Tabela 15. Análise de determinação da significância estatística da variação de massa de MgO, do tempo e da temperatura de hidrólise no teor de NTK da gelatina extraída de RCCC	58
Tabela 16. Caracterização das gelatinas produzidas por meio de hidrólise alcalina de RCCC no planejamento experimental empregado para a determinação da velocidade de agitação, do tipo e da massa de agente alcalinizante ótima para a sua produção.	61
Tabela 17. Análise de determinação da significância estatística da variação do tipo e da massa de agente alcalinizante e da frequência de agitação empregada na hidrólise na razão de NTK/Cr da gelatina extraída.	62
Tabela 18. Balanço de massa para a extração de gelatina de RCCC na condição ótima de hidrólise determinada neste trabalho.	63
Tabela 19. Comparativo das análises físico-químicas da gelatina recuperada de RCCC e da gelatina comercial.	64

Tabela 20. Teor de metais provenientes do processo de curtimento ou da extração na gelatina recuperada de RCCC.....	64
Tabela 21 - Caracterização físico-química do amido de milho empregado na produção dos filmes poliméricos.....	66
Tabela 22. Viscosidade dinâmica de soluções filmogênicas de amido de milho e gelatina extraída de resíduos de couro curtido ao cromo (III) a 28°C.....	67
Tabela 23. Variação das propriedades mecânicas e de espessura de filmes de amido de milho com e sem a presença de gelatina extraída de RCCC e com e sem a adição do plastificante glicerol .	68
Tabela 24. Análise estatística dos dados do planejamento que avalia o efeito produzido pelo emprego de gelatina recuperada de RCCC e de plastificante na produção de filmes de amido de milho.....	69
Tabela 25. Variação das propriedades mecânicas e de espessura de filmes de amido de milho e de gelatina extraída de RCCC com a variação de espessura inicial e do tipo de plastificante empregado.	71
Tabela 26. Análise estatística dos dados do planejamento que avalia o efeito produzido pelo emprego de gelatina recuperada de RCCC e de plastificante na produção de filmes de amido de milho.....	71
Tabela 27. Propriedades dos filmes produzidos a partir de gelatina recuperada de RCCC e de amido de milho em função da variação da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante.....	74
Tabela 28. Análise estatística dos dados do planejamento que avaliou o efeito produzido pela variação da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante em filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC.....	75
Tabela 29. Propriedades dos filmes produzidos a partir de gelatina recuperada de RCCC e de amido para fins comparativos com aqueles produzidos no Planejamento 3 com a mesma composição mas diferente tempo e temperatura de secagem. Nas duas últimas linhas da tabela, filmes produzidos com gelatina comercial no lugar da de RCCC.	81
Tabela 30. Análise estatística dos dados do planejamento que avaliou o efeito produzido pela variação da temperatura e do tempo de secagem em filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC.	86
Figura 29. Curva TG para filmes de gelatina comercial (G(C)) e de gelatina de RCCC (G(RCCC)).	88
Figura 30. Curva TG para filmes de amido (A) com e sem a adição de gelatina comercial (G(C)) ou de gelatina de RCCC (G(RCCC)).	89
Figura 31. Curva TG para glicerol (GLI), sorbitol (SOR) e para filmes de amido de milho (A) e gelatina de RCCC (G(RCCC)) com e sem a adição de glicerol ou sorbitol.	90
Figura 32. Curvas DTG do glicerol (GLI), sorbitol (SOR) e dos filmes produzidos a partir de amido (A), gelatina de RCCC (G(RCCC)), gelatina comercial (G(C)) e dos plastificantes citados.	91
Tabela 31. Atribuições das bandas FTIR das amostras de filmes de amido de milho e gelatina (comercial ou de RCCC) com e sem a adição de plastificante (glicerol ou sorbitol).	94
Tabela 32. Teor de cromo nos filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC e em solução digerida do filme.	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química de alguns dos aminoácidos formadores das cadeias de colágeno. ...	19
Figura 2. Ilustração da reação química entre o colágeno da pele animal e o complexo de cromo (III) formando o complexo de cromo e colágeno característico do couro. Adaptado de Malek et al. (2009).	19
Figura 3. Alternativas para o aproveitamento de RCCC. Fonte: adaptado de Pati <i>et al.</i> (2014). .	21
Figura 4. (a) Fórmula química estrutural da amilose e (b) fórmula química estrutural da amilopectina, ambas cadeias poliméricas formadoras do grão de amido (CORRADINI et al., 2005).....	25
Figura 5. Amostra do RCCC.	35
Figura 6. Fluxograma do processo de extração de gelatina e de produção de filmes poliméricos de amido de milho e de gelatina de resíduos de couro curtido ao cromo (III). As variáveis testadas em cada planejamento experimental da extração de gelatina (processo de hidrólise) e da produção de filmes (técnica de espalhamento) estão listadas abaixo da numeração do respectivo planejamento.	36
Figura 7. Fluxograma de produção de filmes poliméricos a partir de gelatina de resíduo de couro curtido ao cromo (RCCC) e amido de milho.	43
Figura 8. Espessímetro empregado no espalhamento da solução filmogênica	44
Figura 9. Sistema montado para a simulação de: (a) e (b) disposição do filme no meio do solo após uso, em (c) aplicação do filme sobre a terra como cobertura de solo e em (d) o ambiente ao qual as amostras foram posicionadas.	55
Figura 10. Dados meteorológicos referentes aos 60 dias em que os filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC foram aplicados no solo (INMET, 2016).	56
Figura 11. Gráfico de dois fatores mostrando a variação do teor de NTK em função da massa de agente alcalinizante (MgO), da temperatura e do tempo de hidrólise empregada na extração de gelatina de RCCC.....	59
Figura 12. Gráfico de dois fatores mostrando a variação da razão NTK/Cr em função do tipo e da massa dos agentes alcalinizantes testados na extração de gelatina de RCCC.....	62
Figura 13. Eletroforese da gelatina comercial (1, 4, 6 e 9) e da gelatina de RCCC (colunas 2, 5, 7 e 10) para determinação da massa molar das amostras. As colunas 3 e 8 contém o marcador molecular. As colunas 2 e 3 foram obtidas com 2,5 µL de amostra, as 4 e 5 com 5 µL, as 6 e 7 com 10 µL e as 9 e 10 com 15 µL.....	65
Figura 14. Curvas DSC para dispersões de amido de milho nativo (a) a 2,5% ($m \cdot v^{-1}$) sem prévio aquecimento e (b) a 2,5% ($m \cdot v^{-1}$) após aquecimento a 85°C por 10 min.	67
Figura 15. Efeito produzido pela adição de gelatina de RCCC e de plastificante glicerol nas propriedades mecânicas e na espessura de filmes de amido de milho (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 24).	69
Figura 16. Propriedades mecânicas e de espessura dos filmes produzidos a partir de gelatina recuperada de RCCC e amido em função de sua espessura de espalhamento e do tipo de plastificante empregado (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 25).....	72
Figura 17. Umidade na monocamada de filmes de amido e de gelatina de RCCC em função da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante empregado (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 27).	75

Figura 18. Isotermas de sorção de água dos filmes produzidos a partir de gelatina recuperada de RCCC e de amido de milho em função de: (a) massa de amido, (b) tipo de plastificante, (c) percentual de plastificante.	76
Figura 19. Resistência máxima à tração de filmes de amido e de gelatina de RCCC em função da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante empregado (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 27).	77
Figura 20. Alongamento na ruptura de filmes de amido e de gelatina de RCCC em função da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante empregado (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 27).	78
Figura 21. Espessura de filmes de amido e de gelatina de RCCC em função da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante empregado (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 27).	79
Figura 22. Gramatura de filmes de amido e de gelatina de RCCC em função da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante empregado (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 27).	79
Figura 23. Solubilidade de filmes de amido e de gelatina de RCCC em função da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante empregado (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 27).	80
Figura 24. Isotermas de sorção de água de filmes poliméricos de amido de milho e de gelatina extraída de RCCC ou de gelatina comercial com e sem a adição de glicerol, secos a 40°C por 48 h. 82	
Figura 25. Variação da solubilidade e das propriedades mecânicas dos filmes de amido de milho em função do tipo de gelatina empregada (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 29).	83
Figura 26. Microscopia óptica de filmes (a) de gelatina comercial (b) de amido de milho e gelatina comercial (c) de gelatina de RCCC (d) de amido de milho e gelatina de RCCC. Todas as microscopias apresentam aumento de 40x.	85
Figura 27. Isotermas de sorção de água de filmes poliméricos de amido de milho e de gelatina extraída de RCCC ou de gelatina comercial com e sem a adição de plastificantes, secos a 40°C por 48 h.	86
Figura 28. Espessura, gramatura, resistência máxima à tração, alongamento na ruptura e solubilidade de filmes de amido e de gelatina de RCCC em função da temperatura e tempo de secagem (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 29).	87
Figura 33. Espectros de FTIR para filmes de amido de milho e gelatina (comercial ou de RCCC) com e sem a adição de plastificante (glicerol ou sorbitol). G(C) = Gelatina comercial, G(RCCC) = Gelatina de resíduos de couro curtido ao cromo (III), A = Amido de milho nativo, GLI = Glicerol e SOR = Sorbitol.	93
Figura 34. Registro fotográfico dos filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC sem a adição de glicerol (esquerda) e com a adição de glicerol (direita), na ordem (de cima para baixo) no dia da disposição na superfície do solo e 15, 30, 45 e 60 dias após a disposição na superfície do solo.	98
Figura 35. Registro fotográfico dos filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC sem a adição de glicerol (esquerda) e com a adição de glicerol (direita), na ordem (de cima para baixo) 15, 30, 45 e 60 dias após a disposição na superfície do solo.	99

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Tipos de hidrólise de RCCC estudados por diversos autores e respectivas aplicações dos produtos obtidos.	23
Quadro 2. Trabalhos envolvendo a produção de filmes a partir de amido, de gelatina e da mistura de ambos. Identificação dos plastificantes e de outras matérias-primas empregadas no processo.	29
Quadro 3. Alterações do comportamento – aumento ou diminuição dos valores de algumas propriedades - de filmes produzidos a partir de amido e de gelatina de acordo com alterações de formulação e de condições de produção e armazenamento dos mesmos.	31
Quadro 4. Análises empregadas na caracterização do resíduo de couro curtido ao cromo, da gelatina extraída deste e da gelatina comercial.	39

RESUMO

Polímeros oriundos de matérias-primas de fontes renováveis vêm ganhando a atenção do meio científico. Eles geram menores cargas poluentes durante sua produção quando comparados aos oriundos do petróleo. Muitos destes polímeros, como é o caso dos produzidos a partir de amido e de gelatina, ainda possuem a vantagem de se degradarem facilmente no meio ambiente, o que diminui consideravelmente o impacto pós-uso do material. O reaproveitamento total ou parcial de resíduos perigosos, como os de couro curtido ao cromo, também tem sido alvo de pesquisas por gerar um ganho ambiental se comparado ao mero descarte destes materiais. Os resíduos de couro curtido ao cromo (III) (RCCC) contêm proteína proveniente do colágeno da pele animal. Esta proteína pode ser parcialmente extraída para posterior aplicação, por exemplo, como fertilizante ou na fabricação de materiais poliméricos. Dentro deste contexto, neste trabalho, gelatina foi extraída de RCCC e utilizada, em associação com amido de milho e plastificantes, na produção de filmes poliméricos. A hidrólise alcalina empregada na extração da gelatina teve seus parâmetros otimizados a fim de obter um produto com a maior razão proteína/cromo possível. A condição ótima de hidrólise foi determinada a partir de dois planejamentos experimentais do tipo 2^k com ponto central. Dentro dos limites deste estudo, a condição ótima foi aquela que empregou 2,0 g de MgO para cada 50 g de RCCC e 250 mL de água em processo realizado por 6 h a 70°C com agitação orbital de 180 rpm. A gelatina obtida em meio aquoso apresentou teor de NTK igual a 2186 mgL⁻¹ e teor de cromo inferior a 0,04 mgL⁻¹. A massa molar da gelatina obtida foi de 140 kg·mol⁻¹. Esta gelatina foi então empregada, junto ao amido de milho e aos plastificantes glicerol e sorbitol, na produção de filmes poliméricos por meio da técnica de espalhamento. A gelatina de RCCC, quando misturada ao amido na produção dos filmes, apresentou comportamento semelhante ao de um plastificante. A presença de aminoácidos livres, oriundos da degradação parcial da cadeia polipeptídica da gelatina durante a hidrólise, assim como a presença dos sais provenientes do curtimento do couro e da hidrólise podem ter conferido tal aspecto plastificante à gelatina. O emprego dos plastificantes glicerol e sorbitol promoveu o aumento no alongamento na ruptura, a redução na resistência máxima à tração e tornou o filme mais higroscópico. O glicerol se mostrou um agente plastificante mais efetivo do que o sorbitol. A variação na espessura de espalhamento dos filmes não alterou significativamente suas propriedades mecânicas. O aumento na massa de amido empregada nos filmes aumentou a resistência máxima à tração destes e os tornou menos suscetíveis à ação da água, reduzindo sua solubilidade e umidade na monocamada. O aumento na temperatura de secagem dos filmes tornou o processo de secagem mais rápido do que o de retrogradação, diminuindo a cristalinidade do material e, conseqüentemente, reduzindo sua resistência máxima à tração e aumentando o seu alongamento na ruptura. A termogravimetria dos filmes indicou que a adição de gelatina de RCCC, devido ao seu elevado teor de sais, aumenta a massa residual dos filmes de amido. O emprego de gelatina de RCCC em filmes de amido também fez com que pelo menos dois eventos de perda de massa aparecessem nas curvas TG e DTG, indicando possível separação de fases nestes materiais. Os espectros de FTIR indicam que as bandas de absorção do amido de milho e da gelatina de RCCC se repetem quando da combinação de ambos no filme. Isto, assim como os resultados da termogravimetria, é um indicativo da presença de um sistema com separação de fases. O teor de cromo nos filmes de amido e gelatina de RCCC não os caracteriza como material tóxico. Os filmes puderam ser aplicados como cobertura de solo, resistindo por aproximadamente 30 dias, o que indica que alterações na composição e/ou no processamento destes devem ser realizadas a fim de aumentar a vida útil do material para esta aplicação. Após o uso, se enterrados, os filmes se deteriorariam/degradariam e atuariam como fonte de nitrogênio, adubando e, conseqüentemente, trazendo benefícios ao solo.

Palavras Chave: curtimento, extração, hidrólise alcalina, plastificantes, espalhamento, secagem.

ABSTRACT

Polymers produced from renewable sources have drawn the scientific community attention due to their environmental advantages when compared to those from petroleum. Many of these polymers, such as those produced from starch and gelatin, have also the advantage of being easily degraded, which considerably reduces the impact caused by these materials when disposed. The total or partial reuse of hazardous wastes, such as chromed leather wastes (CLW), represents an environmental progress if compared to the mere disposal of these materials in hazardous wastes landfills. CLW contain protein from animal skin that can be partially extracted for further application as, for example, in fertilizer, or in the manufacture of polymeric materials. Taken that into account, in this work gelatin was extracted from CLW and used, in combination with corn starch and plasticizers, for the production of polymeric films. Gelatin was recovered through alkaline hydrolysis. The process was optimized in order to obtain a product with the highest protein/chromium ratio possible. The hydrolysis optimum condition was obtained from two 2^k experimental designs. Within the limits of this study, the optimal condition was one that employed 2.0 g of MgO per 50 g of CLW and 250 mL of water in a process carried out for 6 h at 70°C with orbital agitation of 180 rpm. The gelatin, obtained in aqueous media, presented TKN content of 2186 mg/L and chromium content lower than 0.04 mg/L. The molar mass of gelatin from CLW was 140 kg·mol⁻¹. This gelatin was then employed, with the addition of corn starch and glycerol or sorbitol, in the production of polymeric films through casting technique. When employed with corn starch for film production, gelatin from CLW exhibited a plasticizer behavior. It may have occurred due to the presence of free amino acids derived from the partial degradation of the protein polypeptide chain during hydrolysis, as well as due to the presence of salts from leather tanning process and from the hydrolysis. Glycerol proved to be a more effective plasticizer than sorbitol. Both plasticizers increased elongation at break, lowered tensile strength and made the films more hygroscopic. Thickness variation did not significantly change films mechanical properties. The increase in starch mass led to higher tensile strength values and reduced films hygroscopicity, hence reducing their solubility and monolayer moisture content. The increase in the films drying temperature made the drying process faster than the starch retrogradation process, decreasing films crystallinity and, consequently, reducing their tensile strength and increasing their elongation at break. Thermogravimetry of the films indicated that the addition of CLG gelatin to starch films increase the material's residual mass due to high salts content of the CLW gelatin. When CLW gelatin is added to starch films it is also noticed at least two thermal events related to degradation, which may indicate a phase separation in the material. FTIR spectra indicated that the absorption bands of corn starch and CLW gelatin films are the same ones present in the films of these materials when not combined. It also indicates the presence of a system with phase separation. The chromium content in starch and CLW gelatin films did not characterize them as toxic materials. The films were applied as soil mulching, resisting to degradation for approximately 30 days. After use, if buried in the soil, they would degrade and act as nitrogen source, as fertilizers.

Key words: tanning, extraction, alkaline hydrolysis, plasticizers, casting, drying.

1 INTRODUÇÃO

Embora as indústrias de curtimento de couro possuam um papel indiscutível na economia global, elas geram em torno de quatro milhões de toneladas de resíduos anualmente (KONG *et al.*, 2013). Ainda que existam curtentes alternativos, os sais de cromo (III) são os mais eficientes e, portanto, empregados em 80 a 85% dos curtumes (UNIDO, 2010). Durante o processamento, cada tonelada de pele crua gera 250 kg de resíduos sólidos cromados e pelo menos 500 kg de resíduos totais (HU *et al.*, 2011; MATYASOVSKY *et al.*, 2011).

O resíduo de couro curtido ao cromo (III) (RCCC) gerado em curtumes é classificado pela norma ABNT NBR 10.004 (ABNT, 2004b) como Classe I (perigoso). Ele deve, portanto, ser gerenciado de forma adequada. No Brasil, a maior parte do RCCC ainda é disposta em aterros de resíduos industriais perigosos. Alternativas visando seu reuso, entretanto, vão desde a recuperação do cromo para posterior reutilização no processo de curtimento até a extração de gelatina do RCCC, que pode ser empregada como matéria-prima para a produção de materiais poliméricos.

Outra questão frequentemente abordada por pesquisadores e ligada à busca por práticas mais sustentáveis é a produção de polímeros a partir de fontes renováveis como alternativa aos derivados de petróleo. Ainda que a fração de petróleo empregada na produção de polímeros seja pequena se comparada àquela empregada como combustível, esforços vêm sendo realizados no desenvolvimento, melhoria e aplicação de polímeros oriundos de fontes renováveis. Muitos destes polímeros, como é o caso dos derivados de amido e de proteína, possuem a vantajosa propriedade de serem facilmente degradados quando dispostos no meio ambiente.

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST, 2015), 6,71 milhões de toneladas de plásticos foram produzidas e 7,24 milhões consumidas no Brasil em 2014. Ainda de acordo com a ABIPLAST (2015), o plástico representa 13,5% dos resíduos produzidos no Brasil. Sabendo-se que apenas 15% das cidades brasileiras possuem coleta seletiva, conclui-se que grande parte do resíduo plástico não é reciclado, o que aumenta ainda mais o interesse na produção de polímeros que possam ser facilmente degradados no ambiente.

Dentre os polímeros produzidos a partir de fontes renováveis, os de amido são considerados dentre os mais promissores. O amido pode ser extraído de vegetais como o arroz, a batata, a mandioca e o milho. O milho é o cereal de maior produção mundial, sendo em sua maior parte destinado à alimentação animal e uma menor parte empregada na produção de corantes, tintas, papéis, adesivos e polímeros.

Há uma forte tendência à combinação de diferentes fontes renováveis na produção de materiais poliméricos, como filmes, a fim de melhorar suas propriedades e ampliar seu campo de

aplicação. Entre as combinações realizadas pode-se citar a de amido e gelatina (AL-HASSAN & NORZIAH, 2012; FAKHOURI *et al.*, 2015). Dentre os plastificantes empregados na produção de filmes de amido e de gelatina pode ser destacado o glicerol, que é subproduto da produção de biodiesel.

Nesse contexto, a utilização de matéria-prima de fonte renovável (amido) combinada com matéria-prima recuperada de RCCC (gelatina) na produção de filmes poliméricos configura uma promissora alternativa aos polímeros derivados de petróleo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi produzir filmes poliméricos empregando gelatina obtida a partir de resíduos de couro curtido ao cromo (III) (RCCC) em associação com amido de milho e plastificantes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Definir o tipo e a quantidade de agente alcalinizante, a temperatura, o tempo e a frequência de agitação empregados na hidrólise alcalina dos RCCC que levam à condição ótima de extração de gelatina (a que gera um produto com maior razão proteína/cromo).
- b. Verificar as alterações provocadas nas propriedades dos filmes poliméricos produzidos neste trabalho quando:
 - b1. adicionada gelatina de RCCC em filmes de amido de milho;
 - b2. alterado o tipo de plastificante (glicerol e sorbitol) adicionado nos filmes de amido de milho e gelatina de RCCC;
 - b3. variada a massa dos diferentes plastificantes (glicerol e sorbitol) adicionados aos filmes de amido de milho e gelatina de RCCC;
 - b4. modificada a espessura de espalhamento da solução filmogênica empregada na produção dos filmes;
 - b5. variada a massa de amido de milho nos filmes de amido de milho e gelatina de RCCC;
 - b6. alterada a temperatura e o tempo de secagem dos filmes de amido de milho e gelatina de RCCC;
 - b7. substituída a gelatina de RCCC por gelatina comercial em filmes de amido de milho.
- c. Avaliar o comportamento dos filmes, em especial a degradação/desintegração dos mesmos, quando aplicados como cobertura de solo em sistemas agrícolas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo serão abordados os aspectos teóricos fundamentais no desenvolvimento deste trabalho, tendo por foco as matérias-primas (resíduo de couro curtido ao cromo (III), gelatina e amido) e os processos (extração de gelatina por meio de hidrólise alcalina e produção de filmes pela técnica de espalhamento) nele empregados.

3.1 COURO

Denomina-se couro a pele animal que foi quimicamente modificada por um processo denominado curtimento, tornando-se um material imputrescível, mais resistente a agentes como umidade, calor e micro-organismos. Ainda que curtentes à base de taninos e de sais de alumínio, zircônio e titânio possam ser empregados, os sais de cromo (III) ainda são os mais eficientes e mais usados na indústria (SREERAM & RAMASAMI, 2003; SUNDAR *et al.*, 2011).

3.1.1 Pele e colágeno

A pele dos mamíferos é formada por três camadas: epiderme (externa), derme (intermediária) e hipoderme (inferior). A derme representa em torno de 85% da espessura da pele bovina e é a camada de interesse para o processo de curtimento, sendo as demais removidas em seu decorrer. Ela é formada por um tecido tridimensional de fibras de proteína de colágeno (GUTTERRES, 2004).

O colágeno é uma proteína que atua como elemento estrutural da pele, dos ossos, dos tendões, das cartilagens, dos dentes e da córnea de animais. Três cadeias polipeptídicas, com mais de 1000 resíduos de aminoácidos cada, conformam-se em uma tripla hélice estabilizada por ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals para dar origem a uma molécula de colágeno. Os aminoácidos presentes em maior proporção no colágeno são a glicina, a prolina, a hidroxiprolina e a alanina (Figura 1). Grupos carboxila livres (aproximadamente 73 a cada 1000 resíduos) estão presentes na cadeia de colágeno principalmente devido à existência de ácido glutâmico e ácido aspártico em sua composição (GUTTERRES, 2004; MANCOPES *et al.*, 2008; WOLF, 2003).

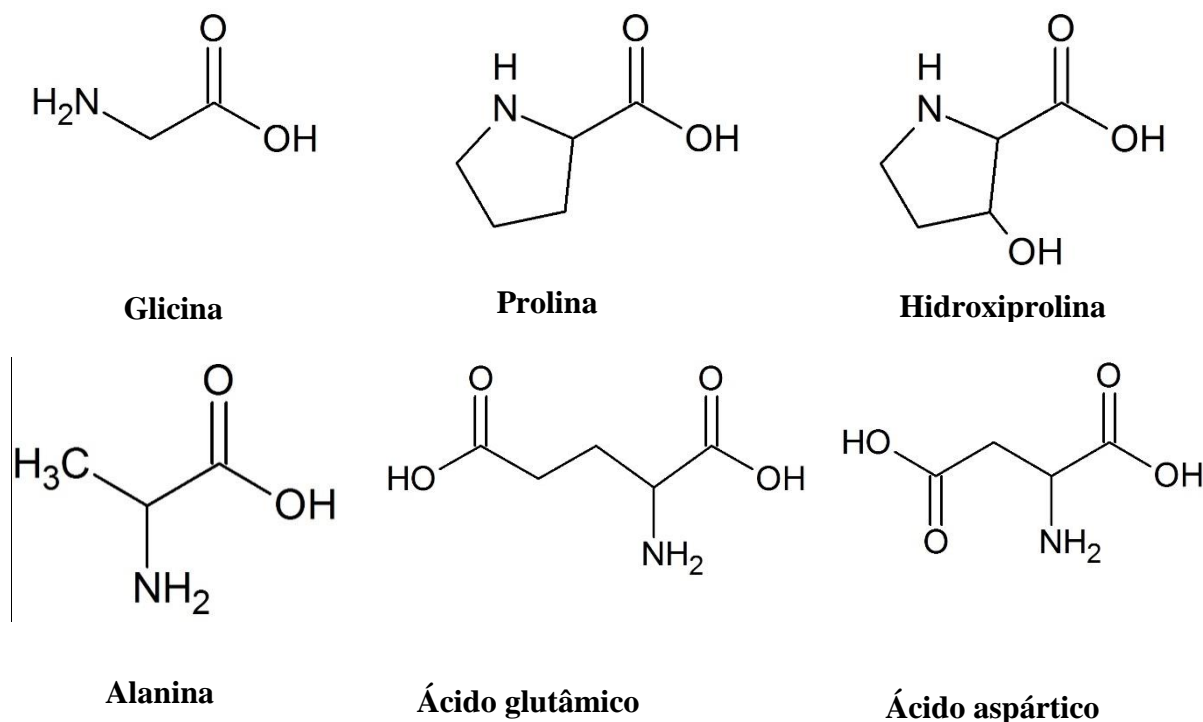


Figura 1. Estrutura química de alguns dos aminoácidos formadores das cadeias de colágeno.

3.1.2 Produção de couro empregando sais de cromo (III)

O processamento da pele animal em um curtume é dividido em três macro etapas: ribeira, curtimento e acabamento. No processo de ribeira há procedimentos para limpar e preparar a pele para as etapas subsequentes. O curtimento consiste na estabilização química das cadeias de colágeno da pele pela ação do curtente, formando o denominado couro *wet-blue*. Por fim o *wet-blue* passa pelo acabamento, que confere as propriedades finais do couro como cor, impermeabilidade, textura e maciez (MOREIRA & TEIXEIRA, 2003; PACHECO, 2005).

A etapa de curtimento ao cromo (III) baseia-se na formação de um complexo binuclear de cromo ligado aos grupos carboxílicos dos ácidos aspártico e glutâmico presentes no colágeno (MANCOPESES *et al.*, 2008). A reação entre o colágeno e o complexo de cromo (III) está apresentada na Figura 2.

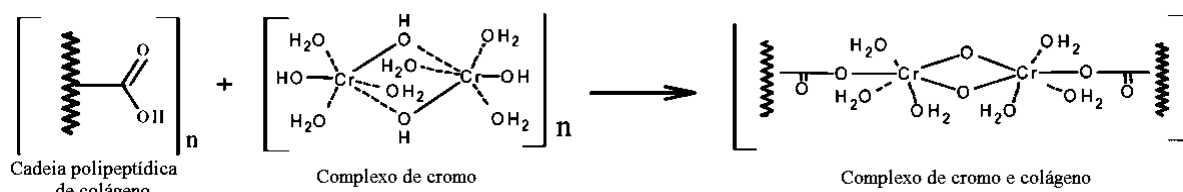


Figura 2. Ilustração da reação química entre o colágeno da pele animal e o complexo de cromo (III) formando o complexo de cromo e colágeno característico do couro. Adaptado de Malek et al. (2009).

Além do cromo (III), outros dois metais ganham destaque no processo de transformação de pele em couro: sódio e cálcio. O sódio é empregado principalmente na forma de cloreto de sódio, que atua na preservação da pele, funcionando como agente de desidratação. No processo de ribeira, o cloreto de sódio é utilizado durante a etapa de píquel, com objetivo de evitar o intumescimento da pele causado pelos ácidos utilizados para preparar a mesma para o curtimento. No processo de retirada dos pelos do animal e da epiderme, na preparação das fibras para o curtimento e na saponificação da gordura da pele, são empregados sulfeto de sódio e hidróxido de cálcio (ABREU, 2006).

3.1.3 Resíduos de couro curtido ao cromo (III)

O resíduo de maior complexidade ambiental proveniente do processamento da pele animal é aquele gerado após o curtimento. O ajuste de espessura e o recorte do couro geram, respectivamente, o resíduo de rebaixe e as aparas de couro curtido (CABEZA *et al.*, 1998; SUNDAR *et al.*, 2011). Este conjunto de materiais possui em sua constituição cromo (III) e é classificado como resíduo perigoso segundo a NBR 10.004 (2004). A composição química do resíduo de couro curtido ao cromo (III) (RCCC) é apresentada na Tabela 1. Todas as amostras nela citadas foram posteriormente hidrolisadas para extração de gelatina e/ou colágeno hidrolisado.

Tabela 1. Caracterização de amostras de resíduo de couro curtido ao cromo (III) posteriormente empregadas pelos referidos autores na extração de gelatina e/ou colágeno hidrolisado.

Parâmetro	Cabeza <i>et al.</i> (1998)		Mu <i>et al.</i> (2003)	Dettmer <i>et al.</i> (2014)
	A	B		
pH	3,45	3,87	4,09	3,34
Umidade (% m m ⁻¹)	53,12	50,52	5-10	53,58
Cinzas (% m m ⁻¹ , b.s.)	10,33	10,52	11,5	7,38
NTK ^a (% m m ⁻¹ , b.s.)	16,45	16,59	16,55	14,47
Cr ₂ O ₃ (% m m ⁻¹ , b.s.)	3,27	3,01	3,72	2,74

Notas:

^a Nitrogênio Total Kjeldahl

b.s. = base seca

Alternativas para a reutilização de RCCC vêm sendo estudadas, visto que a simples disposição deste em aterros de resíduos industriais perigosos torna-se inviável, tanto ambiental como economicamente. A Figura 3 apresenta, de forma esquemática, algumas alternativas para aproveitamento. Diversos trabalhos realizados no Rio Grande do Sul abordam o reuso do RCCC, por exemplo, na obtenção de adsorventes para tratamento de efluentes, fertilizantes, sais de cromo

3 REFERENCIAL TEÓRICO

para curtimento e ligas ferro-cromo a partir de cinzas provenientes do seu tratamento térmico (DETTMER *et al.*, 2010; GIANELLO *et al.*, 2011; PICCIN *et al.*, 2013; WENZEL *et al.*, 2012).

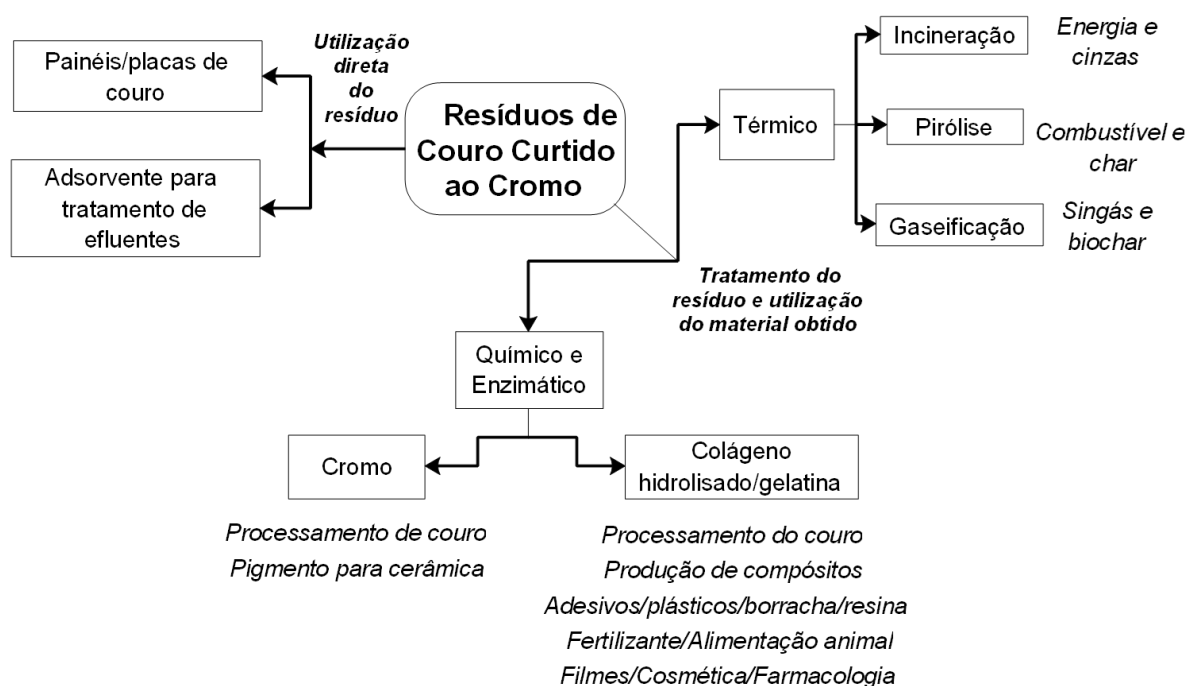


Figura 3. Alternativas para o aproveitamento de RCCC. Fonte: adaptado de Pati *et al.* (2014).

Destaca-se, dentre as alternativas de aproveitamento do RCCC, o tratamento químico para obtenção de colágeno hidrolisado e/ou gelatina.

3.2 GELATINA

A gelatina é o produto da desnaturação e da hidrólise parcial das cadeias de colágeno. Na sua produção, a tripla hélice do colágeno é quebrada pelo rompimento das ligações de hidrogênio e das forças de Van der Waals ao que se segue a dissociação das moléculas de colágeno em outras menores.

Em comparação ao colágeno, as moléculas de gelatina não necessariamente se encontram conformadas em tripla hélice e sua composição é muito mais variável. Os aminoácidos glicina, prolina, hidroxiprolina, alanina e ácido glutâmico correspondem a aproximadamente 70 de cada 100 resíduos de aminoácidos que formam a cadeia polipeptídica da gelatina (GENNADIOS, 2002; GÓMEZ-ESTACA *et al.*, 2009; WOLF, 2003).

A produção comercial de gelatina é dividida em seis etapas: pré-tratamento, extração, purificação, esterilização, secagem e moagem. Ela ocorre principalmente por dois processos: ácido (produz gelatina do tipo A) ou alcalino (produz gelatina do tipo B). No processo alcalino, a

matéria-prima (principalmente ossos e pele de mamíferos) é submetida por longos períodos de tempo (dias) a um meio alcalino (em geral de óxido de cálcio ou hidróxido de sódio). No processo ácido, este pré-tratamento é mais curto (um ou dois dias), e ocorre em meio ácido (em geral ácido sulfúrico). A posterior extração da gelatina é conduzida em água a temperaturas variáveis de 50 a 90°C. A purificação do produto é realizada por filtração seguida de desmineralização. O material é então concentrado em evaporadores a vácuo, esterilizado (a aproximadamente 140°C por 20 s), resfriado, extrudado, seco em túneis de ar e moído. A gelatina produzida pelo processo alcalino apresenta massa molar que geralmente varia de 20 a 200 kg.mol⁻¹ (GENNADIOS, 2002; WOLF, 2003).

A gelatina comercial deriva tipicamente de matéria-prima bovina e suína. Estudos têm sido feitos, entretanto, com a extração da gelatina de fontes alternativas como, por exemplo, de tecido conjuntivo de peixes (KAEWRUANG *et al.*, 2013) e de frango (MHD SARBON *et al.*, 2013). Configura-se também como alternativa a extração de gelatina a partir de RCCC, fonte que será explorada nos próximos itens.

3.2.1 Hidrólise dos resíduos de couro curtido ao cromo (III) para extração de gelatina

Entende-se por hidrólise a quebra de uma ligação química pela ação da água. No couro, a hidrólise promove a quebra das ligações entre o grupo carboxila das cadeias de colágeno e o cromo (III) empregado no curtimento da pele, permitindo acesso ao colágeno para sua extração em forma de gelatina.

A hidrólise do RCCC pode ser realizada em meio ácido, alcalino ou na presença de enzimas, gerando diferentes frações com diferentes aplicabilidades. Em meio ácido, a hidrólise gera um extrato líquido com alto teor de cromo e uma torta sólida com teor reduzido do metal (FERREIRA *et al.*, 2010). Quando realizada em meio alcalino, a hidrólise gera duas frações principais: (i) gelatina em meio aquoso: fase que apresenta alto teor de proteína e baixo teor de cromo e (ii) torta sólida: fase rica em cromo (CABEZA *et al.*, 1998). Quando se empregam enzimas na hidrólise, as cadeias polipeptídicas oriundas do colágeno dividem-se em cadeias de menor massa molar do que aquelas da gelatina. Este produto proteico é chamado de colágeno hidrolisado (CANTERA *et al.*, 2002; OCAK *et al.*, 2010). O Quadro 1 apresenta dados de trabalhos de hidrólise de RCCC.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Tipo de hidrólise	Produto obtido	Aplicações estudadas ou sugeridas e tratamento dos produtos obtidos	Autor
Ácida (ácido cítrico C ₆ H ₈ O ₇)	Extrato ácido de cromo + torta com baixo teor de cromo	Utilização do cromo extraído em banhos de curtimento	Malek <i>et al.</i> (2009)
Ácida (H ₂ SO ₄)	Extrato ácido de cromo + torta com baixo teor de cromo	Utilização do extrato ácido cromado em banhos de curtimento	Ferreira <i>et al.</i> (2010)
Alcalina (MgO)	Gelatina + torta rica em cromo	Gelatina deionizada para melhora de sua qualidade	Cabeza <i>et al.</i> (1998) e Taylor <i>et al.</i> (1998)
Alcalina (CaO)	Gelatina + torta rica em cromo	Gelatina seca para posterior uso em alimentação animal. Cromo extraído da torta para posterior uso em curtimento	Jiang <i>et al.</i> (2000)
Alcalina (MgO, CaO, NaOH)	Gelatina + torta rica em cromo	Gelatina transformada em agente empregado na fase de acabamento do couro	Mu <i>et al.</i> (2003)
Alcalina (MgO)	Gelatina + torta rica em cromo	Gelatina empregada como suplemento em alimentação animal	Dettmer <i>et al.</i> (2014)
Alcalina (NaOH) sob pressão	Líquido rico em cromo e proteína	Aplicação no processo de curtimento	Ferreira <i>et al.</i> (2014)
Enzimática com pré-tratamento alcalino (MgO)	Colágeno hidrolisado + torta rica em cromo	Recuperação do cromo presente na torta para ser empregado em curtimento	Cabeza <i>et al.</i> (1998) e Taylor <i>et al.</i> (1998)
Enzimática com pré-tratamento alcalino (MgO e aminas)	Colágeno hidrolisado + torta rica em cromo	Colágeno hidrolisado aplicado como fertilizante, em materiais de construção civil (como concreto e cimento) e em adesivos	Kolomaznik <i>et al.</i> (1999)
Enzimática com pré-tratamento alcalino (MgO)	Colágeno hidrolisado + torta rica em cromo	Colágeno utilizado, junto com glutaraldeído, para encapsulação de óleo de lavanda	Ocak <i>et al.</i> (2010)
Enzimática com pré-tratamento alcalino (MgO)	Colágeno hidrolisado + torta rica em cromo	Colágeno hidrolisado transformado em recurtente	Mu <i>et al.</i> (2003)
Enzimática com pré-tratamento alcalino (MgO)	Colágeno hidrolisado + torta rica em cromo	Colágeno empregado como fertilizante	Dettmer <i>et al.</i> (2014)

Quadro 1. Tipos de hidrólise de RCCC estudados por diversos autores e respectivas aplicações dos produtos obtidos.

3.2.1.1 Hidrólise alcalina

A hidrólise alcalina de RCCC ocorre em meio aquoso sob agitação e com emprego de temperatura. Algumas metodologias empregadas e resultados obtidos são descritos a seguir.

Cabeza *et al.* (1998) obtiveram gelatina a partir de RCCC em meio alcalino (pH 8-9) por meio de hidrólise com agitação de 16 rpm, a 72°C por 6 h. A proporção entre couro e água utilizada foi de 1:5 em massa. MgO foi empregado como alcalinizante (6% em massa com base na massa de couro) e um surfactante aniônico foi adicionado (0,1% em massa com base na massa de couro) a fim de evitar a formação de espuma. Os autores obtiveram gelatina com 17,35% (em massa, base seca) de nitrogênio total Kjeldahl (NTK – indicador do teor de proteína e, portanto, indicador da eficiência de extração de gelatina), 12,5 mg·L⁻¹ de cromo (base seca) e pH igual a 9,1.

Jiang *et al.* (2000) hidrolisaram RCCC em proporção de 10 g de resíduo para cada: 0,15, 0,20, 0,30, 0,50, 0,70 e 0,90 g de CaO. Os autores empregaram temperaturas de 65 a 95°C e tempos de 4, 8, 12 e 16 h de hidrólise. Um aumento tanto no teor de proteína extraída para a gelatina como no teor de cromo ocorreu devido ao aumento da massa de CaO empregada no processo. O mesmo efeito foi encontrado com o aumento de temperatura. O tempo de hidrólise permitiu maiores ganhos na extração de gelatina apenas nas primeiras oito horas do processo.

Mu *et al.* (2003) realizaram hidrólise de RCCC com 100 g de resíduo para 1 L de água e 10 g de MgO, de CaO ou de NaOH. Os ensaios foram conduzidos a 98°C por 3, 6 e 24 h. Os autores notaram aumento de 21,2% na quantidade de gelatina extraída entre as amostras hidrolisadas por 3 e 6 h; entre as amostras hidrolisadas por 6 e 24 h, entretanto, houve menor aumento no rendimento da extração: de apenas 5,6%. As amostras retiradas após 6 h de hidrólise apresentaram rendimento na extração de proteína igual a 68% (quando usado CaO), 59,8% (quando usado MgO) e 69,8% (quando usado NaOH).

Ferreira *et al.* (2014) hidrolisaram RCCC com o objetivo de solubilizar tanto a proteína como o cromo do resíduo. A melhor condição obtida pelos autores para tal fim empregou uma proporção de 0,15 ou 0,20 g de resíduo para cada mililitro de solução 4 mol/L de NaOH. A solução foi submetida a 150°C em autoclave por 1,5 h. Nestas condições, 98% da matéria orgânica e 85% do cromo foram dissolvidos.

Dettmer *et al.* (2014) testaram NaOH e MgO como agentes alcalinizantes em hidrólise realizada com proporção de 1 g de RCCC para 5 mL de água agitados a 60 rpm por 15 h mantendo-se temperatura de 70°C. A massa de agente alcalinizante empregada foi aquela suficiente para ajustar o pH inicial do processo em 9. Os autores verificaram que o emprego de MgO resultou em maior extração de proteína e menor solubilização de cromo.

3.3 AMIDO

O amido é o segundo polissacarídeo natural mais abundante em plantas superiores e representa sua maior reserva de carboidratos. Ele pode ser extraído de diversas fontes, como o milho, a batata, o arroz, o trigo, a mandioca e a banana (CARVALHO, 2008).

3.3.1 Estrutura

O amido se apresenta na forma de grãos formados por dois polímeros à base de glicose: a amilose e a amilopectina (NAGULESWARAN *et al.*, 2014). A amilose (Figura 4a) é um polímero de cadeia linear formado por unidades de glicose unidas por aproximadamente 99% de ligações glicosídicas α -1,4 e 1% de ligações glicosídicas α -1,6. A sua massa molar varia de 1×10^5 a 1×10^6 g.mol⁻¹. A amilopectina (Figura 4b), por sua vez, é um polímero ramificado formado por unidades de glicose ligadas através de aproximadamente 95% de ligações glicosídicas α -1,4 e 5% de ramificações α -1,6. A sua massa molar varia de 1×10^7 a 1×10^9 g.mol⁻¹. O mero formador de ambas (resíduo de glicose) possui massa molar igual a 162 g.mol⁻¹ (OATES, 1997; TESTER *et al.*, 2004).

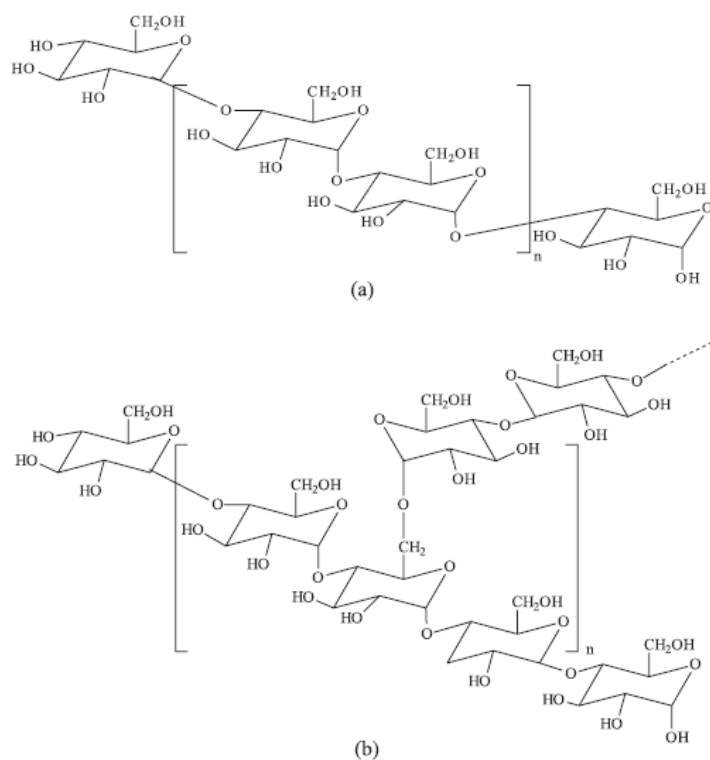


Figura 4. (a) Fórmula química estrutural da amilose e (b) fórmula química estrutural da amilopectina, ambas cadeias poliméricas formadoras do grão de amido (CORRADINI *et al.*, 2005).

O amido é um polímero natural semi-cristalino. Há a indicação de que as cadeias principais da amilopectina são responsáveis pela fase cristalina do grânulo de amido, enquanto as regiões amorfas são formadas pelos pontos de ramificação da amilopectina e possivelmente pelas cadeias de amilose. Entretanto, alguns autores trazem em seus trabalhos indícios da formação de duplas-hélices de amilose ou amilose-amilopectina, que também comporiam a fase cristalina do grânulo (TESTER *et al.*, 2004).

O teor de amilose e amilopectina no grão de amido varia de acordo com sua origem. O teor de amilose do amido de milho nativo (sem modificações químicas) varia de acordo com o autor estudado, tendo sido encontrados valores de 24% a 27,8% (NAGULESWARAN *et al.*, 2013; WEBER *et al.*, 2009).

Além de ser empregado na alimentação humana e na fabricação de ração animal, o amido é utilizado nas indústrias de cosméticos, de papel, de adesivos e de embalagens para alimentos.

3.4 FILMES POLIMÉRICOS

Filmes poliméricos são placas de materiais poliméricos que possuem espessura inferior a 0,254 mm (CANEVAROLO JR., 2006). Eles são produzidos principalmente pela técnica de extrusão e aplicados majoritariamente em embalagens, em sacolas plásticas e na agricultura. Tradicionalmente, os filmes poliméricos são produzidos a partir de poli(tereftalato de etileno), polietileno de baixa densidade e polietileno de baixa densidade linear, polipropileno e poli(cloreto vinila) (ABIPLAST, 2015).

Além da extrusão, outras técnicas podem ser aplicadas na formação de filmes poliméricos, como aquelas usadas por Fakhouri *et al.* (2013) para a produção de filmes poliméricos de amido e gelatina: espalhamento, sopro e compressão. Dentre estas, a mais comum na pesquisa para produção de filmes poliméricos de amido e gelatina é a técnica de espalhamento (ACOSTA *et al.*, 2015; AL-HASSAN & NORZIAH, 2012; ALVES *et al.*, 2015; ARVANITTOYANNIS *et al.*, 1997; FAKHOURY *et al.*, 2012).

3.4.1 Produção de filmes pela técnica de espalhamento

A produção de filmes a partir de materiais solúveis em um meio líquido pode ser realizada pela técnica de espalhamento. Esta técnica é dividida em três fases: formação da solução filmogênica, espalhamento e secagem.

Na formação da solução filmogênica, a matéria-prima é solubilizada em meio líquido (mais comumente água) com o emprego de temperatura e sob constante agitação. A solução é então resfriada para ser espalhada. Este espalhamento pode ser realizado com um instrumento que auxilie no controle da espessura do material ou simplesmente vertendo-se a solução, por exemplo, numa placa de Petri. Durante a secagem, a formação do filme se dá pela evaporação do solvente (GENNADIOS, 2002; MALI *et al.*, 2010).

Quando aplicada esta técnica a filmes de amido, dois processos que alteram sua estrutura ocorrem: a gelatinização (durante a produção da solução filmogênica) e a retrogradação (que inicia quando a solução filmogênica começa a ser resfriada).

3.4.2 Alteração de estrutura do amido na formação de filmes: gelatinização e retrogradação

A partir do amido pode-se obter um material termoplástico por meio de dois processos diferentes: fusão e gelatinização. Na gelatinização é adicionado teor de água superior a 90%, enquanto que na fusão o amido é aquecido na presença de menor teor de água. Em ambos são aplicadas altas temperaturas a fim de romper os grânulos de amido e alterar sua estrutura, originalmente semicristalina, para uma estrutura amorfa (MALI *et al.*, 2010).

A gelatinização do amido começa pelas regiões amorfas, onde as ligações de hidrogênio são mais fracas. A amilose então é lixiviada do grânulo e, por fim, ocorre a solubilização das moléculas de amido. Ainda que haja uma temperatura característica do pico do processo de gelatinização, ele ocorre em uma faixa de temperaturas que é característica das diferentes fontes e tipos de amido (SINGH *et al.*, 2003). Para o amido de milho, Fakhouri *et al.* (2015) empregaram como temperatura de gelatinização 85°C e Qiu *et al.* (2016) encontraram temperatura de 72°C.

Após a gelatinização, durante o resfriamento do amido gelatinizado, bem como durante seu armazenamento, as cadeias de amilose e amilopectina tendem a se reorganizar em um estado ordenado, cristalino. Esta alteração de estrutura é conhecida como retrogradação (ELIASSON, 2006). O avanço da retrogradação altera as propriedades dos materiais formados através da gelatinização do amido e é característica do envelhecimento do material.

Na formação de filmes poliméricos, as duas frações do amido (a amilose e a amilopectina) possuem diferentes cinéticas de retrogradação, que são dependentes da temperatura e da umidade relativa durante a secagem dos filmes. A recristalização da amilose é de cinética mais rápida do que a da amilopectina (MALI *et al.*, 2010).

Na ausência de plastificante, as cadeias de amilopectina tendem a permanecer no estado amorfo, enquanto que as de amilose apresentam grau de cristalinidade próximo aos 35%. Na presença do plastificante, o grau de cristalização da amilose se mantém próximo aos 35% independentemente da umidade relativa ambiente. A amilopectina, por sua vez, tem sua cristalização favorecida, na presença de plastificante, em maiores umidades relativas, indo de polímero amorfo quando em 0% de umidade relativa, até valores próximos de 35% de cristalinidade em 100% de umidade relativa (RINDLAV-WESTLING *et al.*, 1998).

O aumento na temperatura de secagem também interfere nas propriedades dos filmes. Maiores temperaturas aceleram o processo de secagem, diminuindo o tempo durante o qual as cadeias possuem mobilidade para se reorganizarem em estrutura semicristalina. Isto torna a secagem mais rápida do que a retrogradação. Assim, filmes obtidos em maiores temperaturas de secagem (consequentemente em menor tempo) são menos cristalinos do que aqueles obtidos em menores temperaturas de secagem (MALI *et al.*, 2010).

3.4.3 Filmes poliméricos produzidos a partir de amido e de gelatina

Os filmes obtidos a partir de amido, de gelatina, e da mistura de ambos são há anos estudados, mas ainda relevantes e objetos de novas pesquisas, conforme mostra o Quadro 2. O estudo destes filmes ocorre, principalmente, com o objetivo de empregá-los na indústria alimentícia.

Gelatina recuperada de diversas fontes como peixes, bovinos e suínos pode ser empregada na produção de filmes. O mesmo ocorre com o amido, que é extraído de fontes como a mandioca, o milho e a batata entre outros. O amido pode sofrer processos de modificação química como a oxidação, a reticulação e a hidroxipropilação. Estes processos alteram as propriedades dos filmes produzidos, podendo torná-los mais resistentes às condições de armazenamento e diminuir sua afinidade pela água (MALI *et al.*, 2010).

Observa-se no Quadro 2 a frequente utilização de plastificantes na formulação dos filmes. Plastificantes são moléculas de baixa massa molar que formam ligações de hidrogênio e estabelecem interações do tipo força de van der Waals com as cadeias poliméricas, reduzindo com isto as interações existentes entre estas. Isto torna maior a mobilidade das cadeias, aumentando a flexibilidade e alongamento dos filmes, mas diminuindo sua resistência à tração. O caráter hidrofílico dos plastificantes aumenta a solubilidade e a permeabilidade ao vapor de água dos filmes (GENNADIOS, 2002). Dentre os plastificantes empregados, destacam-se o sorbitol e o

glicerol. O último tem como vantagem de aplicação o fato de ser um subproduto da indústria de biodiesel.

Principais matérias-primas	Plastificantes	Autor
Amido de batata e gelatina	Glicerol, sorbitol e sacarose	Arvanitoyannis <i>et al.</i> (1997)
Amido de mandioca e gelatina	Açúcar invertido e sacarose	Veiga-Santos <i>et al.</i> (2007)
Gelatina bovina e de peixe e quitosana	Glicerol e sorbitol	Gómez-Estaca <i>et al.</i> (2011)
Amido de sagu e gelatina de peixe	Glicerol e sorbitol	Al-Hassan e Norziah (2012)
Gelatina suína, bovina e de peixe	Glicerol	Nur Hanani <i>et al.</i> (2012)
Amido de mandioca e gelatina	Glicerol e sorbitol	Fakhouri <i>et al.</i> (2012)
Amido de milho hidroxipropilado e oxidado	--	Menzel <i>et al.</i> (2013)
Gelatina e proteína isolada de peixe	Glicerol	Arfat <i>et al.</i> (2014)
Amido de milho e gelatina bovina	Glicerol	Alves <i>et al.</i> (2015)
Amido de mandioca e gelatina bovina	Glicerol	Acosta <i>et al.</i> (2015)
Gelatina, óleo de cânhamo e de sálvia	Glicerol	Cozmuta <i>et al.</i> (2015)
Amido de mandioca, gelatina	Glicerol e sorbitol	Fakhouri <i>et al.</i> (2015)
Amido de batata	Uréia	Rychter <i>et al.</i> (2016)
Amido de batata, nanopartículas de prata e de montmorilonita	--	Cheviron <i>et al.</i> (2016)
Gelatina bovina e agentes antimicrobianos	Glicerol	Clarke <i>et al.</i> (2016)

Quadro 2. Trabalhos envolvendo a produção de filmes a partir de amido, de gelatina e da mistura de ambos. Identificação dos plastificantes e de outras matérias-primas empregadas no processo.

3.4.3.1 Formulação, produção e armazenamento

De um modo geral, para obtenção dos filmes de amido de milho e de gelatina, a solução filmogênica é produzida com 2 a 10% de massa seca (que compreende o somatório das massas de amido, gelatina e plastificante) em água. Empregam-se proporções variadas de amido e gelatina,

e aplica-se plastificante em teores que variam de 10 a 30% em massa em função do somatório das massas de amido e gelatina (ACOSTA *et al.*, 2015; AL-HASSAN & NORZIAH, 2012; ARVANITOYANNIS *et al.*, 1998; ARVANITOYANNIS *et al.*, 1997; FAKHOURY *et al.*, 2012).

Com relação ao processamento, a gelatina é diluída em água com agitação constante a temperaturas que variam de 40 a 100°C por períodos de 10 a 30 min. O amido é gelatinizado em água com agitação constante a temperaturas que variam de 85 a 95°C por 15 a 30 min. As duas soluções são então misturadas e o plastificante é adicionado (ACOSTA *et al.*, 2015; AL-HASSAN & NORZIAH, 2012; FAKHOURY *et al.*, 2012).

O filme é então formado pela técnica de espalhamento. Diferentes temperaturas, umidades relativas e tempos de secagem são empregados. Al-Hassan e Norziah (2012), assim como Fakhoury *et al.* (2012) mantiveram a temperatura em 25°C por 24 h para secagem dos filmes. Alves *et al.* (2015) empregaram temperatura de 25°C e 50% de umidade relativa. Acosta *et al.* (2015) realizaram o processo à temperatura de 25°C e umidade relativa de 45% por 48 h. Arvanitoyannis *et al.* (1997) utilizaram duas temperaturas: 20°C e 60°C, levando, respectivamente, uma semana e 6 h para completa secagem dos filmes.

Após a secagem, os filmes são armazenados em condições constantes de temperatura e umidade relativa. A primeira varia, de acordo com os autores estudados, de 23 a 30°C e a segunda de 52 a 75% (ACOSTA *et al.*, 2015; AL-HASSAN & NORZIAH, 2012; FAKHOURY *et al.*, 2012; VEIGA-SANTOS *et al.*, 2007).

3.4.3.2 *Propriedades mecânicas, físico-químicas e de barreira*

O Quadro 3 apresenta o comportamento dos filmes de amido e de gelatina em relação a propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento na ruptura), térmicas (temperatura de transição vítrea), químicas (solubilidade, umidade no equilíbrio) e de barreira (permeabilidade ao vapor de água) em função de alterações em sua formulação e em suas condições de produção e armazenamento. As faixas de valores encontradas para as mesmas propriedades por alguns dos autores discutidos no Quadro 3 são apresentadas na Tabela 4.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Propriedades avaliadas	Alterações provocadas nos filmes com:					Emprego de glicerol em detrimento do emprego de sorbitol ^g
	Aumento do teor de amido	Aumento do teor de gelatina	Aumento do teor de plastificante	Aumento na temperatura de secagem	Aumento no tempo de armazenamento	
Resistência à tração	Aumenta ^{a,b}	Diminui ^{a,b,d}	Diminui ^{a,b,e}	Diminui ^e	Aumenta ^c	Diminui ^{a,d}
		Aumenta ^c				Aumenta ^{e,f}
Alongamento na ruptura	Diminui ^{a,b}	Aumenta ^{a,c,d}	Aumenta ^{a,b,e}	Diminui ^e	Diminui ^c	Aumenta ^a
		Diminui ^b				Diminui ^{e,f,d}
Permeabilidade ao vapor de água	--	Aumenta ^{a,d}	Aumenta ^e	Aumenta ^{e,f}	--	Diminui ^{a,e,f}
Umidade de equilíbrio	--	Aumenta ^a	--	--	--	Aumenta ^a
Solubilidade em água	--	Aumenta ^d	--	--	--	--

Quadro 3. Alterações do comportamento – aumento ou diminuição dos valores de algumas propriedades - de filmes produzidos a partir de amido e de gelatina de acordo com alterações de formulação e de condições de produção e armazenamento dos mesmos.

Notas:

^aAl-Hassan & Norziah (2012);

^bVieira-Santos *et al.* (2007);

^cAcosta *et al.* (2015);

^dFakhoury *et al.* (2012);

^eArvanitoyannis *et al.* (1997);

^fArvanitoyannis *et al.* (1998);

^gNeste caso, aumento de uma propriedade indica que a mesma é maior com o emprego de glicerol do que com o emprego de sorbitol; diminuição de uma propriedade indica que a mesma é menor com o emprego de glicerol do que com o emprego de sorbitol.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Tabela 2. Valores encontrados para propriedades mecânicas, térmicas, químicas e de barreira de filmes de amido e de gelatina.

Propriedades avaliadas	Autores			
	Arvanitoyannis <i>et al.</i> (1997)	Fakhoury <i>et al.</i> (2012)	Al-Hassan & Norziah (2012)	Acosta <i>et al.</i> (2015)
Composição	Amido solúvel + gelatina + glicerol ou sorbitol	Amido de mandioca + gelatina + glicerol ou sorbitol	Amido de sagu + gelatina de peixe + glicerol ou sorbitol	Amido de mandioca + gelatina bovina + glicerol
Resistência à tração (MPa)	11,4 – 37,5	64,29 – 170,31	1,28 – 18,06	4 – 37
Alongamento na ruptura (%)	1,2 – 44,7	3,81 – 11,52	5,53 – 102,31	4 – 19
Permeabilidade ao vapor de água (g·mm·m ⁻² ·dia ⁻¹ ·kPa ⁻¹)	0,2 – 27,4 ^a	3,59 – 7,45 ^b	≈2,6 – ≈8,2 ^c	129,6 – 151,2 ^d
Solubilidade em água (%)	--	20,81 – 39,51	--	--

Notas:

^a Taxa de permeação de vapor de água - g·m⁻¹·seg⁻¹·Pa⁻¹·x10⁻¹¹^b Gradiente de umidade utilizado no ensaio de permeabilidade ao vapor de água = 0 – 75 % U.R^c Gradiente de umidade utilizado no ensaio de permeabilidade ao vapor de água = 0 – 100% U.R.^d Gradiente de umidade utilizado no ensaio de permeabilidade ao vapor de água = 53 – 100 % U.R.

3.5 FILMES POLIMÉRICOS COMO COBERTURA DE SOLO NA AGRICULTURA

Coberturas de solo são aplicadas em cultivos agrícolas a fim de manter a umidade do solo, regular sua temperatura e controlar o crescimento de ervas daninhas (TOUCHALEAUME *et al.*, 2015). As coberturas poliméricas têm sido usadas desde o século XX. O aumento na produtividade e a diminuição no uso de herbicidas e pesticidas são alguns dos resultados obtidos a partir desta prática (BRIASSOULIS, 2007).

De acordo com a Agriculture, Plastics and Environment Europe (APE, 2015), o polietileno representa 60% (aproximadamente 502.000 toneladas) do total dos plásticos usados na agricultura. Apenas 43% dos plásticos de agricultura usados na Europa são recuperados do solo, sendo que metade deste percentual é reciclado. Visto que o polietileno não é um material biodegradável, presume-se que haja um acúmulo de quantidade substancial deste material no meio ambiente.

Em vista da problemática apresentada pelo uso de polietileno como cobertura de solo, filmes poliméricos biodegradáveis vêm sendo estudados como alternativa para uso na agricultura. Poli(ácido láctico) (PLA), blendas de copoliéster e amido, além do carbonato de polipropileno são alguns dos materiais empregados na produção destes filmes (LI *et al.*, 2014; TOUCHALEAUME *et al.*, 2015).

Destaca-se o emprego de amido para a produção industrial de filmes que podem ser aplicados como cobertura de solo. A Tabela 3 apresenta algumas marcas comerciais de polímeros à base de amido quem podem ser usados na fabricação de filmes poliméricos utilizados na agricultura e suas respectivas propriedades mecânicas.

Tabela 3. Marcas comerciais de filmes fabricados com o uso de amido e empregados como cobertura de solo e respectivas propriedades mecânicas

Produto	Bioplast 500	Mater-Bi	Biomind
Fabricante	Biotec	Novamont	Cabopol
Composição	Contém amido de batata	À base de amido de milho	À base de amido de milho
Resistência à tração ^a (MPa)	29	20 – 40	20 – 30
Alongamento na ruptura ^a (%)	250	100 – 300	300 – 500

Fonte: Biotec (2016); Novamont (2016); Cabopol (2016)

Notas:

^a De acordo com a ISO 527

3.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O REFERENCIAL TEÓRICO

Os trabalhos desenvolvidos por outros autores sobre filmes poliméricos de amido e gelatina indicam o processo produtivo e discutem as propriedades e aplicações de materiais produzidos com gelatina grau alimentício e, de maneira geral, aplicados como embalagens na indústria alimentícia.

Dois fatores induzem à busca por aplicações alternativas àquelas voltadas à indústria alimentícia para os filmes produzidos neste trabalho. O primeiro reside na origem da gelatina empregada: resíduo de couro curtido ao cromo (III). O cromo, em seu estado trivalente, é um micronutriente necessário ao desenvolvimento de animais e vegetais. Porém, em altas concentrações, torna-se um metal tóxico. Seu arraste para a gelatina e, conseqüentemente, para os filmes, precisa portanto ser avaliado. O segundo fator trata da ausência de processos de purificação e esterilização desta gelatina, o que torna sua obtenção mais simples e menos onerosa, mas impede o emprego do material com ela fabricado em contato direto com alimentos.

Traz-se como alternativa, a partir do supracitado, a aplicação dos filmes poliméricos de amido de milho e de gelatina extraída de RCCC como cobertura de solo. Deve-se para tanto observar as restrições à aplicação de cromo no solo, podendo-se nortear por normas que regulamentam os teores de cromo permitidos em fertilizantes. A avaliação do teor de cromo nos filmes também deve levar em consideração que tais filmes serão descartados e, portanto, normas referentes à classificação de resíduos precisam ser consideradas.

O Ministério da Agricultura e Pecuária, em sua Instrução Normativa N° 27 (MAPA, 2006), indica que fertilizantes não podem conter teores de cromo superiores a $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Já a ABNT NBR 10.004 (ABNT, 2004b) estabelece que, para ser classificado como não tóxico, o lixiviado de resíduos submetidos ao ensaio de lixiviação conforme descrito na ABNT NBR 10.005 (ABNT, 2004b) não poderá conter teor de cromo superior a $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A importância do estudo e aprimoramento de filmes poliméricos de amido de milho e de gelatina extraída de RCCC fica evidente após a revisão aqui exposta. A carência de informações na literatura sobre a influência da gelatina de RCCC em filmes de amido de milho e a viabilidade de aplicação deste material podem ser neste trabalho parcialmente suprimidas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

A gelatina empregada na produção dos filmes poliméricos foi extraída de RCCC fornecido pelo curtume Peles Pampa (Portão – RS, Brasil). O resíduo pode ser visualizado na Figura 5. Ele é proveniente da operação de rebaixe de couro *wet-blue*; o mesmo lote foi empregado para todos os ensaios de extração de gelatina. Óxido de cálcio grau P.A. (Cinética, Brasil), óxido de magnésio grau P.A. (Vetec, Brasil) e água deionizada também foram utilizados na extração de gelatina. Gelatina comercial incolor em pó sem sabor (Dr. Oetker, Brasil) foi testada para fins de comparação com a gelatina extraída de RCCC.



Figura 5. Amostra do RCCC.

Para a produção de filmes poliméricos, foram empregados, além da gelatina, amido de milho nativo comercial (Yoki, Brasil), glicerol grau P.A. e sorbitol grau P.A. (Cinética, Brasil).

4.2 MÉTODOS

A Figura 6 apresenta o procedimento empregado neste trabalho desde a extração da gelatina até a produção dos filmes. Nela são apresentadas as variáveis testadas na extração de gelatina (processo de hidrólise) e na produção de filmes por espalhamento.

Com exceção de alguns ensaios de caracterização (para os quais os locais de execução serão devidamente indicados), os procedimentos experimentais e análises das matérias-primas e

produtos foram executados no Laboratório de Energia e Bioprocessos da Universidade de Caxias do Sul (LEBIO – UCS).

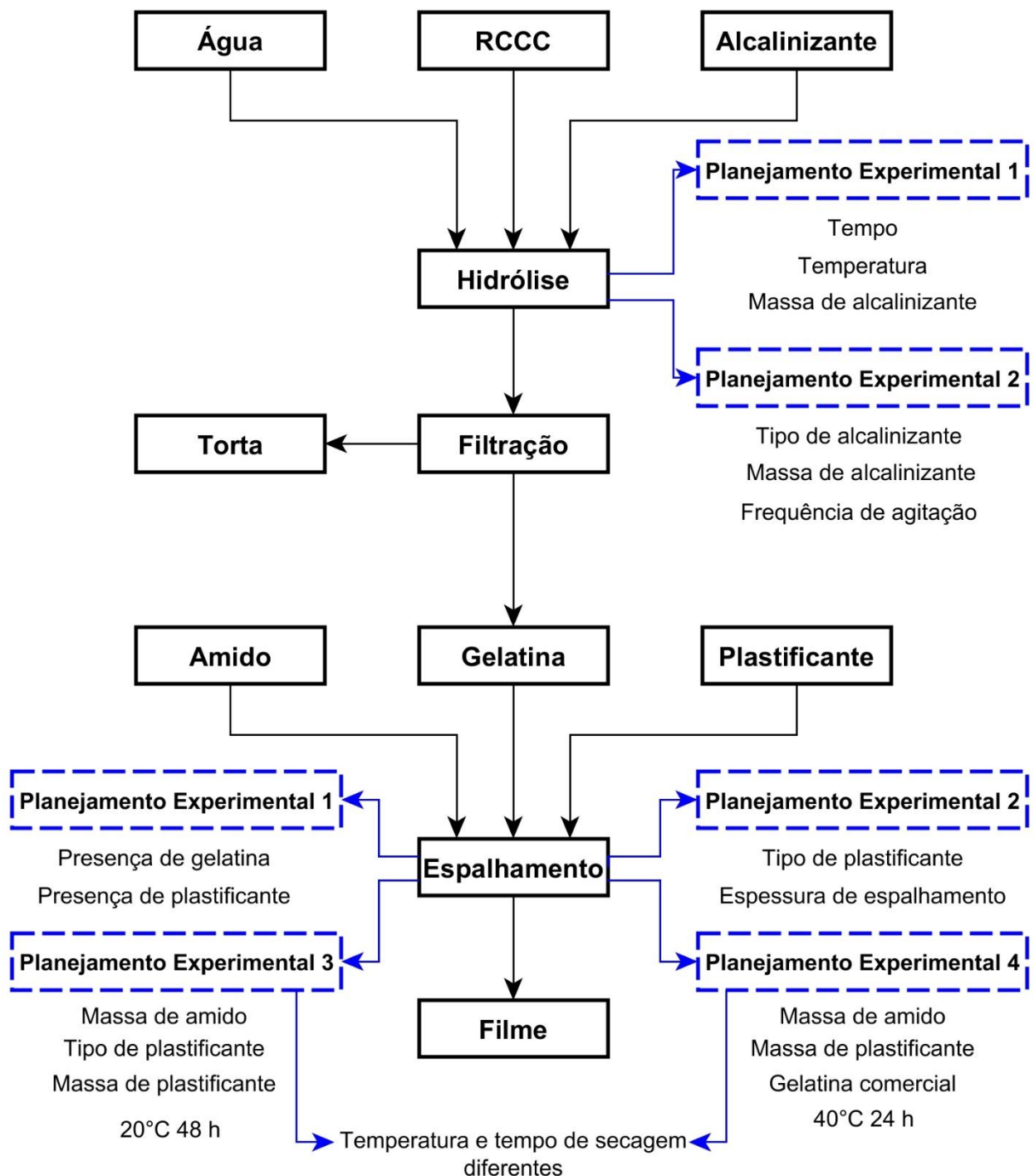


Figura 6. Fluxograma do processo de extração de gelatina e de produção de filmes poliméricos de amido de milho e de gelatina de resíduos de couro curtido ao cromo (III). As variáveis testadas em cada planejamento experimental da extração de gelatina (processo de hidrólise) e da produção de filmes (técnica de espalhamento) estão listadas abaixo da numeração do respectivo planejamento.

4.2.1 Recuperação de gelatina a partir de resíduos de couro curtido ao cromo (III)

A metodologia de extração de gelatina foi adaptada dos trabalhos de Cabeza *et al.* (1998), Dettmer *et al.* (2014), Jiang *et al.* (2000), Kolomaznik *et al.* (1999), Mu *et al.* (2003) e Taylor *et al.* (1998).

A gelatina foi extraída do RCCC por meio de hidrólise alcalina. Neste processo, o cromo presente no resíduo tende a precipitar na forma de hidróxido, o que diminui o seu teor solubilizado.

Dois planejamentos experimentais foram executados a fim de determinar, dentro dos níveis aqui testados para cada variável, a condição ótima de recuperação de gelatina. Tal condição é aquela que produz a gelatina com a maior razão proteína/cromo, ou seja, com menor teor de cromo e maior teor de proteína.

Em todos os ensaios de hidrólise, 50 g de RCCC foram misturados com o agente alcalinizante e 250 mL de água em um frasco erlenmeyer. A hidrólise foi conduzida em um *shaker* do tipo orbital (MA 832, Marconi, Brasil) com controle de frequência de agitação, temperatura e tempo. A mistura resultante, ainda quente, foi separada por filtração a vácuo originando uma torta sólida e gelatina em meio aquoso. A gelatina de RCCC em meio aquoso será denominada, a partir deste ponto, apenas por “gelatina de RCCC”.

A gelatina foi armazenada em geladeira a aproximadamente 4°C por, no máximo, 10 dias antes de ser caracterizada ou empregada na produção de filmes poliméricos. Parte da torta sólida gerada foi seca a 105°C e armazenada para futuros testes de reaproveitamento. Tais testes não serão abordados neste trabalho.

Para a posterior produção de filmes poliméricos foi empregada gelatina extraída de RCCC nas condições ótimas de hidrólise. O balanço de massa para a recuperação desta gelatina foi calculado a fim de prever o volume produzido a partir de uma determinada massa de RCCC.

O primeiro planejamento experimental para extração de gelatina foi do tipo 2^k com ponto central. Ele foi empregado para determinação da temperatura e do tempo ótimos da hidrólise alcalina. Neste planejamento, MgO foi empregado como agente alcalinizante e a frequência de agitação foi mantida fixa a 150 rpm. As amostras foram produzidas em duplicata. A Tabela 4 indica as condições de produção empregadas em cada amostra.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 4. Codificação das amostras do planejamento experimental empregado na determinação do tempo e da temperatura ótima para a extração de gelatina de RCCC por meio de hidrólise alcalina.

Amostra de gelatina	Massa de agente alcalinizante (g)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
G1A	1,2 ^a	70,0 ^b	4,0 ^a
G2A	1,2 ^a	70,0 ^b	6,0 ^b
G3A	1,8 ^b	70,0 ^b	4,0 ^a
G4A	1,8 ^b	70,0 ^b	6,0 ^b
G5A	1,2 ^a	55,0 ^a	4,0 ^a
G6A	1,2 ^a	55,0 ^a	6,0 ^b
G7A	1,8 ^b	55,0 ^a	4,0 ^a
G8A	1,8 ^b	55,0 ^a	6,0 ^b
G9A	1,5 ^c	62,5 ^c	5,0 ^c

Notas:

O agente alcalinizante (MgO) e a velocidade de agitação (150 rpm) não foram variados.

^a Nível baixo do fator ^b Nível alto do fator ^c Ponto central

O segundo planejamento experimental de recuperação de gelatina foi do tipo 2^k com ponto central. Nele foram determinados a velocidade de agitação ótima, o tipo e a massa de agente alcalinizante ótimos para processo de hidrólise alcalina. O tempo e a temperatura de hidrólise foram mantidos constantes em, respectivamente, 6 h e 70°C. As amostras foram produzidas em triplicata. A Tabela 5 indica as condições de produção empregadas em cada amostra.

Tabela 5. Codificação das amostras do planejamento experimental empregado na determinação do tipo e massa de agente alcalinizante e da velocidade de agitação ótima para a extração de gelatina de RCCC por meio de hidrólise alcalina.

Amostra de gelatina	Agente alcalinizante	Massa de agente alcalinizante (g)	Velocidade de agitação (rpm)
G1B	CaO ^b	2,0 ^a	180 ^a
G2B	CaO ^b	2,0 ^a	280 ^b
G3B	MgO ^a	2,0 ^a	180 ^a
G4B	MgO ^a	2,0 ^a	280 ^b
G5B	CaO ^b	4,0 ^b	180 ^a
G6B	CaO ^b	4,0 ^b	280 ^b
G7B	MgO ^a	4,0 ^b	180 ^a
G8B	MgO ^a	4,0 ^b	280 ^b
G9B	MgO/CaO ^c	1,5/1,5 ^c	230 ^c

Notas:

A temperatura (70°C) e o tempo (6 h) não foram variados.

^a Nível baixo do fator ^b Nível alto do fator ^c Ponto central

4.2.2 Caracterização do resíduo de couro curtido ao cromo (III) e da gelatina

O RCCC, a gelatina dele extraída e a gelatina comercial foram caracterizados por meio das análises apresentadas no Quadro 4.

Análise	RCCC	Gelatina extraída de RCCC	Gelatina comercial
pH	X	X	X
Umidade	X	X	X
Cinzas	X	X	X
Proteína (NTK)	X	X	X
TGA		X	X
FTIR		X	X
Cromo	X	X	
Massa Molar		X	X
Sódio, Cálcio e Magnésio		X	

Quadro 4. Análises empregadas na caracterização do resíduo de couro curtido ao cromo, da gelatina extraída deste e da gelatina comercial.

A concentração de gelatina comercial empregada nos ensaios foi de 1,44% ($m \cdot v^{-1}$). Para esta concentração, o teor de proteína em termos de NTK na gelatina comercial diluída é igual ao teor de proteína na gelatina recuperada de RCCC na condição ótima de extração ($2186 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

4.2.2.1 pH

O pH do RCCC foi determinado de acordo com norma da American Society for Testing and Materials (ASTM) D2810-13. Uma alíquota de 5 g de amostra foi misturada a 100 mL de água deionizada. A mistura foi mantida à temperatura ambiente, com ocasional agitação por 4 h. Após este tempo o sistema teve seu pH determinado.

O pH da gelatina extraída de RCCC foi determinado no dia da sua extração, antes da sua refrigeração; o da gelatina comercial foi determinado logo após sua diluição. Todas as medições de pH foram realizadas a temperatura de $20 \pm 5^\circ\text{C}$ com o auxílio de um pHmetro de bancada (modelo 86502, AZ, Taiwan).

4.2.2.2 Umidade

O teor de umidade do RCCC foi determinado de acordo com a norma ASTM D3790-2012. Alíquotas de 5 g foram secas a 100°C em estufa (modelo A35ED, DeLeo, Brasil) até massa constante. A medição da massa das amostras em balança analítica (odelo AUY220, Shimadzu, Japão), antes e após a secagem, permitiu a determinação do teor de umidade das mesmas.

Metodologia semelhante foi empregada na medição do teor de umidade da gelatina, ajustando-se apenas a temperatura de secagem para 105°C, conforme metodologia indicada por Cabeza *et al.* (1998).

4.2.2.3 Cinzas

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a norma ASTM D2617-2012. Alíquotas de aproximadamente 5 g de amostra previamente secas foram submetidas a 600°C em forno do tipo mufla (modelo 1963, Fornitec, Brasil) por 4 h. A medição da massa das amostras em balança analítica (modelo AUY220, Shimadzu, Japão) antes e após terem sido calcinadas permitiu a determinação do teor de cinzas, em base seca.

Metodologia semelhante foi empregada na medição do teor de cinzas da gelatina, ajustando-se apenas o tempo do ensaio para 2 h, conforme indicado por Cabeza *et al.* (1998).

4.2.2.4 Cromo, sódio, cálcio e magnésio

O teor de cromo no RCCC foi determinado na forma de óxido de cromo (III) segundo a norma ASTM D2807-2009. Alíquotas de 5 g de RCCC foram transformadas em cinzas em forno tipo mufla (modelo 1963, Fornitec, Brasil) (600°C, 4 h) e submetidas à oxidação com ácido perclórico, nítrico e sulfúrico (grau P.A.) em chapa de aquecimento. Foi então adicionado excesso de íon I⁻ por meio de solução de KI, que reagiu como Cr⁺⁶ presente na amostra na forma de íon dicromato, liberando iodo. O iodo foi então titulado com tiosulfato de sódio (previamente padronizado com dicromato de potássio) empregando amido como indicador. O teor de óxido de cromo (III) foi então calculado.

O teor de cromo, sódio, cálcio e magnésio na gelatina extraída de RCCC foi determinado pelo Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais da Universidade de Caxias do Sul (LAPAM – UCS). As amostras foram digeridas com ácido nítrico e clorídrico de acordo com o Método 3030-E do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (SMEWW). Após a

digestão, o ensaio foi realizado em espectrômetro de absorção atômica (modelo Analyst 200, Perkin Helmer, EUA) com chama de ar-acetileno segundo o Método 3111-B do SMEWW.

4.2.2.5 *Proteína (Nitrogênio Total Kjeldahl – NTK)*

O teor de proteína do RCCC foi determinado pelo LAPAM – UCS. Para tal foi empregado o método macro Kjeldahl para determinação do nitrogênio total Kjeldahl (NTK) de acordo com a norma ASTM D2868-2010. As amostras foram digeridas em meio ácido a fim de converter o nitrogênio da amostra em íons amônio. Ao alcalinizar o meio, a amônia é liberada, e então destilada e recolhida em solução ácida. A amônia é determinada por retrotitulação com ácido.

O teor de NTK da gelatina foi determinado pelo LAPAM-UCS também pelo método macro Kjeldahl de acordo com a metodologia de ensaio do SMEWW 4500N_{org}B.

4.2.2.6 *Massa molar*

Para a determinação da massa molar das gelatinas foi realizada eletroforese em gel de poliacrilamida contendo 0,1% (m·v⁻¹) de dodecil sulfato de sódio (SDS-PAGE). O gel separador foi preparado a 7,5% (m·v⁻¹), enquanto o gel empilhador foi preparado a 4% (m·v⁻¹), segundo a metodologia descrita por Laemmli (1970). Foram aplicados 2,5; 5,0; 10,0 e 15,0 µL das amostras nas canaletas do gel para a corrida eletroforética em cuba vertical a 110 V por aproximadamente 10 h. O marcador molecular utilizado foi o PageRuler™ Unstained Protein Ladder. A revelação das bandas do gel foi realizada com a incubação do gel durante 30 min em uma solução de 0,2% (m/v) de Coomassie Brilliant Blue G 250, 50% (v·v⁻¹) de etanol e 10% (v·v⁻¹) de ácido acético. Em seguida o gel foi lavado com água destilada e imerso em uma solução de 50% (v/v) de etanol e 10% (v·v⁻¹) de ácido acético por 30 min. Todo o processo de revelação foi realizado sob agitação recíproca de 50 rpm, até que as bandas fossem visualizadas. Os géis foram analisados com auxílio do equipamento Gel Doc XR+.

4.2.3 **Produção de filmes**

A produção de filmes foi realizada em quatro etapas, cada qual compreendendo um diferente planejamento experimental. Diferentes aspectos da produção de filmes foram avaliados em cada etapa, conforme descrito a seguir.

Planejamento experimental 1: determinou as alterações provocadas nas propriedades mecânicas e de espessura do filme quando gelatina extraída de RCCC e plastificante (glicerol) foram adicionados a filmes de amido de milho.

Planejamento experimental 2: determinou as alterações provocadas nas propriedades mecânicas e na espessura dos filmes quando diferentes plastificantes (glicerol e sorbitol) foram empregados e diferentes espessuras de espalhamento foram utilizadas em filmes de amido de milho e de gelatina extraída de RCCC.

Planejamento experimental 3: determinou as alterações provocadas nas propriedades físicas, químicas e mecânicas dos filmes quando diferentes teores de amido e de plastificantes (glicerol e sorbitol) foram empregados nos filmes de amido de milho e gelatina extraída de RCCC.

Planejamento experimental 4: reproduziu parte do planejamento experimental 3, mas em diferente condição de temperatura e tempo de secagem, a fim de determinar as alterações provocadas nas propriedades físicas, químicas e mecânicas dos filmes. Determinou também as alterações de propriedades dos filmes quando gelatina comercial foi empregada no lugar da gelatina extraída de RCCC.

Procedimentos comuns aos quatro planejamentos experimentais são apresentados no itens 4.2.3.1. Procedimentos específicos para a produção de filmes dos diferentes planejamentos são apresentados do item 4.2.3.2 até o 4.2.3.5.

4.2.3.1 Obtenção da solução filmogênica e produção dos filmes pela técnica de espalhamento

A produção de filmes foi realizada por meio da técnica de espalhamento. A metodologia foi baseada em adaptações dos trabalhos de Al-Hassan & Norziah (2012), Arvanitoyannis *et al.* (1997), Arvanitoyannis *et al.* (1998) e Fakhoury *et al.* (2012). O fluxograma da Figura 7 apresenta de forma simplificada o processo de produção dos filmes poliméricos.

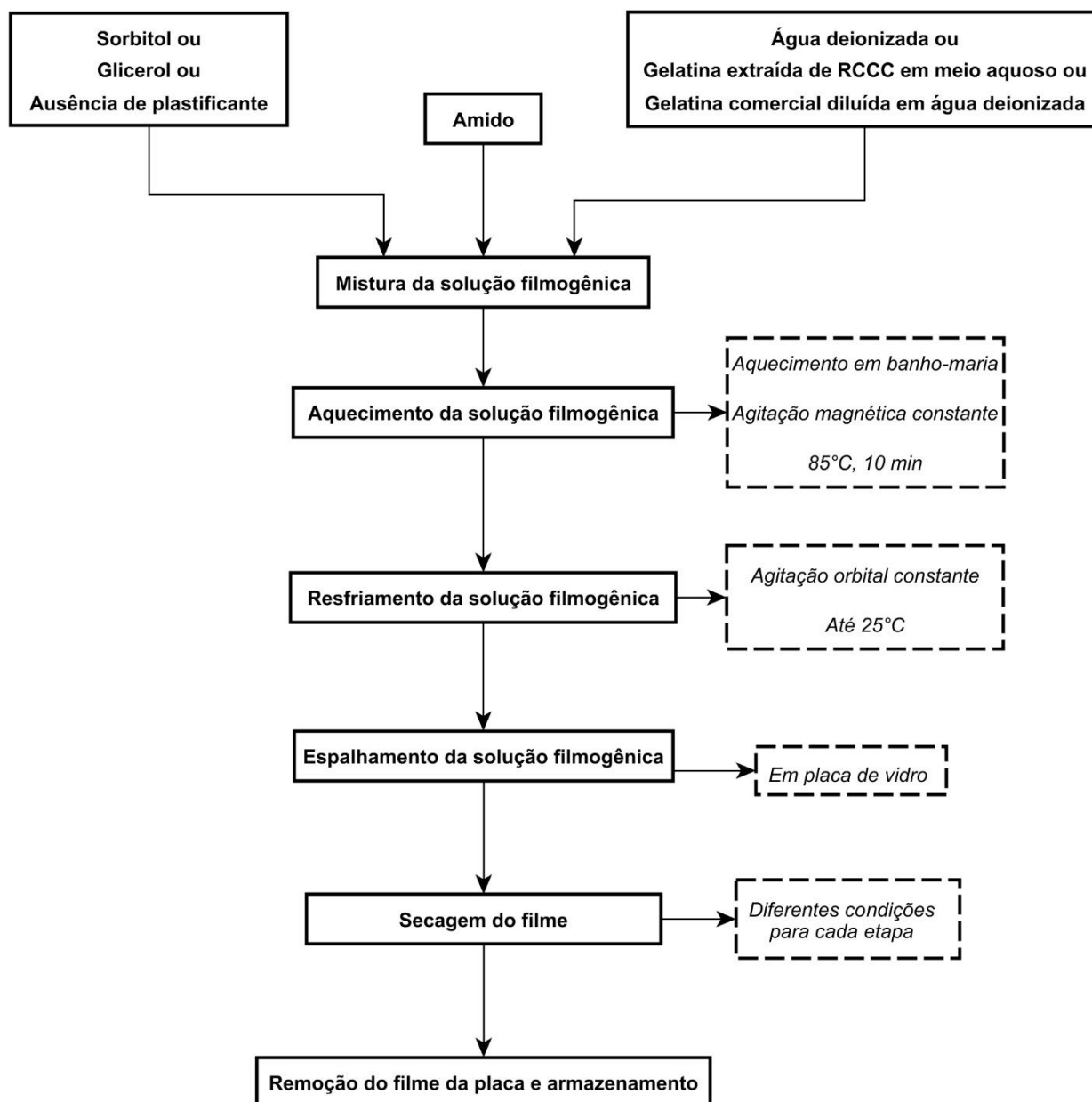


Figura 7. Fluxograma de produção de filmes poliméricos a partir de gelatina de resíduo de couro curtido ao cromo (RCCC) e amido de milho.

Para o preparo da solução filmogênica, a massa de amido foi misturada à de plastificante (quando empregado) em um determinado volume de meio líquido. Três meios líquidos foram empregados (separadamente): água deionizada, gelatina recuperada de RCCC ou gelatina comercial.

A gelatina obtida pela hidrólise do RCCC, já em meio aquoso desde sua produção e refrigerada a 4°C, foi aquecida até 30°C e posteriormente resfriada até temperatura ambiente antes de ser misturada ao amido e ao plastificante. Quando empregada gelatina comercial, esta foi

diluída sob agitação com água deionizada a aproximadamente 60°C e resfriada até temperatura ambiente.

A solução filmogênica foi aquecida até 85°C (temperatura de gelatinização do amido, determinada por meio da técnica de DSC descrita no item 4.2.4.1) e mantida nesta temperatura, com agitação magnética constante, por 10 min. Ela foi então resfriada até aproximadamente 25°C e espalhada sobre uma placa de vidro (com dimensões de 30 x 30 cm) recoberta por manta adesiva de politetrafluoretileno (PTFE). A manta de PTFE facilitou a posterior remoção do filme da placa.

O espalhamento da solução filmogênica na placa foi realizado com o auxílio de um instrumento desenvolvido pelo grupo de pesquisa denominado espessímetro. O instrumento é mostrado na Figura 8. Ele é composto por uma régua de vidro, responsável pelo espalhamento da solução, e uma estrutura metálica, que permite que o instrumento se desloque sobre uma superfície plana. A distância (altura) da régua até a placa de vidro, onde o filme é espalhado, pode ser ajustada, funcionando como uma medida de controle da espessura de espalhamento dos filmes.

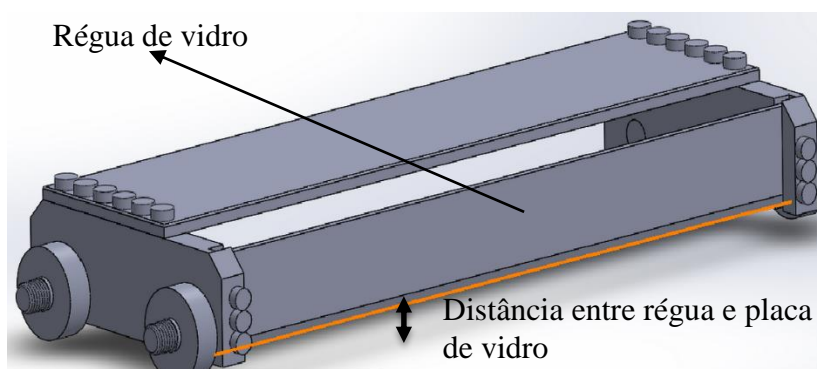


Figura 8. Espessímetro empregado no espalhamento da solução filmogênica

As condições de secagem e armazenamento dos filmes após sua produção variaram nos quatro planejamentos experimentais de produção e serão detalhadas em cada um destes.

4.2.3.2 *Planejamento 1: efeito produzido pelo emprego de gelatina recuperada de resíduo de couro curtido ao cromo (III) e de plastificante na produção de filmes de amido de milho*

A Tabela 6 apresenta as diferentes formulações testadas neste planejamento, todas produzidas em duplicata. Cada filme foi produzido com o emprego de 150 mL de meio líquido (água ou gelatina extraída de RCCC) e 3,5 g de amido, de acordo com planejamento experimental do tipo 2^k.

Tabela 6. Filmes produzidos para a determinação do efeito gerado pelo emprego de gelatina recuperada de RCCC e de plastificante na produção de filmes em associação com amido de milho.

Filme	Solvente empregado na produção da solução filmogênica	Massa de glicerol (g)
F1A	Gelatina	0,45
F2A	Gelatina	0,00
F3A	Água	0,45
F4A	Água	0,00

Notas:

A produção ocorreu sem controle de espessura, com o emprego de 150 mL de solvente e 3,5 g de amido.

Estes filmes foram produzidos de maneira ligeiramente diferente daquela descrita no item 4.2.2.1. Eles não foram espalhados com auxílio de espessímetro: a solução filmogênica foi vertida cuidadosamente na placa plana de vidro e o espalhamento se deu naturalmente.

O controle de umidade e temperatura ambiente durante a secagem foi realizado utilizando-se ar condicionado programado para temperatura de 25°C em modo automático. Os filmes foram armazenados nas condições de temperatura e umidade ambiente do laboratório por períodos de 5 a 10 dias antes de serem analisados. As propriedades mecânicas de alongamento na ruptura e de resistência máxima à tração, bem como a espessura dos filmes, foram avaliadas.

4.2.3.3 *Planejamento 2: efeito produzido pela variação da espessura de espalhamento e do tipo de plastificante empregado na produção dos filmes*

A Tabela 7 apresenta as condições de produção dos filmes deste planejamento. Cada filme foi produzido com 200 mL de gelatina recuperada de RCCC, 8 g de amido de milho e 1,6 g de plastificante, em duplicata, de acordo com planejamento experimental do tipo 2^k.

Tabela 7. Filmes produzidos para a determinação do efeito produzido pela alteração da espessura de espalhamento e do tipo de plastificante empregado.

Filme	Espessura de espalhamento (mm)	Plastificante
F1B	0,5	Glicerol
F2B	2,0	Glicerol
F3B	0,5	Sorbitol
F4B	2,0	Sorbitol

Notas:

Os filmes foram produzidos com 200 mL de gelatina de RCCC, 8 g de amido de milho e 1,6 g de plastificante.

O controle de umidade e temperatura ambiente durante a secagem dos filmes foi realizado utilizando-se ar condicionado programado para temperatura de 25°C em modo automático. Os filmes foram armazenados nas condições de temperatura e umidade ambiente do laboratório por períodos de 5 a 10 dias antes de serem analisados. As propriedades mecânicas de alongamento na ruptura e de resistência máxima à tração, bem como a espessura dos filmes, foram avaliadas.

4.2.3.4 Planejamento 3: efeito produzido pela variação da massa de amido, do tipo e da massa de plastificante na produção dos filmes

Neste planejamento, diferentes concentrações dos plastificantes glicerol e sorbitol foram avaliadas, assim como diferentes massas de amido, conforme apresentado na Tabela 8. Na produção dos filmes foram empregados 200 mL de gelatina e espessura de espalhamento igual a 2,0 mm, de acordo com planejamento do tipo fatorial completo 2 x 3 x 3.

Tabela 8. Filmes obtidos para a determinação do efeito produzido pela variação da massa de amido, e tipo e massa de plastificante empregado.

Filme	Massa de amido (g)	Plastificante	Percentual de plastificante (g·100g ⁻¹ amido)
F1C	6,4	--	0
F2C	6,4	Sorbitol	10
F3C	6,4	Sorbitol	20
F4C	6,4	Glicerol	10
F5C	6,4	Glicerol	20
F6C	8,0	--	0
F7C	8,0	Sorbitol	10
F8C	8,0	Sorbitol	20
F9C	8,0	Glicerol	10
F10C	8,0	Glicerol	20
F11C	9,6	--	0
F12C	9,6	Sorbitol	10
F13C	9,6	Sorbitol	20
F14C	9,6	Glicerol	10
F15C	9,6	Glicerol	20

Notas:

Filmes produzidos com 200 mL de gelatina de RCCC e amido de milho com espessura de espalhamento de 2,0 mm. A secagem destes se deu em temperatura de aproximadamente 20°C por 48 h.

Cada filme foi produzido em duplicata e a secagem ocorreu com umidade e temperatura controladas por ar condicionado programado em modo de desumidificação a 25°C, o que resultou em temperatura real de aproximadamente 20°C no ambiente. Eles foram armazenados nas condições de temperatura e umidade ambiente do laboratório por períodos de 5 a 10 dias antes de serem analisados.

As amostras foram avaliadas de acordo com as propriedades mecânicas de alongamento na ruptura e resistência máxima à tração, solubilidade em água, isoterma de sorção de água, espessura e gramatura.

4.2.3.5 *Planejamento 4: efeito produzido pela alteração das condições de secagem dos filmes e comparação dos filmes de amido de milho e de gelatina de resíduo de couro curtido ao cromo (III) com os de amido de milho e de gelatina comercial*

Neste planejamento, as amostras F1C, F5C, F6C e F10C do planejamento 3 de produção de filmes foram reproduzidas em diferentes condições de secagem: 40°C por 24 h em estufa. Adicionalmente, filmes foram produzidos com gelatina comercial a fim de traçar um comparativo com os filmes produzidos com a gelatina recuperada de RCCC. A Tabela 9 apresenta as formulações testadas neste planejamento. Na produção dos filmes foram empregados 200 mL de meio líquido (gelatina de RCCC ou gelatina comercial em solução aquosa) e espessura de espalhamento de 2,0 mm. Quando empregado plastificante (glicerol), este foi utilizado em proporção de 20 g para cada 100 g de amido.

Tabela 9. Filmes obtidos para a determinação do efeito produzido pela variação na temperatura e tempo de secagem.

Filme	Meio líquido	Massa de amido (g)	Plastificante
F1D	Gelatina extraída de RCCC	6,4	--
F2D	Gelatina extraída de RCCC	6,4	Glicerol
F3D	Gelatina extraída de RCCC	8,0	--
F4D	Gelatina extraída de RCCC	8,0	Glicerol
F5D	Gelatina comercial	8,0	--
F6D	Gelatina comercial	8,0	Glicerol

Notas:

A produção dos filmes ocorreu com o uso de 200 mL de meio líquido e espessura de espalhamento de 2,0 mm. O material foi seco a 40°C por 24 h. Quando empregado, o plastificante foi aplicado em proporção de 20 g para cada 100 g de amido.

Após a produção, os filmes foram armazenados nas condições de temperatura ambiente do laboratório e umidade controlada a 50% por períodos de 5 a 10 dias antes de serem analisados.

Os filmes foram avaliados de acordo com as propriedades mecânicas de alongamento na ruptura e resistência máxima à tração, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água, isotermas de sorção de água, espessura e gramatura.

4.2.3.6 *Produção de filmes para termogravimetria, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e microscopia ótica*

Para a realização de termogravimetria, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia ótica (MO), filmes com a composição apresentada na Tabela 10 foram produzidos em duplicatas. As soluções filmogênicas foram espalhadas em placas de Petri recobertas por mantas de PTFE. A secagem ocorreu com umidade e temperatura controladas por ar condicionado programado em modo de desumidificação a 25°C. Para cada filme, 60 mL do meio aquoso foram misturados a 2,0 g de amido (quando presente na formulação) e 0,4 g de plastificante (quando presente na formulação). Os demais procedimentos de obtenção do filme seguiram o determinado no item 4.2.3.1.

Tabela 10. Formulação dos filmes empregados nos testes de FTIR e TGA.

Filme	Meio líquido	Amido	Plastificante
G(C)	Solução aquosa de gelatina comercial	Não	Não
G(C) + A	Solução aquosa de gelatina comercial	Sim	Não
G(RCCC)	Gelatina extraída de RCCC	Não	Não
G(RCCC) + A	Gelatina extraída de RCCC	Sim	Não
G(RCCC) + A + GLI	Gelatina extraída de RCCC	Sim	Glicerol
G(RCCC) + A + SOR	Gelatina extraída de RCCC	Sim	Sorbitol
A	Água deionizada	Sim	Não

Todos os filmes foram produzidos com 60 mL de meio líquido, 2,0 g de amido e, quando presente, 0,4 g de plastificante.

4.2.4 **Caracterização do amido de milho**

4.2.4.1 *Determinação da temperatura de gelatinização*

A temperatura de gelatinização do amido foi determinada por meio da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), realizada em um instrumento de análise simultânea

TG/DSC (STA, Jupiter 449, Netzsch, Alemanha). 2,5 g de amido foram dispersados em 100 mL de água deionizada e dispostos em cadinho de alumina com tampa. A dispersão foi então aquecida de 20 a 120°C a uma taxa de 10°C·min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio, de acordo com metodologia apresentada por Karlsson & Eliasson (2003).

4.2.4.2 *Teor de amilose e amilopectina*

O teor de amilose foi determinado pelo método espectrofotométrico recomendado por Martínéz & Cuevas (1989). Neste método, o amido é gelatinizado em meio alcalino na presença de álcool etílico. O meio é posteriormente acidificado e nele é adicionada solução de iodo, com o qual a amilose forma complexos de coloração azul. A leitura das absorbâncias das amostras foi realizada em espectrofotômetro (Modelo SP 22, Biospetro, Brasil) em comprimento de onda de 600 nm.

Para o cálculo da concentração de amilose, uma curva de calibração foi construída a partir de amilose pura. O teor de amilopectina foi calculado por diferença, considerando-se o somatório de amilose e amilopectina igual a 100%.

4.2.4.3 *Umidade e cinzas*

O teor de umidade e cinzas do amido de milho foi determinado seguindo as mesmas metodologias apresentadas nos itens 4.2.2.2 e 4.2.2.3 para a gelatina.

4.2.5 **Caracterização da solução filmogênica**

4.2.5.1 *Viscosidade dinâmica*

A viscosidade dinâmica da solução filmogênica foi determinada no Laboratório de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul (LENQ – UCS), tendo por método o recomendado por Al-Hassan & Norziah (2012). A medição foi realizada empregando um viscosímetro (Modelo DV-II +, Brookfield, EUA) com spindle LV-2 e rotação variável dependendo da amostra (12 a 100 rpm), a fim de manter o torque dentro da faixa adequada de operação do equipamento (10 a 100%). Após a formação da solução filmogênica (mistura dos componentes e aquecimento a 85°C por 10 min sob agitação magnética), esta foi resfriada a 28°C e, ao atingir tal temperatura, teve sua viscosidade determinada.

4.2.6 Caracterização dos filmes

Os filmes foram caracterizados por meio das análises apresentadas a seguir.

4.2.6.1 *Propriedades mecânicas*

As propriedades mecânicas de alongamento na ruptura e resistência máxima à tração dos filmes foram determinadas por meio de ensaios de tensão sob tração. O método ASTM D882-2012 foi empregado na determinação da resistência máxima à tração e alongamento na ruptura. Para cada filme, cinco corpos de prova retangular de 2 x 10 cm foram armazenados a temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 10\%$ por pelo menos 40 h. Os corpos de prova foram então ensaiados em um equipamento de testes universais (Emic, Modelo DL2000, Brasil) sendo submetidos a uma taxa de separação de $25 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ com célula de carga com capacidade de 20 kN. Os ensaios foram realizados pelo Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (LPOL – UCS).

4.2.6.2 *Espessura*

A espessura dos filmes foi determinada com o uso de um medidor de espessura de camadas (Modelo 345, Elcometer), capaz de medir espessuras variáveis de 0 a 12.500 μm com precisão de 2,5 μm .

4.2.6.3 *Gramatura*

A gramatura de cada filme foi determinada por meio da razão entre a massa e a área de três corpos de prova de dimensões de aproximadamente 6 x 6 cm.

4.2.6.4 *Solubilidade*

O ensaio de solubilidade dos filmes foi realizado de acordo com método proposto por Fakhoury *et al.* (2012). Amostras de 2 x 2 cm foram secas a 105°C até massa constante em estufa (Modelo A35ED, DeLeo, Brasil) para determinação da sua massa seca inicial. Elas foram então imersas em 50 mL de água, agitadas por 24 h a 80 rpm e 25°C em banho termostático (Modelo 501/1D, Nova Era, Brasil). As amostras foram novamente secas a 105°C até massa constante para

determinação de sua massa seca final. O percentual de massa perdida durante as 24 h de agitação em meio aquoso corresponde à solubilidade do filme. As medidas de massa foram realizadas em balança analítica (Modelo AUY220, Shimadzu, Japão).

4.2.6.5 Isotermas de sorção de água

Para a determinação das isotermas de sorção de água dos filmes, seis soluções salinas saturadas foram empregadas na manutenção de umidade constante em seis diferentes recipientes seguindo metodologia da norma ASTM E 104-02. As umidades relativas de equilíbrio, a 20°C, de tais soluções são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Sais e respectivas umidades de equilíbrio.

Sal	Umidade relativa de equilíbrio (%) ^a
Cloreto de lítio	12,0
Cloreto de magnésio	33,1
Brometo de sódio	75,5
Cloreto de potássio	85,1
Sulfato de potássio	97,6

^a Em temperatura de 20°C quando em solução saturada em ambientes isolados

Amostras de 2 x 3 cm foram colocadas em recipientes de vidro previamente pesados, e então depositadas em cada um dos 6 recipientes com umidade controlada. A massa das amostras foi medida de 5 em 5 dias até o equilíbrio (variação de massa menor do que 0,0010 g). Após atingir o equilíbrio, as amostras foram secas a 105°C até massa constante para determinação de sua umidade de equilíbrio. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Os valores de umidade de equilíbrio em base seca foram então graficados em função da umidade relativa em valores decimais para obtenção das isotermas de sorção de água. O ajuste dos dados foi realizado no software Origin Pro 6.5 por meio de regressão não linear utilizando o modelo de Guggenheim-Anderson-deBoer (GAB), indicado na Equação (1):

$$U_e = \frac{M_0 \cdot C \cdot k \cdot a_w}{(1 - k \cdot a_w)(1 - k \cdot a_w + C \cdot k \cdot a_w)} \quad (1)$$

Sendo U_e a umidade de equilíbrio (g água/g filme seco⁻¹), M_0 a umidade na monocamada molecular (g água/g filme seco⁻¹), C a constante de Guggenheim, relacionada à sorção na

monocamada, k o fator de correção, relacionado à sorção na monocamada e a_w a atividade de água (umidade relativa decimal).

4.2.6.6 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (Pva) foi determinada de acordo com o método descrito na norma ASTM E96-00. Em recipientes plásticos com 2,5 cm de diâmetro de abertura foram colocados 10 g de sílica gel 4-8 mm. As aberturas dos recipientes foram então cobertas com amostras dos filmes poliméricos, de forma que qualquer processo de transferência de massa de dentro para fora ou de fora para dentro do sistema ocorresse apenas através do filme. Este sistema, denominado célula de medida, foi colocado em câmara de teste com umidade relativa controlada a 75% por meio de solução saturada de cloreto de sódio.

A massa de água absorvida pela sílica (e portanto transferida através do filme) foi determinada pesando-se a célula de medida a cada 1,5 h por 12 h (totalizando 8 pesagens).

Utilizando-se dos dados de tempo e de pesagens das células de medida calculou-se, por regressão linear, a taxa de transmissão de vapor de água (Tva), conforme a Equação (2):

$$Tva = \frac{G}{tA} \quad (2)$$

Sendo Tva a taxa de transmissão de vapor de água ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), G a variação de massa da célula de medida (g), t o tempo transcorrido durante G (dias - d) e A a área superficial de transferência de massa do filme (m^2).

A Pva foi então calculada de acordo com a Equação (3).

$$Pva = \frac{Tva \cdot x}{S(R_1 - R_2)} \quad (3)$$

Sendo Pva a permeabilidade ao vapor de água do filme ($\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{kPa}^{-1}$), x a espessura do filme (mm), S a pressão de vapor (kPa) de água na temperatura do ensaio (20°C), e R_1 e R_2 as umidades relativas da câmara de teste (75%) e do interior da célula de medição (0%), respectivamente.

4.2.6.7 *Termogravimetria*

A termogravimetria dos filmes foi realizada em instrumento de análise térmica simultânea (Modelo Jupiter 449, Netzsch, Alemanha). Alíquotas de 10 mg das amostras, mantidas por 5 dias em dessecador antes da análise, foram submetidas a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) de 20 a 700°C .

4.2.6.8 *Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier*

Os ensaios de FTIR foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade de Caxias do Sul (LCMAT – UCS), em um espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier (Modelo Spectrum 400, Perkin Elmer, EUA). O equipamento foi operado no modo de reflexão total atenuada (ATR) utilizando cristal de diamante. Foram realizadas 32 varreduras com uma resolução de 2 cm^{-1} na faixa de comprimento de onda de 450 a 4000 cm^{-1} . As amostras foram submetidas a 6 h de secagem em estufa a 60°C seguidas de 5 dias em dessecador antes de serem analisadas.

4.2.6.9 *Microscopia óptica*

Os filmes foram avaliados por microscopia óptica empregando-se microscópio trinocular com óptica infinita plana (TNB-40T-PL, Opton) com aumento de 40 vezes.

4.2.6.10 *Teor de cromo*

Para a determinação do teor de cromo nos filmes, amostras previamente secas foram submetidas à digestão com ácido nítrico em chapa de aquecimento por 2 h, de acordo com a norma ASTM D5198-09. A concentração de cromo na solução resultante da digestão foi determinada no LAPAM-UCS seguindo a mesma metodologia empregada para a determinação de cromo na gelatina (SMEWW Método 3111-B).

A proporção entre massa seca de resíduo e volume de líquido para o qual a amostra foi avolumada após a digestão foi de 1 g de filme seco para 20 mL de solução.

4.2.7 Análise estatística dos dados de produção dos filmes poliméricos

A significância estatística dos fatores testados foi avaliada por meio de Análise de Variância (ANOVA). A análise estatística foi realizada com o auxílio do Software Statistica 12 (StatSoft Inc.).

Foi empregado um nível de confiança de 95% em todas as análises estatísticas. O resultado destas foi avaliado em função do Valor-p obtido. Valores-p inferiores a 0,05 indicam a significância estatística do fator, quanto menor o Valor-p, maior a alteração provocada pelo fator na correspondente variável estudada.

4.2.8 Teste preliminar de aplicação dos filmes em solo

Alguns dos filmes produzidos no Planejamento 3, cujas formulações são apresentadas na Tabela 12, foram reproduzidos, em duplicata, a fim de serem testados como cobertura de solo e de terem seu comportamento quando enterrados verificado. Este teste simulou uma possível aplicação dos filmes na agricultura (cobertura de solo) que se seguiria pela mistura do filme ao solo após uso.

Tabela 12. Codificação e composição dos filmes para teste em solo.

Filme	Massa de amido (g)	Plastificante	Percentual de plastificante (g·100g⁻¹ de amido)
F6C	8,0	--	0
F10C	8,0	Glicerol	20

Notas:

A produção dos filmes a partir de gelatina recuperada de RCCC e de amido de milho ocorreu com o uso de 200 mL de gelatina e espessura de espalhamento de 2,0 mm, em duplicata. A secagem dos mesmos se deu em ambiente com temperatura e umidade controladas por ar condicionado no modo desumidificação a 25°C.

Cada filme produzido foi cortado em duas amostras de formato circular. A primeira destas duas amostras foi disposta em recipiente plástico de 12 cm de diâmetro (médio) e 11 cm de altura, conforme apresentado na Figura 9 (a) e 9 (b), a fim de verificar qual seria o comportamento do filme se, após uso, fosse enterrado no solo. Esta amostra ficou entre duas camadas de 5 cm de terra. Entre a terra e a amostra (sob e sobre a mesma) foram colocadas telas com malhas de 1,5 mm de abertura, a fim de facilitar o processo de retirada da amostra.

A segunda amostra foi posicionada sobre o solo, conforme mostrado na Figura 9 (c), permitindo assim uma avaliação preliminar do comportamento do filme simulando aplicação como cobertura de solo na agricultura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os quatro recipientes formados foram posicionados em ambiente coberto por plástico transparente, o que permitiu simular uma estufa. Elas foram posicionadas em local no qual receberam em torno de 7 h de radiação solar diária. A terra foi mantida úmida. O teste preliminar de aplicação dos filmes foi conduzido por 60 dias. O registro fotográfico das alterações visuais sofridas pelos filmes foi realizado semanalmente.

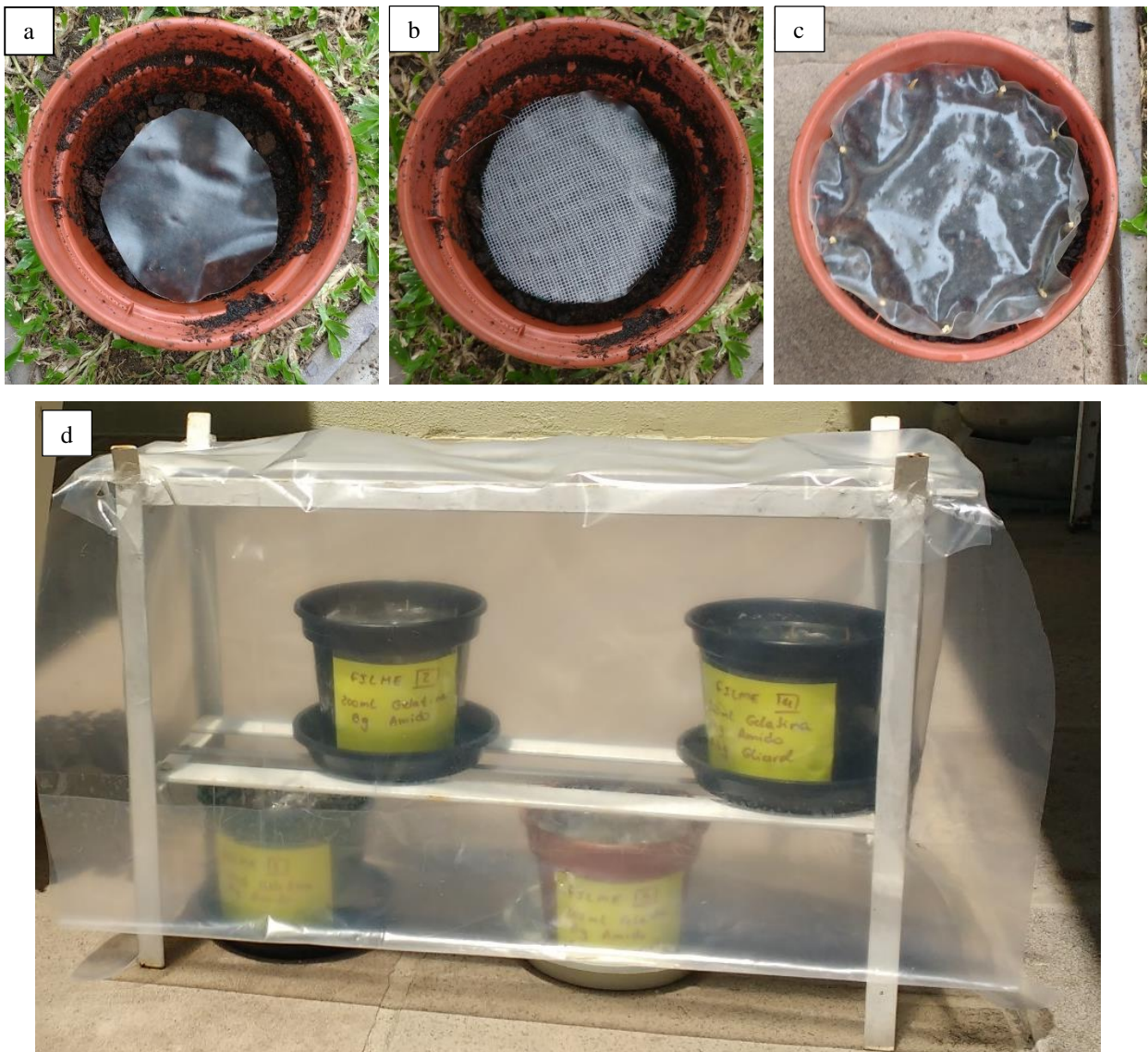


Figura 9. Sistema montado para a simulação de: (a) e (b) disposição do filme no meio do solo após uso, em (c) aplicação do filme sobre a terra como cobertura de solo e em (d) o ambiente ao qual as amostras foram posicionadas.

As condições de temperatura e umidade às quais os filmes foram submetidos, bem como o número de horas de insolação diária no período dos testes são apresentadas na Figura 10.

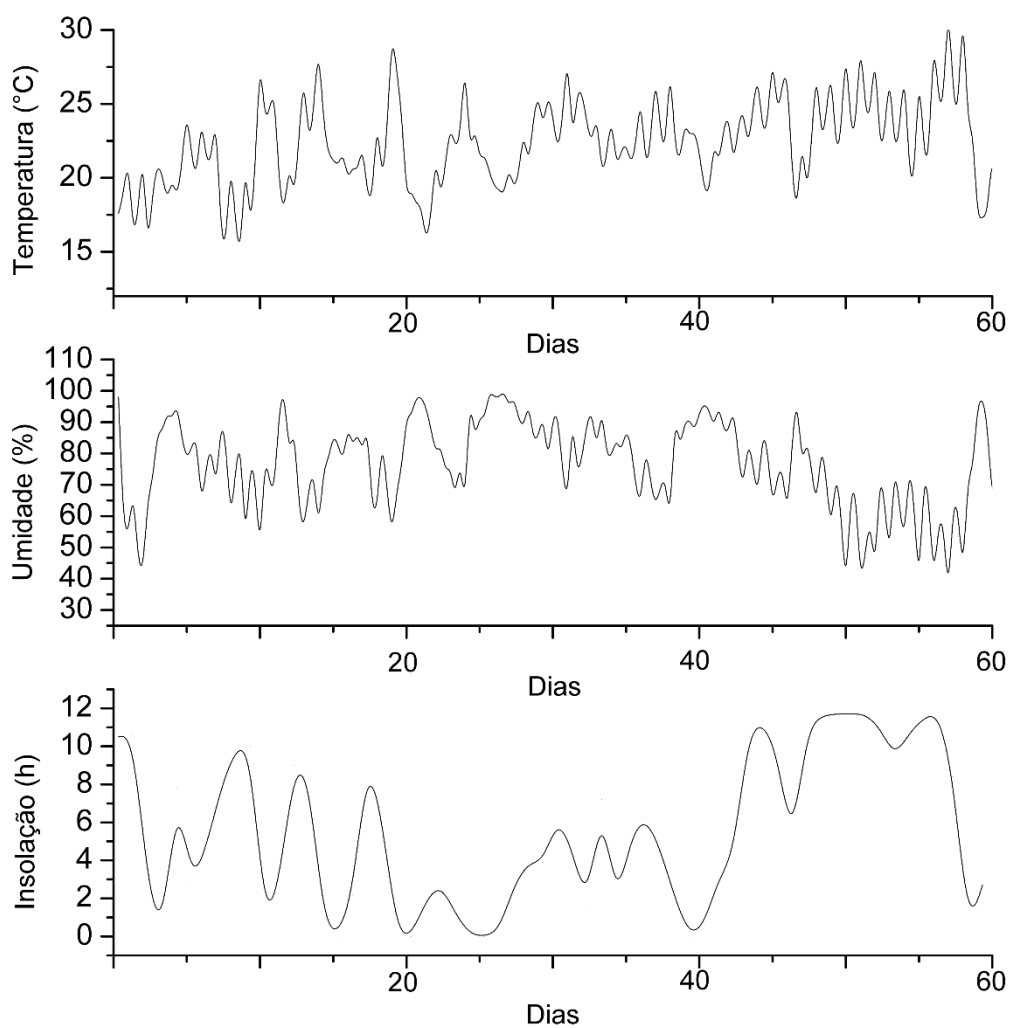


Figura 10. Dados meteorológicos referentes aos 60 dias em que os filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC foram aplicados no solo (INMET, 2016).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE COURO CURTIDO AO CROMO (III)

A Tabela 13 apresenta a composição química do RCCC empregado neste trabalho.

Tabela 13. Caracterização do RCCC usado na extração de gelatina.

Parâmetro	Resultado
pH	3,55 ± 0,15
Umidade (% m.m ⁻¹)	51,1 ± 0,1
Cinzas (% m.m ⁻¹ , b.s.)	8,5 ± 0,1
NTK (% m.m ⁻¹ , b.s.)	14,5 ± 3,3
Cr ₂ O ₃ (% m.m ⁻¹ , b.s.)	2,7 ± 0,3

Notas:

Valores de média e desvio padrão de três ensaios

A reprodutibilidade do processo de extração de gelatina depende da composição do RCCC. Diferenças entre amostras são encontradas devido a diferentes origens da pele e a diferentes processos de curtimento.

Os resultados da Tabela 13 estão de acordo com os valores encontrados por outros autores (CABEZA *et al.*, 1998; MU *et al.*, 2003; WIONCZYK *et al.*, 2011). Eles também são similares àqueles obtidos por Dettmer *et al.* (2014), que empregaram RCCC proveniente da mesma empresa que forneceu o material para este trabalho, porém de diferente lote do produto.

5.2 RECUPERAÇÃO DE GELATINA A PARTIR DE RESÍDUO DE COURO CURTIDO AO CROMO (III)

5.2.1 Determinação da condição ótima de tempo e de temperatura para a recuperação de gelatina

A Tabela 14 apresenta a caracterização das amostras de gelatina obtidas no planejamento para determinação da condição ótima de tempo e de temperatura para o processo de hidrólise. A hidrólise resultou em uma gelatina diluída com teor de cinzas variando de 12,0 a 16,9% (m.m⁻¹, base seca), similar à faixa de valores encontrados por outros autores: de 8,6 a 18,5% (m.m⁻¹, base seca) (CABEZA *et al.*, 1998; MU *et al.*, 2003).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 14. Caracterização das gelatinas produzidas por meio de hidrólise alcalina de RCCC no planejamento empregado para a determinação condição ótima de tempo e de temperatura da hidrólise.

Condições de produção	Gelatina	pH	Cinzas (% m.m ⁻¹ b.s.)	NTK (mg.L ⁻¹)
1,2gMgO/70°C/4h	G1A	7,3	14,8	113
1,2gMgO/70°C/6h	G2A	7,6	12,8	165
1,8gMgO/70°C/4h	G3A	8,8	14,8	279
1,8gMgO/70°C/6h	G4A	8,6	16,5	1.089
1,2gMgO/55°C/4h	G5A	8,0	13,9	123
1,2gMgO/55°C/6h	G6A	8,1	16,9	117
1,8gMgO/55°C/4h	G7A	8,6	12,0	130
1,8gMgO/55°C/6h	G8A	8,8	13,7	150
1,5gMgO/62,5°C/5h	G9A	8,2	14,8	202

Notas:

Todas as gelatinas foram extraídas empregando-se 50 g de RCCC, 250 mL de água, MgO como agente alcalinizante e frequência de agitação de 150 rpm.

As médias apresentadas são de dois ensaios: um para cada uma das duplicatas produzidas no planejamento experimental.

Valores de umidade não variaram significativamente entre as amostras, mantendo-se em torno de 95% (m/m).

b.s. = base seca

Visto que os experimentos da Tabela 14 foram realizados em duplicata e não foram realizadas repetições das análises, não foi possível apresentar o desvio padrão dos resultados.

A análise estatística dos dados deste planejamento está apresentada na Tabela 15. Ela indica que, com um nível de confiança de 95%, todos os fatores estudados (massa de MgO, tempo e temperatura de hidrólise) exerceram efeito significativo (Valor-p<0,05) sobre o teor de NTK da gelatina.

Tabela 15. Análise de determinação da significância estatística da variação de massa de MgO, do tempo e da temperatura de hidrólise no teor de NTK da gelatina extraída de RCCC

Fator	Valor-p para a variável resposta “Teor de NTK”
Variação na massa de MgO	<0,001
Tempo de hidrólise	<0,001
Temperatura de hidrólise	<0,001

A Figura 10 mostra como o teor de NTK variou em função das alterações de massa de MgO, tempo e temperatura de hidrólise. A análise da Figura 10 indica que o aumento da temperatura de hidrólise aumentou a massa de gelatina extraída. Maiores temperaturas forneceram mais energia para a quebra das ligações químicas que estabilizam a estrutura do resíduo de couro,

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

o que justifica o efeito positivo da temperatura na extração (KAEWRUANG *et al.*, 2013; NAGARAJAN *et al.*, 2012). Visto que não se deseja solubilizar teores elevados de cromo na gelatina e que estudos de Jiang *et al.* (2000) indicam que temperaturas acima de 70°C aumentam exponencialmente a solubilização deste metal, optou-se por não testar maiores temperaturas e empregou-se, no segundo planejamento experimental, a temperatura de hidrólise de 70°C.

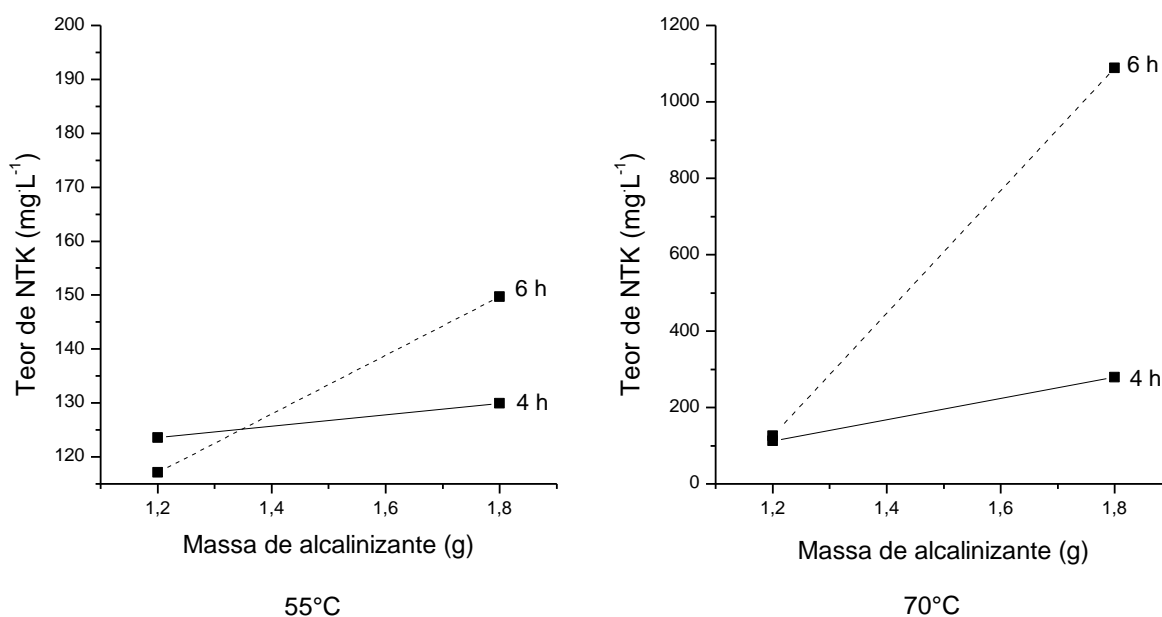


Figura 11. Gráfico de dois fatores mostrando a variação do teor de NTK em função da massa de agente alcalinizante (MgO), da temperatura e do tempo de hidrólise empregada na extração de gelatina de RCCC.

O tempo de extração apresentou comportamento similar à temperatura de extração: maiores tempos resultaram em maior quantidade de gelatina extraída, dentro dos limites testados. Segundo Mu *et al.* (2003), um aumento de 3 h para 6 h no tempo de extração resulta em um ganho de 21,2% na extração de proteína, enquanto que um aumento de 6 h para 24 h no tempo de extração resulta em um ganho de apenas 5,6%. Efeito similar foi observado por Jiang *et al.* (2000) para o teor de proteína extraída, tendo estes autores verificado ainda que a concentração de cromo cresce exponencialmente em função do tempo de hidrólise. Sabendo-se que hidrólises realizadas por mais de 6 h favorecem mais a solubilização do cromo (III) do que a extração da gelatina, no segundo planejamento experimental foi empregado o tempo de 6 h para a hidrólise.

O aumento da massa de agente alcalinizante melhorou o rendimento da extração de gelatina. Entretanto, a proporção entre a massa de agente alcalinizante e a massa de RCCC empregada neste experimento ficou abaixo daquela usada por outros autores, que também testaram outros agentes alcalinizantes (CABEZA *et al.*, 1998; JIANG *et al.*, 2000; MU *et al.*, 2003).

Decidiu-se, portanto, avaliar outro tipo de agente alcalinizante e aumentar sua massa no planejamento experimental seguinte.

Tem-se como resultado do primeiro planejamento experimental de extração de gelatina o tempo ótimo de hidrólise, 6 h, a temperatura ótima do processo, 70°C, e uma indefinição quanto ao tipo e à massa de agente alcalinizante, que foram avaliados no segundo planejamento.

5.2.2 Determinação da condição ótima de velocidade de agitação e do tipo e massa de agente alcalinizante para a recuperação de gelatina

As propriedades das gelatinas obtidas neste planejamento experimental estão apresentadas na Tabela 16. Percebeu-se um aumento na concentração de NTK nas amostras quando comparadas ao planejamento experimental anterior, indicando que melhores condições de extração foram empregadas.

O emprego de CaO levou a maiores concentrações de NTK e de cromo na gelatina. A reação de um óxido básico, como o CaO e o MgO, com água libera o hidróxido correspondente. Quanto maior a solubilidade do óxido, maior a quantidade de íons liberada e maior o pH do sistema. O CaO é mais solúvel do que o MgO em água, portanto agiu mais intensamente como agente alcalinizante do que o MgO, potencializando a reação com a água.

De acordo com Baes & Mesmer (1976) apud Rai *et al.* (1986), a menor solubilidade do cromo em meio aquoso ocorre em faixa de pH entre 8,5 e 9,5. O aumento ou a diminuição no pH com relação à faixa citada deve levar a maiores concentrações do cromo em meio aquoso. No presente trabalho, as menores concentrações de cromo (valores abaixo do limite de detecção do método – 0,04 mg/L) foram verificadas em valores de pH entre 9,2 e 10,2, todos obtidos com o emprego de MgO como agente alcalinizante. Valores de pH na gelatina entre 11,0 e 12,0, obtidos com o emprego de 2 g de CaO, resultaram na maior solubilização de cromo no meio (de 38,70 a 74,85 mg·L⁻¹). A massa de 4 g de CaO, por sua vez, elevou ainda mais o pH das amostras (valores próximos a 14), mas reduziu o teor de cromo dissolvido nas mesmas (que ficou entre 0,43 e 0,44 mg·L⁻¹).

O teor de umidade da gelatina diminuiu com o aumento no teor de NTK. Este comportamento era esperado, visto que o aumento na quantidade de proteína extraída aumentou a massa seca das amostras.

O teor de cinzas das gelatinas extraídas com MgO foi em torno de duas vezes maior do que aquele das amostras extraídas com CaO. Este resultado está de acordo com o encontrado por Mu *et al.* (2003).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 16. Caracterização das gelatinas produzidas por meio de hidrólise alcalina de RCCC no planejamento experimental empregado para a determinação da velocidade de agitação, do tipo e da massa de agente alcalinizante ótima para a sua produção.

Condições de produção	Gelatina	Umidade (% m m ⁻¹)	pH	Cinzas (% m m ⁻¹ b.s.)	NTK (mg L ⁻¹)	Cr (mg L ⁻¹)	Razão NTK/Cr
CaO/2g/180rpm	G1B	93,3 ± 0,5	11,6 ± 0,4	12,2 ± 0,7	9.484 ± 1.205	38,70 ± 10,7	245 ± 67
CaO/2g/280rpm	G2B	92,7 ± 0,1	11,4 ± 0,2	11,3 ± 0,6	10.806 ± 1.663	74,85 ± 13,14	144 ± 13
MgO/2g/180rpm	G3B	97,6 ± 0,1	9,2 ± 0,4	21,6 ± 1,5	2.186 ± 693	<0,04 ^a	54.642 ± 17.316 ^b
MgO/2g/280rpm	G4B	97,4 ± 0,3	8,9 ± 0,2	21,5 ± 3,2	2.713 ± 419	0,25 ± 0,08	10.852 ± 2.191
CaO/4g/180rpm	G5B	92,6 ± 0,1	13,8 ± 0,2	11,7 ± 2,0	10.787 ± 854	0,44 ± 0,20	24.516 ± 20.026
CaO/4g/280rpm	G6B	92,1 ± 0,2	14,0 ± 0,0	11,9 ± 1,9	11.075 ± 1.627	0,43 ± 0,22	25.756 ± 12.753
MgO/4g/180rpm	G7B	97,7 ± 0,5	9,9 ± 0,2	25,5 ± 5,0	2.149 ± 790	<0,04 ^a	53.715 ± 19.754 ^b
MgO/4g/280rpm	G8B	97,2 ± 0,1	10,2 ± 0,2	18,7 ± 1,9	2.671 ± 145	<0,04 ^a	66.780 ± 3.626 ^b
MgOCaO/1,5+1,5g/230rpm	G9B	91,6 ± 0,2	13,2 ± 0,4	11,5 ± 0,1	6.457 ± 1.722	0,76 ± 0,04	8.496 ± 2.611

Notas:

Todas as gelatinas foram extraídas empregando-se 50 g de RCCC e 250 mL de água em hidrólise conduzida a 70°C por 6 h.

Médias e desvios padrões de três resultados analíticos: um para cada uma das triplicatas produzidas no planejamento experimental.

^a Limite de detecção de cromo = 0,04 mg L⁻¹.^b Em amostras onde não foi detectado cromo, a razão NTK/Cr foi calculada levando em consideração teor de cromo igual ao limite de detecção do método, 0,04 mg L⁻¹.

b.s. = base seca

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise estatística dos dados deste planejamento está apresentada na Tabela 17. Ela indica que, com um nível de confiança de 95%, dois dos fatores estudados, massa e tipo de agente alcalinizante, exercem efeito significativo (Valor-p<0,05) sobre a razão NTK/Cr da gelatina. A frequência de agitação não exerceu efeito significativo na razão NTK/Cr. Sendo assim, a fim de reduzir custos com energia e com manutenção de equipamentos, a menor frequência de agitação (180 rpm) foi adotada como sendo a ótima para o processo.

Tabela 17. Análise de determinação da significância estatística da variação do tipo e da massa de agente alcalinizante e da frequência de agitação empregada na hidrólise na razão de NTK/Cr da gelatina extraída.

Fator	Valor-p para a variável resposta “Razão NTK/Cr”
Tipo de agente alcalinizante	<0,001
Massa de agente alcalinizante	<0,001
Frequência de agitação	0,131

A Figura 12 indica como a razão NTK/Cr variou em função da alteração do tipo e da massa de agente alcalinizante. O uso de MgO resultou em amostras com maior razão NTK/Cr. Sua massa, entretanto, pouco influenciou no resultado. A fim de reduzir custos e consumo de insumos, a massa de 2,0 g de MgO foi considerada a massa ótima para o processo.

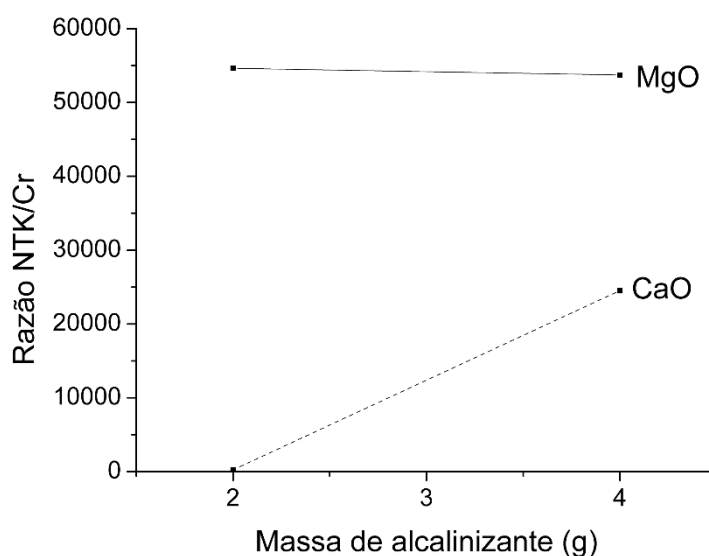


Figura 12. Gráfico de dois fatores mostrando a variação da razão NTK/Cr em função do tipo e da massa dos agentes alcalinizantes testados na extração de gelatina de RCCC.

Obteve-se então o resultado dos planejamentos experimentais empregados na extração de gelatina. Determinou-se a condição ótima de hidrólise: 2,0 g de MgO em 50 g de RCCC e 250 mL

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

de água, com a extração sendo realizada a 180 rpm e 70°C por 6 h. Estas foram as condições empregadas para a obtenção da gelatina utilizada ao longo de toda a produção de filmes poliméricos.

5.2.3 Balanço de massa para a extração de gelatina nas condições ótimas de hidrólise

A Tabela 18 apresenta o balanço de massa para o processo de extração de gelatina conduzido dentro das condições ótimas de hidrólise. Ele indica que 50 g de RCCC produzem 131 g (sendo a massa específica da solução próxima a 1 g·L⁻¹, produzem também 131 mL) de gelatina. A gelatina, conforme mostrado previamente, possui 2186 mg·L⁻¹ de NTK. O fator de conversão de NTK para proteína em gelatina é igual a 5,5 (JONES, 1941). Dessa maneira, 50 g de RCCC rendem aproximadamente 1,6 g de proteína.

Tabela 18. Balanço de massa para a extração de gelatina de RCCC na condição ótima de hidrólise determinada neste trabalho.

Correntes de entrada	Massa (g por batelada)	Correntes de saída	Massa (g por batelada)
Água	250	Torta sólida	114 ± 6
RCCC ^a	50	Gelatina em meio aquoso	131 ± 6
Óxido de magnésio	2		
Total	302	Total	245 ± 12
		Perda de massa	57 ± 12

Notas:

^aResíduo de couro curtido ao cromo (III)

A análise da Tabela 18 indica que em cada batelada ocorre perda de 57 g, que se deve principalmente à evaporação de água causada pela temperatura de 70°C da hidrólise.

Com relação à razão volume/massa de gelatina extraída, o estágio de filtração é de grande importância para seu melhor rendimento. Maiores volumes podem ser extraídos se empregado maior vácuo na separação das fases, o que é obtido com bombas mais potentes.

5.2.4 Caracterização da gelatina comercial e comparativo com a recuperada de resíduos de couro curtido ao cromo (III) na condição ótima de extração

A Tabela 19 apresenta um comparativo entre a gelatina extraída de RCCC na condição ótima de hidrólise deste trabalho e a gelatina comercial. O elevado pH da gelatina de RCCC deve-se ao óxido alcalino empregado durante sua extração e ao fato de nenhum procedimento de ajuste de pH ter sido efetuado na mesma. Ao contrário da gelatina comercial, a extraída de RCCC não passou por processo de desmineralização, o que justifica a diferença de aproximadamente 20% (em massa, base seca) no teor de cinzas. Quanto ao teor de NTK, este foi previamente medido para uma solução de gelatina comercial a 2% ($m \cdot v^{-1}$), resultando em $3030 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. De posse deste valor, a concentração de gelatina comercial foi ajustada a 1,44% ($m \cdot v^{-1}$), a fim de igualar o teor de NTK desta com aquele da recuperada de RCCC. Na produção de filmes, quando empregada gelatina comercial, a mesma foi preparada sempre a 1,44% ($m \cdot v^{-1}$).

Tabela 19. Comparativo das análises físico-químicas da gelatina recuperada de RCCC e da gelatina comercial.

Gelatina	pH	Umidade (% $m \cdot m^{-1}$)	Cinzas (% $m \cdot m^{-1}$ b.s.)	NTK ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Recuperada de RCCC	$9,2 \pm 0,4$	$97,6 \pm 0,2$	$21,6 \pm 1,6$	2186 ± 693
Comercial (em pó)	--	$13,5 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,1$	--
Comercial (1,44% $m \cdot v^{-1}$)	$6,2 \pm 0,1$	98,75 ^a	--	2186

Notas:

^a Valor calculado a partir da umidade na gelatina comercial em pó

Quando apresentado desvio padrão, médias e desvios obtidos de três ensaios.

A Tabela 20 apresenta o teor de alguns metais na gelatina extraída de RCCC. O magnésio foi determinado devido ao emprego do MgO como agente alcalinizante na extração de gelatina. Cálcio e sódio foram determinados devido ao amplo uso de seus sais no processo de transformação da pele em couro.

Tabela 20. Teor de metais provenientes do processo de curtimento ou da extração na gelatina recuperada de RCCC

Amostra	Cálcio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Magnésio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Sódio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Gelatina recuperada de RCCC	256 ± 60	504 ± 301	2145 ± 197

Notas:

Médias e desvios de três ensaios.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os altos valores de desvio padrão apresentados pelos ensaios de cálcio, magnésio e sódio na gelatina extraída de RCCC pode indicar uma baixa reprodutibilidade dos ensaios. Isto pode ocorrer devido a uma não homogeneidade das amostras de resíduo de couro.

A Figura 13 apresenta o resultado do ensaio de eletroforese para determinação da massa molar da gelatina de RCCC e da gelatina comercial.

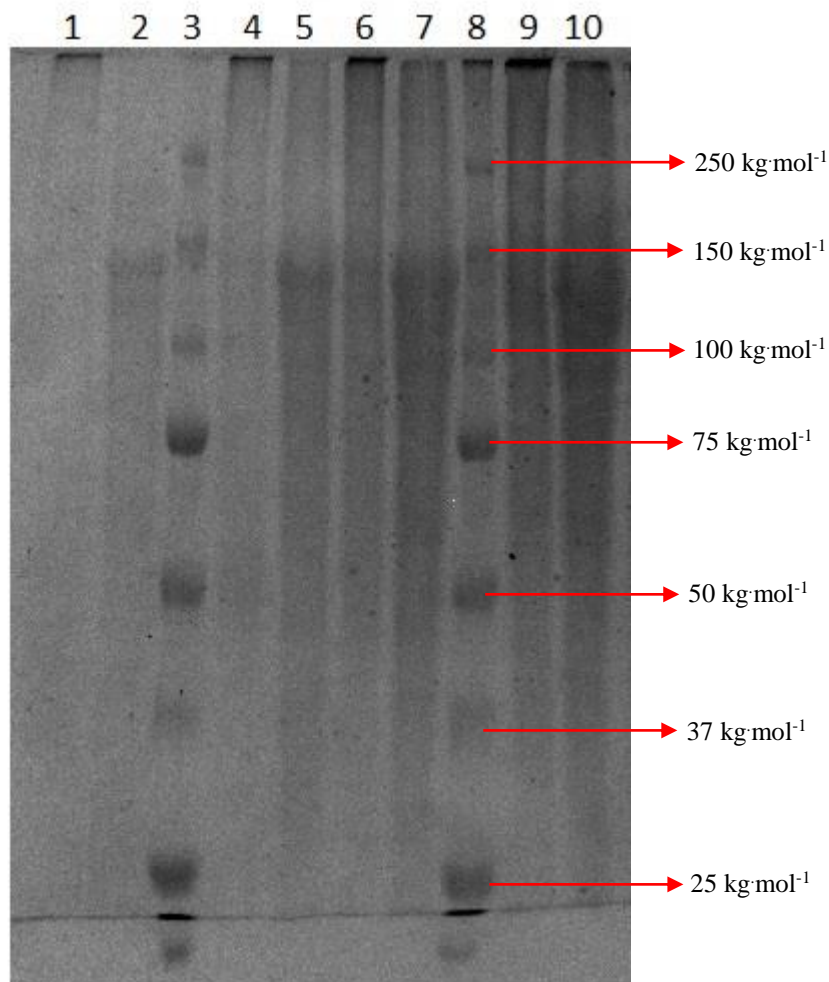


Figura 13. Eletroforese da gelatina comercial (1, 4, 6 e 9) e da gelatina de RCCC (colunas 2, 5, 7 e 10) para determinação da massa molar das amostras. As colunas 3 e 8 contém o marcador molecular. As colunas 2 e 3 foram obtidas com 2,5 μL de amostra, as 4 e 5 com 5 μL, as 6 e 7 com 10 μL e as 9 e 10 com 15 μL.

A análise dos géis indicou que a massa molar média da gelatina comercial é de 298 kg·mol⁻¹ e a massa molar média da gelatina de RCCC é de 140 kg·mol⁻¹. O resultado indica que a gelatina de RCCC sofreu maior degradação durante o processo. Ainda assim, sua massa molar está dentro da faixa dos 20 a 200 kg·mol⁻¹, indicada como sendo a faixa típica de massa molar de gelatinas obtidas por processo alcalino (GENNADIOS, 2002; WOLF, 2003)

5.3 PRODUÇÃO DE FILMES

5.3.1 Caracterização do amido de milho

5.3.1.1 Teor de umidade, cinzas, amilose e amilopectina do amido de milho

A Tabela 21 apresenta os resultados da caracterização do amido de milho empregado neste trabalho. O teor de amilose, amilopectina e umidade do amido estão de acordo com aqueles encontrados na literatura para amido de milho nativo.

Tabela 21 - Caracterização físico-química do amido de milho empregado na produção dos filmes poliméricos

Parâmetro	Resultado
Umidade (% m·m ⁻¹)	12,7 ± 0,1
Cinzas (% m·m ⁻¹)	<0,2
Amilose (%)	28 ± 0,1
Amilopectina (%)	72 ± 0,1

Notas:

Médias e desvios de três ensaios.

5.3.1.2 Temperatura de gelatinização do amido de milho

A Figura 14 apresenta a curva DSC utilizada para a determinação da temperatura de gelatinização do amido. O pico endotérmico relativo ao processo ocorreu em 85°C. A ausência deste pico na análise de DSC de uma mesma dispersão de amido previamente aquecida a 85°C por 10 min indica que o amido nesta solução foi gelatinizado. Este tempo e esta temperatura são, portanto, adequados para o preparo da solução filmogênica.

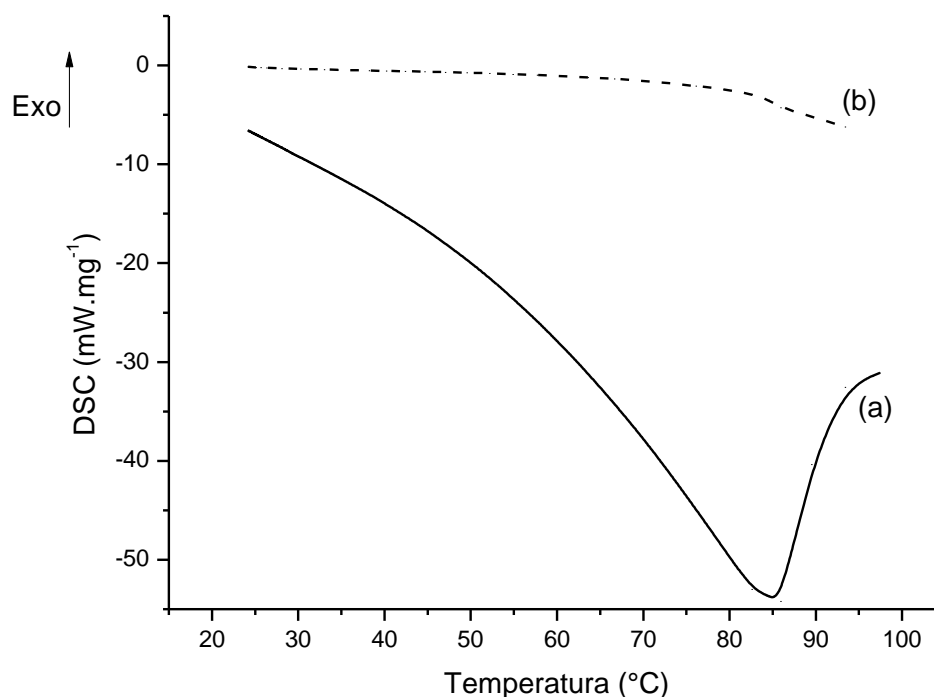


Figura 14. Curvas DSC para dispersões de amido de milho nativo (a) a 2,5% ($\text{m}\cdot\text{v}^{-1}$) sem prévio aquecimento e (b) a 2,5% ($\text{m}\cdot\text{v}^{-1}$) após aquecimento a 85°C por 10 min.

A temperatura de gelatinização determinada neste trabalho é igual à empregada por Fakhouri *et al.* (2015) na produção de filmes de amido e de gelatina, e semelhante aos 77,26°C encontrados por Weber *et al.* (2009) para amido de milho nativo.

5.3.2 Viscosidade dinâmica da solução filmogênica

A Tabela 22 apresenta a viscosidade dinâmica das soluções filmogênicas em função da massa de amido de milho e do tipo e do teor de plastificante empregado.

Tabela 22. Viscosidade dinâmica de soluções filmogênicas de amido de milho e gelatina extraída de resíduos de couro curtido ao cromo (III) a 28°C

Teor de plastificante	Viscosidade dinâmica (cP) em função da massa de amido (g para 200 mL de solução filmogênica)		
	6,4	8,0	9,6
Sem plastificante	14,3 ± 0,3	30,8 ± 0,7	204,3 ± 22,0
10% glicerol	13,0 ± 0,8	28,5 ± 2,1	208,4 ± 10,2
20% glicerol	11,2 ± 0,4	31,1 ± 1,6	242,3 ± 10,5
10% sorbitol	15,0 ± 0,4	29,5 ± 0,1	209,1 ± 4,2
20% sorbitol	15,2 ± 0,8	24,4 ± 1,8	243,4 ± 5,8

Notas:

Médias e desvios de medições em três amostras.

O aumento de 8,0 g para 9,6 g de amido em 200 mL de gelatina provocou elevado aumento na viscosidade: de 29 cP para 216 cP (média dos valores apresentados na Tabela 22). Os valores aqui apresentados são superiores aos encontrados por Al-Hassan & Norziah (2012), que variaram entre aproximadamente 2,5 e 4,5 cP. Estes autores, entretanto, empregaram massa seca total de 5 g para 200 mL de solução filmogênica. Em contrapartida, neste trabalho o teor de massa seca variou de 11,2 a 16,3 g para cada 200 mL de solução para, respectivamente, amostras produzidas com 6,4 g de amido sem plastificante e 9,6 g de amido com 20% (em massa, em função da massa de amido) de plastificante. Os resultados da Tabela 22 indicam que altos teores de amido podem dificultar o espalhamento da solução filmogênica para a formação dos filmes devido aos elevados valores de viscosidade da mesma.

5.3.3 Planejamentos experimentais de produção de filmes

Nos próximos itens serão descritos os resultados obtidos para os quatro planejamentos experimentais de produção de filmes poliméricos de amido de milho e de gelatina extraída de RCCC. No desenvolvimento da pesquisa, o resultado de um planejamento levou à decisão dos fatores que seriam estudados no próximo.

5.3.3.1 Planejamento 1: efeito produzido pelo emprego de gelatina recuperada de resíduos de couro curtido ao cromo (III) e de plastificante na produção de filmes de amido de milho

A Tabela 23 apresenta os resultados para as propriedades mecânicas e de espessura dos filmes produzidos no Planejamento 1.

Tabela 23. Variação das propriedades mecânicas e de espessura de filmes de amido de milho com e sem a presença de gelatina extraída de RCCC e com e sem a adição do plastificante glicerol

Descrição do filme	Filme	Espessura ^a (μm)	Resistência máxima tração ^b (MPa)	Alongamento na ruptura ^b (%)
Amido/Gelatina/Glicerol	F1A	159 \pm 12	13,9 \pm 3,3	60,1 \pm 12,5
Amido/Gelatina	F2A	130 \pm 10	23,8 \pm 2,4	21,2 \pm 4,8
Amido/Água/Glicerol	F3A	102 \pm 8	29,6 \pm 2,6	7,3 \pm 2,7
Amido/Água	F4A	88 \pm 4	39,6 \pm 5,6	5,2 \pm 0,5

Notas:

Os filmes foram produzidos com 150 mL de solvente, 3,5 g de amido e, quando empregado glicerol, este foi adicionado com massa de 0,45 g. O espalhamento dos filmes se deu sem controle de espessura inicial. A secagem dos filmes ocorreu em ambiente controlado por ar condicionado programado para 25°C em modo automático por 48 h.

^a Médias e desvios de 30 medições (15 medições para cada filme da duplicata)

^b Médias e desvios de 10 medições (5 medições para cada filme da duplicata)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise estatística dos dados do Planejamento 1 está apresentada na Tabela 24. Ela indica que, com nível de confiança de 95%, os dois fatores testados neste planejamento (presença ou ausência de gelatina e presença ou ausência de glicerol) são significativos (Valor- $p < 0,05$) para as três variáveis estudadas.

Tabela 24. Análise estatística dos dados do planejamento que avalia o efeito produzido pelo emprego de gelatina recuperada de RCCC e de plastificante na produção de filmes de amido de milho

Fator	Valor-p para a variável resposta		
	Espessura	Resistência máxima à tração	Alongamento na ruptura
Presença/ausência de gelatina	0,001	0,006	<0,001
Presença/ausência de plastificante	0,022	0,031	<0,001

A Figura 15 mostra como as propriedades mecânicas e a espessura dos filmes produzidos neste planejamento variaram em função da adição de gelatina de RCCC e de plastificante glicerol.

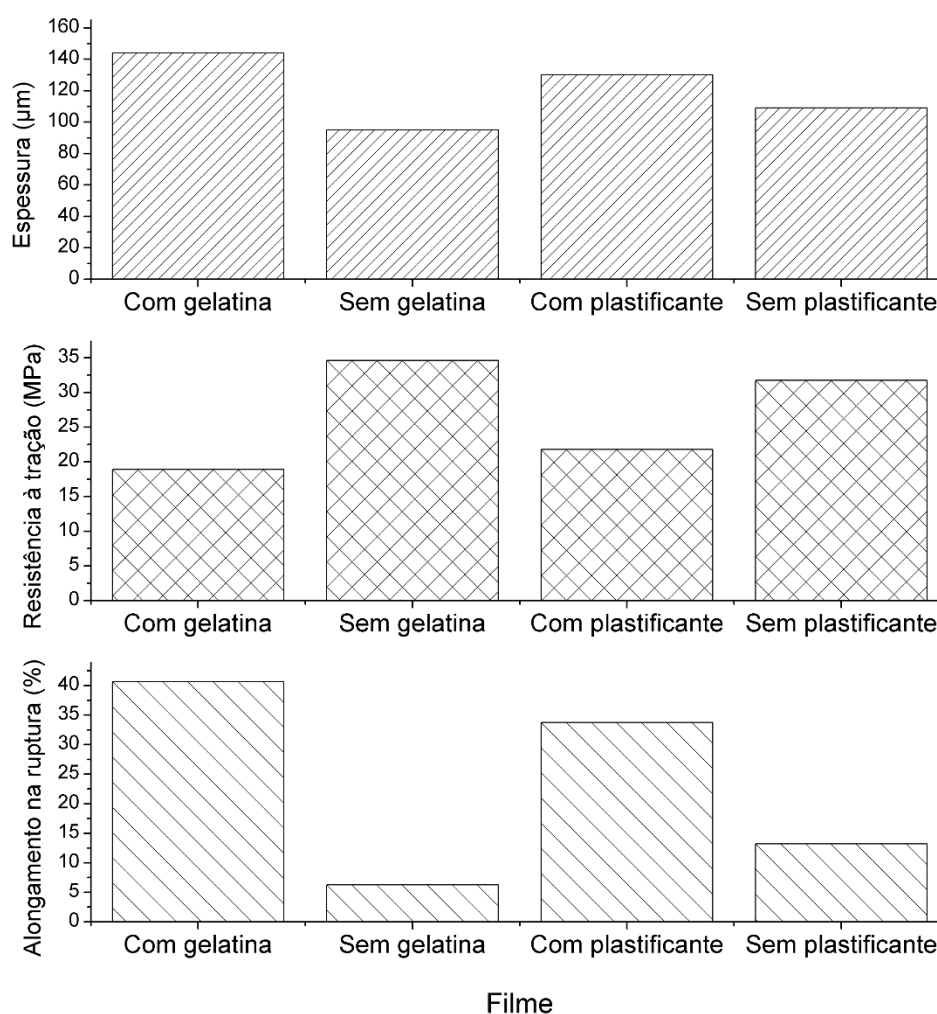


Figura 15. Efeito produzido pela adição de gelatina de RCCC e de plastificante glicerol nas propriedades mecânicas e na espessura de filmes de amido de milho (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 24).

Observou-se um aumento da espessura dos filmes com adição de gelatina e de glicerol, mesmo efeito observado por Fakhoury *et al.* (2012). O caráter mais hidrofílico da gelatina e do glicerol, em comparação ao amido, pode ter resultado em maior retenção de água e consequente maior espessura do material (GENNADIOS, 2002). Além disto, o aumento na espessura dos filmes com adição de gelatina de RCCC é resultante do maior teor de material sólido nela presente. Este material, que não evapora durante o processo de espalhamento, consiste na própria proteína da gelatina e nos sais nela presentes. Por fim, a adição de glicerol fez com que as interações entre as cadeias de amido diminuíssem, reduzindo as forças intermoleculares e o empacotamento dos filmes (RODRÍGUEZ *et al.*, 2006).

A presença de gelatina e de glicerol reduziu a resistência máxima à tração e aumentou o alongamento na ruptura dos filmes. Este comportamento pode ter resultado da redução das forças de atração amido-amido, provocada pela interação entre os grupos hidroxila da gelatina e os mesmos grupos no amido (AL-HASSAN & NORZIAH, 2012). Além disto, conforme apresentado na Figura 13, a gelatina de RCCC sofreu parcial degradação ao longo de sua produção, o que pode ter quebrado parte da cadeia proteica e liberado aminoácidos livres. Estes, de acordo com estudos recentes, podem atuar como plastificantes (SELMIN *et al.*, 2015). Com relação ao glicerol, as alterações provocadas nas propriedades mecânicas do material pela sua adição foram as esperadas para um plastificante.

Entende-se a partir dos resultados apresentados que a gelatina recuperada de RCCC apresenta efeito estatisticamente significativo nas propriedades mecânicas e na espessura dos filmes. As alterações aqui identificadas são condizentes com aquelas encontradas por outros autores na produção de filmes de amido e gelatina (AL-HASSAN & NORZIAH, 2012; FAKHOURY *et al.*, 2012; VIEIRA *et al.*, 2011).

5.3.3.2 Planejamento 2: efeito produzido pela variação da espessura de espalhamento e do tipo de plastificante empregado na produção dos filmes

As propriedades mecânicas e a espessura dos filmes obtidos neste planejamento experimental são apresentadas na Tabela 25.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 25. Variação das propriedades mecânicas e de espessura de filmes de amido de milho e de gelatina extraída de RCCC com a variação de espessura inicial e do tipo de plastificante empregado.

Descrição do filme	Filme	Espessura^a (μm)	Resistência máxima à tração^b (MPa)	Alongamento na Ruptura^b (%)
Espessura inicial 0,5mm/glicerol	F1B	116 \pm 16	0,7 \pm 0,2	88,4 \pm 22,1
Espessura inicial 2,0mm/glicerol	F2B	138 \pm 11	3,3 \pm 0,4	85,5 \pm 13,2
Espessura inicial 0,5mm/sorbitol	F3B	101 \pm 8	6,6 \pm 1,4	115,0 \pm 10,2
Espessura inicial 2,0mm/sorbitol	F4B	138 \pm 26	6,9 \pm 0,6	116,4 \pm 12,0

Notas:

Todos os filmes foram produzidos com 200 mL de gelatina de RCCC, 8 g de amido de milho e 20% de plastificante em função da massa de amido empregada. A secagem dos filmes ocorreu em ambiente controlado por ar condicionado programado para 25°C em modo automático durante 48 h.

^a Médias e desvios de 30 medições (15 medições para cada filme da duplicata)

^b Médias e desvios de 10 medições (5 medições para cada filme da duplicata)

A análise estatística dos dados do Planejamento 2 está apresentada na Tabela 26. Ela indica que, com nível de confiança de 95% (Valor-p <0,05) a espessura final do material variou significativamente apenas em função da espessura de espalhamento. As propriedades mecânicas (alongamento e resistência máxima à tração), por sua vez, variaram significativamente apenas em função do tipo de plastificante empregado.

Tabela 26. Análise estatística dos dados do planejamento que avalia o efeito produzido pelo emprego de gelatina recuperada de RCCC e de plastificante na produção de filmes de amido de milho

Fator	Valor-p para a variável resposta		
	Espessura	Resistência máxima à tração	Alongamento na Ruptura
Espessura inicial	0,004	0,086	0,929
Tipo de plastificante	0,190	0,002	0,022

A Figura 16 mostra como as propriedades mecânicas e a espessura dos filmes produzidos neste planejamento variaram em função da alteração do tipo de plastificante empregado e da espessura inicial dos filmes.

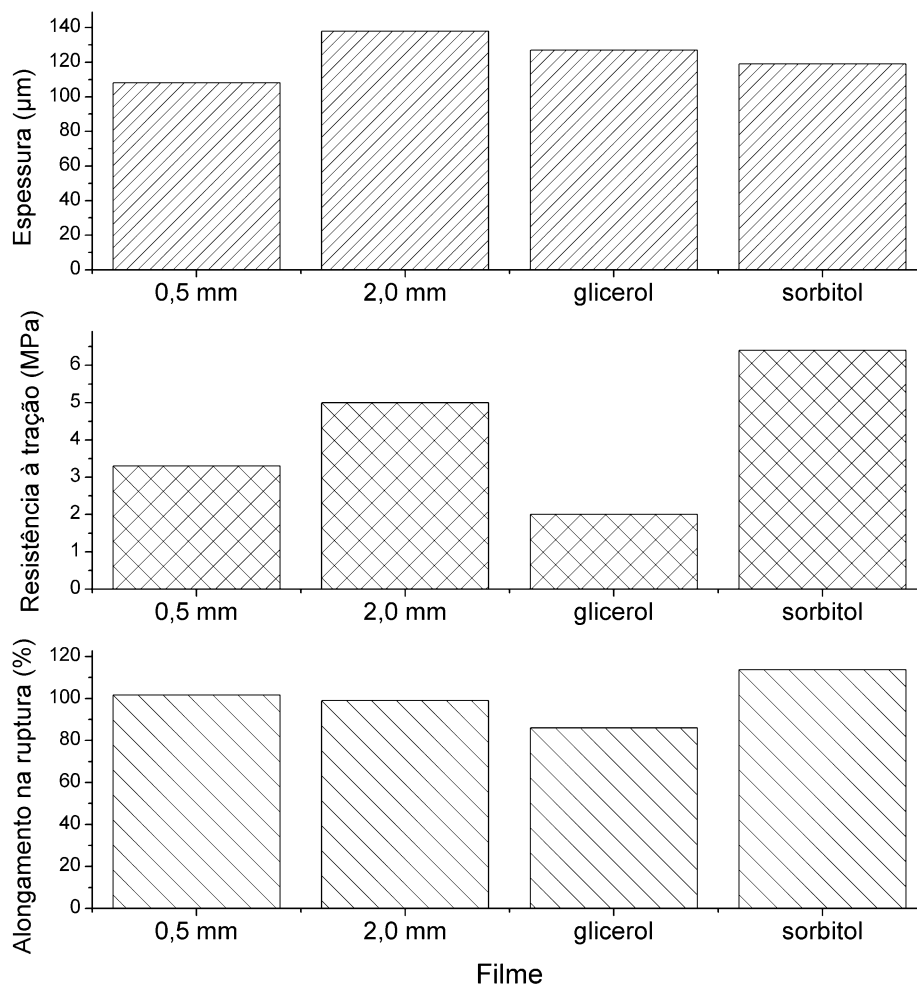


Figura 16. Propriedades mecânicas e de espessura dos filmes produzidos a partir de gelatina recuperada de RCCC e amido em função de sua espessura de espalhamento e do tipo de plastificante empregado (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 25).

Maiores valores para a resistência máxima à tração e para o alongamento na ruptura foram obtidos com o emprego de sorbitol, ao invés de glicerol, como plastificante. A mesma relação foi encontrada por Fakhoury *et al.* (2012) para filmes de amido e de gelatina. Observa-se, entretanto, que outros autores produziram filmes mais resistentes à tração e com maior alongamento na ruptura ao empregar glicerol ao invés de sorbitol como plastificante (AL-HASSAN & NORZIAH, 2012; ARVANITTOYANNIS *et al.*, 1997). Diferentes condições de produção (temperatura de processamento da solução filmogênica, temperatura e umidade de secagem e de armazenamento dos filmes), diferentes composições dos filmes e ainda diferentes fontes de amido e de gelatina podem levar à alteração da relação entre as propriedades mecânicas e o tipo de plastificante empregado.

Filmes mais espessos foram formados quando a espessura de espalhamento foi maior. Entretanto, enquanto a espessura de espalhamento para os filmes de espessura inicial de 2,0 mm era quatro vezes maior do que a dos filmes de espessura inicial de 0,5 mm, após secos esta relação

caiu para 1,3. A ausência de afinidade entre a solução filmogênica e a superfície de espalhamento provavelmente fez com que a solução espalhada em menor espessura se retraísse, aumentando sua espessura final.

Definiu-se pelo segundo planejamento que a espessura de espalhamento, por não influir significativamente nas propriedades mecânicas dos filmes, não seria mais objeto de estudo deste trabalho, adotando-se como espessura padrão a de 2,0 mm. O oposto foi concluído com relação ao tipo de plastificante empregado, que apresentou efeito significativo para as propriedades mecânicas do material.

5.3.3.3 Planejamento 3: efeito produzido pela variação de massa de amido, do tipo e da massa de plastificante na produção dos filmes

As propriedades dos filmes obtidos neste planejamento experimental são apresentadas na Tabela 27.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 27. Propriedades dos filmes produzidos a partir de gelatina recuperada de RCCC e de amido de milho em função da variação da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante.

Descrição do filme	Filme	Espessura ^a (μm)	Resistência		Solubilidade ^c (% mm^{-1})	Gramatura ^d (g m^{-2})	Umidade na monocamada ^c (g água por 100 g filme seco)
			máxima à tração ^b (MPa)	Alongamento na ruptura ^b (%)			
6,4 g amido/0% plastificante	F1C	97 \pm 16	11,4 \pm 2,3	64,7 \pm 10,9	24 \pm 2	151 \pm 7	10,1 \pm 0,4
6,4 g amido/10% sorbitol	F2C	108 \pm 7	12,0 \pm 7,7	72,9 \pm 24,4	30 \pm 1	175 \pm 7	11,0 \pm 0,7
6,4 g amido/20% sorbitol	F3C	116 \pm 8	16,3 \pm 2,4	41,2 \pm 16,6	31 \pm 3	193 \pm 10	10,6 \pm 0,4
6,4 g amido/10% glicerol	F4C	109 \pm 9	6,9 \pm 1,1	103,8 \pm 14,7	28 \pm 2	174 \pm 19	11,0 \pm 0,4
6,4 g amido/20% glicerol	F5C	108 \pm 8	7,4 \pm 4,1	109,5 \pm 52,1	32 \pm 2	185 \pm 17	11,8 \pm 0,3
8,0 g amido/0% plastificante	F6C	130 \pm 11	25,4 \pm 2,0	27,6 \pm 8,7	22 \pm 1	208 \pm 20	8,9 \pm 0,2
8,0g amido/10% sorbitol	F7C	123 \pm 14	13,0 \pm 5,1	80,9 \pm 15,2	28 \pm 4	196 \pm 29	9,2 \pm 0,5
8,0 g amido/20% sorbitol	F8C	144 \pm 8	12,0 \pm 4,5	77,1 \pm 38,9	31 \pm 1	226 \pm 17	9,6 \pm 0,9
8,0 g amido/10% glicerol	F9C	123 \pm 12	14,1 \pm 1,8	59,6 \pm 12,6	27 \pm 2	207 \pm 13	10,8 \pm 0,7
8,0 g amido/20% glicerol	F10C	128 \pm 12	8,5 \pm 4,4	71,9 \pm 22,3	29 \pm 2	214 \pm 38	10,2 \pm 0,6
9,6 g amido/0% plastificante	F11C	137 \pm 15	24,3 \pm 7,6	6,5 \pm 4,3	17 \pm 1	192 \pm 16	7,7 \pm 0,3
9,6 g amido/10% sorbitol	F12C	153 \pm 16	29,6 \pm 3,9	26,5 \pm 8,9	24 \pm 1	214 \pm 22	8,2 \pm 0,1
9,6 g amido/20% sorbitol	F13C	139 \pm 13	9,0 \pm 0,8	108,0 \pm 11,0	28 \pm 3	215 \pm 11	8,6 \pm 0,5
9,6 g amido/10% glicerol	F14C	146 \pm 10	12,9 \pm 2,2	67,0 \pm 16,3	24 \pm 2	228 \pm 9	9,0 \pm 0,6
9,6 g amido/20% glicerol	F15C	154 \pm 15	5,3 \pm 0,5	133,8 \pm 10,1	26 \pm 2	254 \pm 21	11,4 \pm 1,4

Notas:

Todos os filmes foram produzidos com 200 mL de gelatina de RCCC e espalhados com espessímetro em espessura inicial de 2,0 mm. A secagem dos filmes ocorreu em ambiente controlado por ar condicionado programado para 25°C em modo de desumidificação durante 48 h.

^a Médias e desvios de 30 medições (15 medições para cada filme de duplicata) ^b Médias e desvios de 10 medições (5 medições para cada filme da duplicata)

^c Médias e desvios de 6 medições (3 medições para cada filme da duplicata) ^d Médias e desvios de 8 medições (4 medições para cada filme da duplicata)

A análise estatística dos dados do Planejamento 3 está apresentada na Tabela 28. Os fatores com Valor-p inferior a 0,05 (com intervalo de confiança de 95%) exerceram efeito estatisticamente significativo nas respectivas variáveis resposta. Quanto menor o Valor-p, maior o efeito exercido.

Tabela 28. Análise estatística dos dados do planejamento que avaliou o efeito produzido pela variação da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante em filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC.

Variável resposta	Valor-p com relação ao fator		
	Massa de amido	Tipo de Plastificante	Teor de plastificante
Espessura	<0,001	0,440	0,005
Resistência máxima à tração	0,002	0,009	<0,001
Alongamento na ruptura	0,082	0,047	<0,001
Solubilidade	<0,001	0,435	<0,001
Gramatura	<0,001	0,450	0,002
Umidade na monocamada	0,012	0,052	0,032

A Figura 17 apresenta a variação da umidade na monocamada dos filmes em função da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante empregado.

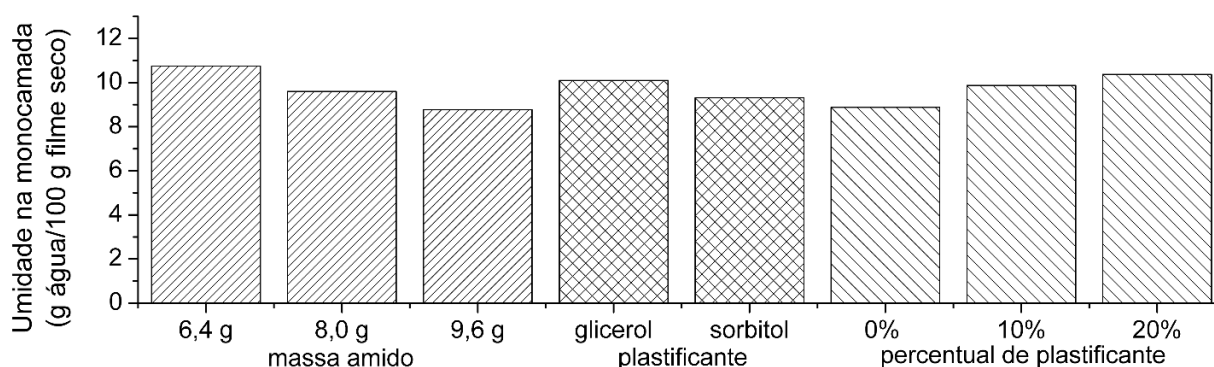


Figura 17. Umidade na monocamada de filmes de amido e de gelatina de RCCC em função da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante empregado (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 27).

Maior umidade de equilíbrio do filme resulta em maiores valores de umidade na monocamada. A umidade na monocamada é um indicativo do grau de higroscopia do material estudado. Ela indica a quantidade máxima de água por grama de filme seco que pode ser sorvida

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

em uma única camada, o que é uma medida do número de sítios de sorção de água do material (CELESTINO, 2010). A análise dos valores de umidade na monocamada permite concluir que maiores teores de amido tornam o filme menos higroscópico, efeito oposto ao verificado para maiores teores de plastificante e para o uso de glicerol ao invés de sorbitol.

A Figura 18 apresenta as isotermas de sorção de água em função da variação dos fatores estudados. De acordo com a classificação da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), elas são do tipo II. Este tipo de isoterma é esperada para produtos alimentícios (DÍAZ *et al.*, 2011).

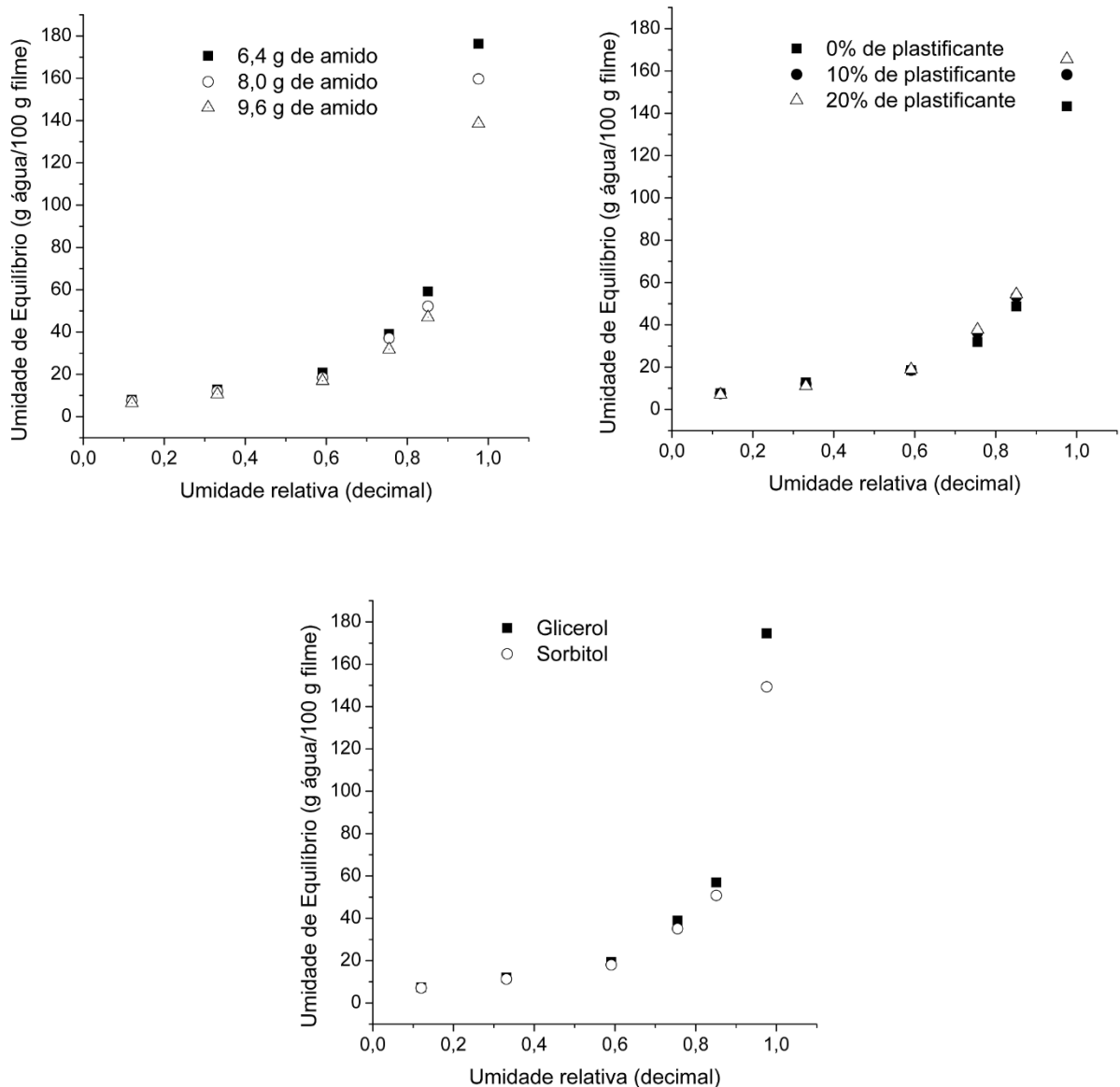


Figura 18. Isotermas de sorção de água dos filmes produzidos a partir de gelatina recuperada de RCCC e de amido de milho em função de: (a) massa de amido, (b) tipo de plastificante, (c) percentual de plastificante.

O aumento no teor dos plastificantes, até umidade relativa de aproximadamente 60%, não afeta a umidade de equilíbrio do filme, resultado semelhante ao encontrado por Díaz *et al.* (2011). Os autores indicam que a água (plastificante natural de polímeros derivados de amido), é deslocada pelo plastificante abaixo de 55% de umidade relativa. Acima desta umidade, entretanto, o plastificante assume maior mobilidade e passa a sorver água dos arredores, elevando a umidade de equilíbrio do filme.

O glicerol empregado como plastificante produz filmes de maior hidroflicidade do que o sorbitol, o que pode ser confirmado nas isotermas da Figura 18. De acordo com Shimazu *et al.* (2007), o glicerol possui três carbonos ligados a três carboxilas, enquanto o sorbitol possui seis carbonos ligados a seis hidroxilas. O maior número de carbonos ligados a hidroxilas no sorbitol faz com que este possua maior capacidade de interação com as moléculas de amido, dando menor mobilidade às cadeias formadoras da matriz dos filmes e, conseqüentemente, diminuindo sua capacidade de ligação com a água.

As Figuras 19 e 20 apresentam as variações das propriedades mecânicas dos filmes em função dos fatores estudados. Os valores apresentados neste estudo estão dentro das faixas encontradas pelos autores citados na Tabela 2.

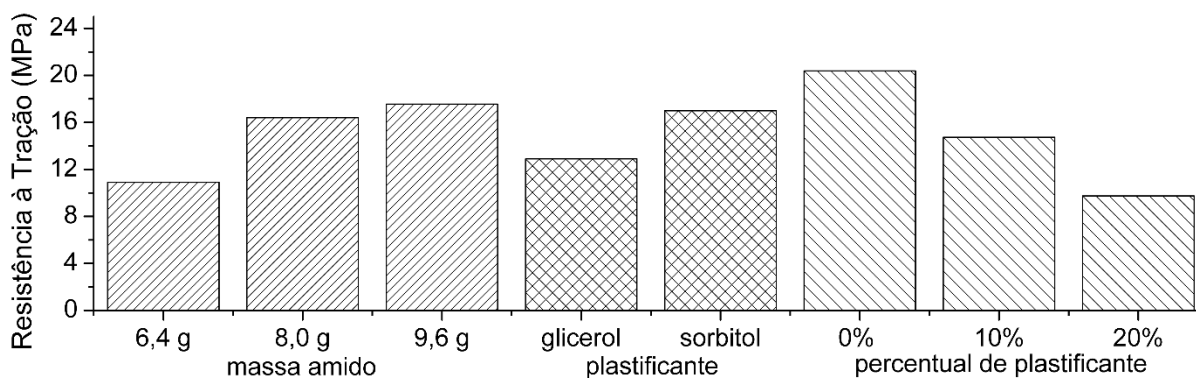


Figura 19. Resistência máxima à tração de filmes de amido e de gelatina de RCCC em função da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante empregado (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 27).

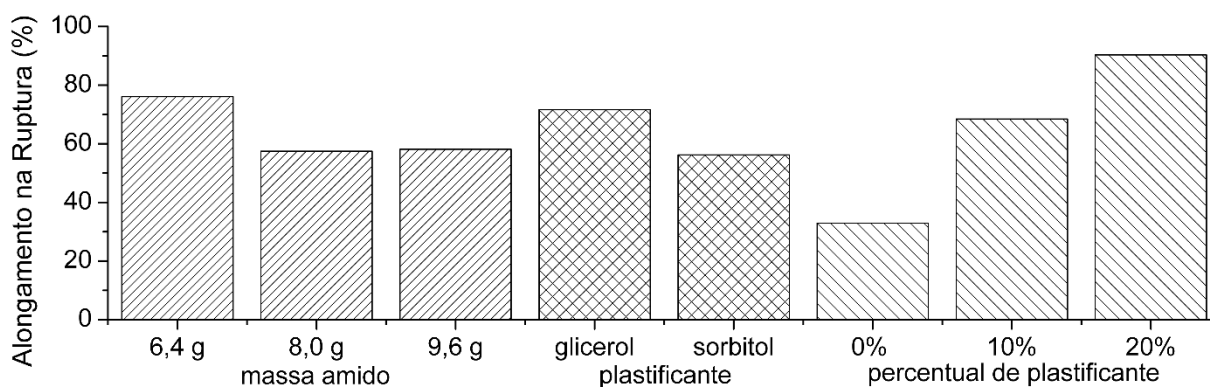


Figura 20. Alongamento na ruptura de filmes de amido e de gelatina de RCCC em função da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante empregado (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 27).

O amido forma filmes mais resistentes de menor alongamento na ruptura do que a gelatina (GENNADIOS, 2002). Esta característica fica clara quando observadas as Figura 11 e 12, que mostram a relação entre o aumento da massa de amido e o aumento da resistência máxima à tração e diminuição do alongamento na ruptura.

Conforme observado e discutido no Planejamento 2, o uso de sorbitol aumentou a resistência máxima à tração dos filmes em comparação ao glicerol. A menor hidrofobicidade dos filmes de sorbitol, conforme previamente indicado pelas isotermas de sorção, pode ter reduzido o teor de água adsorvido pelos filmes o que, conseqüentemente, diminuiu o efeito plastificante produzido por ela.

O aumento no teor de plastificante diminuiu a resistência máxima à tração e aumentou o alongamento na ruptura dos filmes, efeito semelhante ao apresentado e discutido no Planejamento 1 quando da comparação de filmes com e sem plastificante.

A Figura 21 apresenta a variação da espessura dos filmes em função dos fatores estudados. Outros autores produziram filmes de amido, gelatina e glicerol ou sorbitol com menores espessuras, variando de 40 a 80 μm (AL-HASSAN & NORZIAH, 2012; ARVANITOYANNIS *et al.*, 1997; FAKHOURY *et al.*, 2012). Esta diferença pode ter origem no método de espalhamento da solução filmogênica: enquanto neste trabalho foi empregado o espessímetro mostrado na Figura 4, os autores citados espalharam os filmes em placa de Petri utilizando o volume de solução como medida de controle inicial de espessura. O menor teor de massa seca empregado nas soluções filmogênicas dos autores supracitados também pode ter contribuído para a menor espessura final dos filmes por eles obtidos.

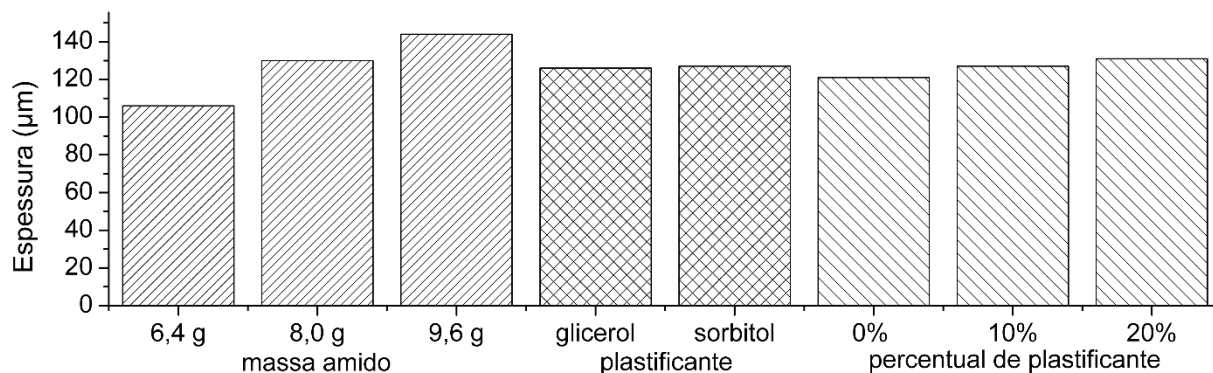


Figura 21. Espessura de filmes de amido e de gelatina de RCCC em função da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante empregado (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 27).

O aumento da espessura dos filmes provocou o aumento no teor de material sólido da solução filmogênica e consequente aumento na espessura do material. A adição de plastificantes (e o aumento no seu percentual) produziu efeito semelhante, conforme previamente discutido no Planejamento 1.

A gramatura dos filmes em função dos fatores estudados é apresentada na Figura 22. O aumento da gramatura dos filmes com o aumento da massa de amido e com o aumento no teor de plastificante é justificado pelo mesmo raciocínio empregado na variação de espessura dos filmes.

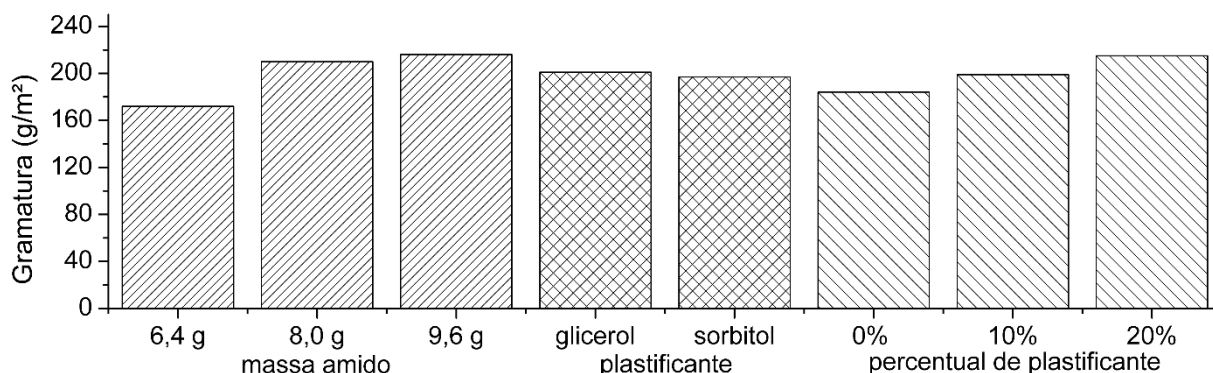


Figura 22. Gramatura de filmes de amido e de gelatina de RCCC em função da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante empregado (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 27).

A Figura 23 apresenta a variação da solubilidade dos filmes em função da massa de amido e do percentual de plastificante empregado. Fakhoury *et al.* (2012) obtiveram valores de solubilidade entre 20,81 e 39,51% para filmes de amido, gelatina e sorbitol ou glicerol, faixa superior àquela obtida para os filmes deste trabalho. Esta diferença pode estar relacionada à espessura dos filmes, menor naqueles produzidos pelos autores citados.

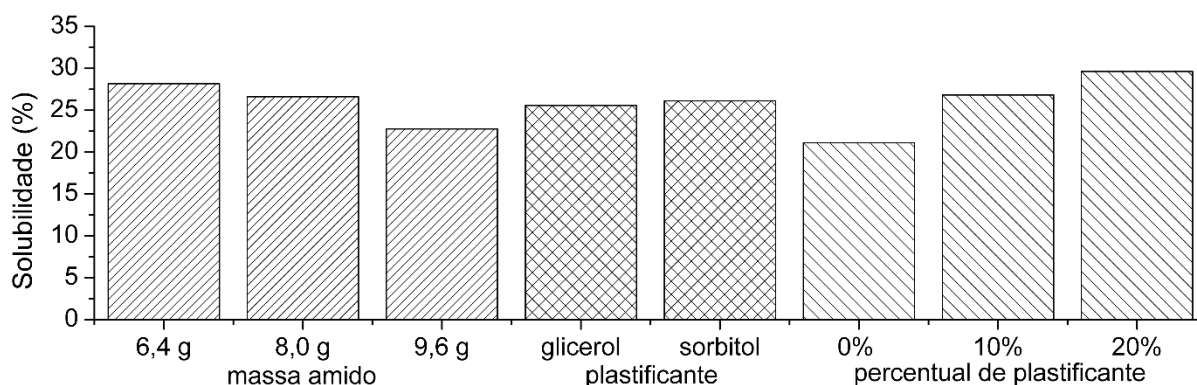


Figura 23. Solubilidade de filmes de amido e de gelatina de RCCC em função da massa de amido, do tipo e do teor de plastificante empregado (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 27).

Conforme discutido previamente com relação às isotermas de sorção de água, a gelatina é mais suscetível à ação de água do que o amido. Assim, o aumento no teor de amido diminuiu a interação entre o filme e a água, diminuindo também a solubilidade deste. O aumento no teor de plastificante, por outro lado, aumentou a interação dos filmes com a água, o que aumenta a sua solubilidade.

5.3.3.4 *Planejamento 4: efeito produzido pela alteração das condições de secagem dos filmes e comparação de filmes de gelatina de resíduo de couro curtido ao cromo (III) e de gelatina comercial*

A Tabela 29 apresenta as propriedades dos quatro filmes com a mesma composição dos filmes F1C, F5C, F6C e F10C do Planejamento 3 de produção de filmes, mas secos em temperatura mais alta e por menor tempo. Ela também apresenta as propriedades dos filmes produzidos com gelatina comercial no lugar de gelatina extraída de RCCC.

Neste planejamento, apenas glicerol foi aplicado como agente plastificante. Deve-se esta escolha ao comportamento do glicerol, que provou possuir maior efeito plastificante do que o sorbitol no Planejamento 3 deste trabalho. Adicionalmente, o glicerol, ao contrário do sorbitol, é um subproduto da produção de biodiesel que pode ser aplicado em outros processos.

A determinação dos valores de umidade na monocamada dos filmes foi inviabilizada devido à perda do ponto da isoterma referente à umidade relativa de 97,6%. Foi disposto tolueno em um frasco aberto a fim de evitar a proliferação de micro-organismos em todos os ambientes de umidade controlada. Ainda assim, no ambiente de 97,6%, micro-organismos se desenvolveram antes da estabilização da massa das amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 29. Propriedades dos filmes produzidos a partir de gelatina recuperada de RCCC e de amido para fins comparativos com aqueles produzidos no Planejamento 3 com a mesma composição mas diferente tempo e temperatura de secagem. Nas duas últimas linhas da tabela, filmes produzidos com gelatina comercial no lugar da de RCCC.

Descrição do filme	Filme equivalente no Planejamento 3	Filme	Espessura ^a (μm)	Gramatura ^c (g m^{-2})	Resistência máxima à tração ^b (MPa)	Alongamento na ruptura ^b (%)	Solubilidade ^c (% m m^{-1})	Permeabilidade ao vapor de água ^c ($\text{g mm m}^{-2} \text{d}^{-1} \text{kPa}^{-1}$)
6,4 g amido/0% plastificante/gelatina RCCC	F1C	F1D	107 ± 7	173 ± 16	$5,7 \pm 1,1$	$55,7 \pm 6,6$	46 ± 7	$17,2 \pm 2,1$
6,4 g amido/20% glicerol/gelatina RCCC	F5C	F2D	116 ± 6	237 ± 8	$1,1 \pm 0,8$	$167,9 \pm 33,4$	49 ± 2	$24,1 \pm 5,6$
8,0 g amido/0% plastificante/gelatina RCCC	F6C	F3D	128 ± 7	223 ± 20	$3,5 \pm 0,9$	$94,1 \pm 28,4$	41 ± 2	$20,9 \pm 2,6$
8,0 g amido/20% glicerol/gelatina RCCC	F10C	F4D	129 ± 10	243 ± 9	$0,8 \pm 0,1$	$208,2 \pm 31,0$	46 ± 2	$26,1 \pm 7,6$
8,0 g amido/0% plastificante/gelatina comercial	--	F5D	107 ± 8	155 ± 7	$43,3 \pm 10,9$	$6,6 \pm 1,9$	6 ± 2	n.d.
8,0 g amido/20% glicerol/gelatina comercial	--	F6D	118 ± 7	175 ± 9	$33,6 \pm 2,6$	$8,2 \pm 3,7$	17 ± 3	$11,2 \pm 4,0$

Notas:

Todos os filmes foram produzidos com 200 mL de gelatina de RCCC e espalhados com espessímetro em espessura inicial de 2,0 mm. A secagem dos filmes ocorreu em estufa a 40°C por 24 h.

^a Médias e desvios de 30 medições (15 medições para cada filme da duplicata).

^b Médias e desvios de 10 medições (5 medições para cada filme da duplicata).

^c Médias e desvios de 8 medições (4 medições para cada filme da duplicata).

n.d. = Valor não determinado (devido ao caráter quebradiço dos filmes, que provocou a abertura de fissura nos mesmos, impedindo a adequada realização dos ensaios).

Ao comparar os resultados de espessura e de gramatura dos filmes produzidos com gelatina comercial aos produzidos com gelatina de RCCC, percebe-se que os de gelatina de RCCC apresentam maior espessura e maior gramatura. As duas gelatinas empregadas possuíam o mesmo teor de NTK, o que não significa que as mesmas possuíam o mesmo teor de matéria sólida. A Tabela 19 mostrou que a gelatina comercial, quando diluída a um mesmo teor de NTK que a gelatina de resíduo, possui um maior teor de umidade e, conseqüentemente, menor quantidade de sólidos, o que leva a um menor teor de matéria seca final e menor espessura das amostras.

Os filmes produzidos com gelatina comercial apresentaram menor solubilidade em água e menor permeabilidade ao vapor de água do que os filmes produzidos com gelatina de RCCC. Isto indica que filmes de gelatina comercial são menos higroscópicos do que os de gelatina de RCCC. Confirma-se tal afirmação pelas isotermas de sorção de água destes materiais, apresentadas na Figura 24.

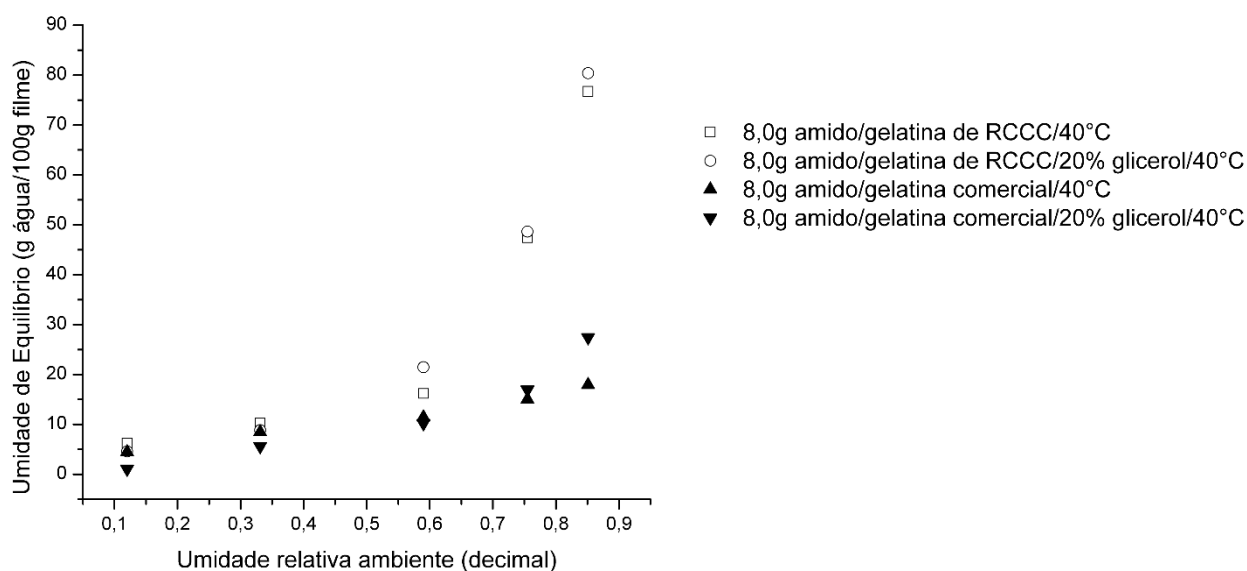


Figura 24. Isotermas de sorção de água de filmes poliméricos de amido de milho e de gelatina extraída de RCCC ou de gelatina comercial com e sem a adição de glicerol, secos a 40°C por 48 h.

Percebe-se que, em especial para valores de umidade relativa acima de 50%, os filmes de gelatina de RCCC sorvem quantidades de água superiores às sorvidas pelos filmes comerciais. Este comportamento se acentua nas umidades relativas ambiente de 75,5% e 85,5%, nos quais os filmes produzidos com gelatina de RCCC chegam a sorver mais que o dobro de água se comparados aos produzidos com gelatina comercial. Visto que a água é um plastificante natural de filmes de amido e que os ensaios de tração do material foram realizados em umidades superiores a 50%, entende-se que o menor teor de água sorvida nos filmes de gelatina comercial podem explicar seu comportamento nos ensaios mecânicos. Observa-se na Figura 25 que os filmes de

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

amido de milho e de gelatina comercial apresentaram maior resistência máxima à tração, mas menor alongamento na ruptura, comportamento típico de filmes menos plastificados. Os de gelatina de RCCC foram mais solúveis.

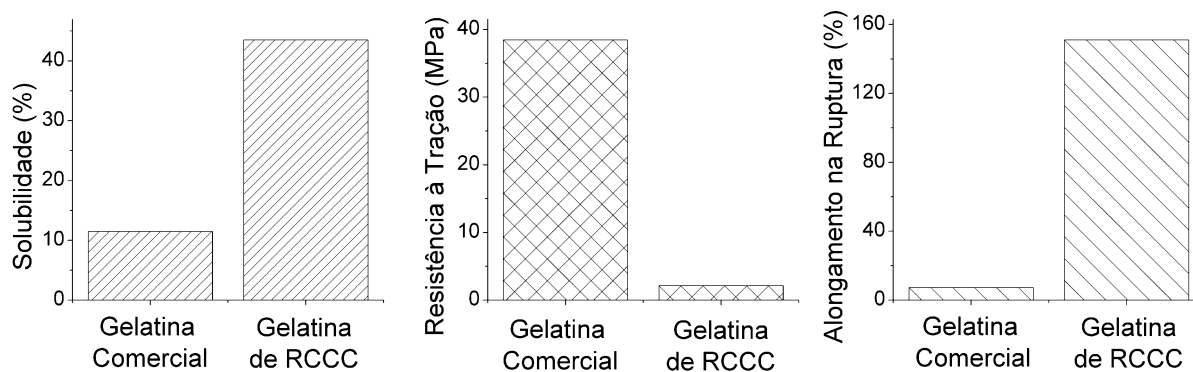


Figura 25. Variação da solubilidade e das propriedades mecânicas dos filmes de amido de milho em função do tipo de gelatina empregada (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 29).

Com relação à permeabilidade ao vapor de água, a maior higroscopia dos filmes produzidos com gelatina de RCCC e com a adição de glicerol também podem explicar sua maior permeabilidade ao vapor de água.

Os valores de permeabilidade encontrados para os filmes de gelatina de RCCC (de 17,2 a 26,1 $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$) são consideravelmente maiores do que aqueles encontrados por Fakhoury *et al.* (2012). Estes autores estudaram filmes de amido de mandioca e gelatina grau alimentício empregando, assim como neste trabalho, gradiente de umidade de 0-75% e encontraram valores que variaram de 3,91 a 7,45 $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$. Esta diferença é explicada por dois aspectos. O primeiro deles diz respeito à espessura dos filmes: maiores espessuras tendem a aumentar a permeabilidade ao vapor de água, e os filmes produzidos neste trabalho possuem espessuras até aproximadamente duas vezes maiores do que as espessuras dos filmes produzidos por Fakhoury *et al.* (2012). O segundo aspecto diz respeito à natureza da gelatina empregada na fabricação do material que, conforme a seguir detalhadamente discutido, altera consideravelmente suas propriedades finais.

Alguns fatores podem explicar a maior interação com a água, menor resistência máxima à tração e maior alongamento na ruptura dos filmes produzidos com gelatina de RCCC: diferenças na massa molar das gelatinas, presença de sais inorgânicos na gelatina de RCCC e falta de uniformidade dos filmes produzidos com gelatina de RCCC.

Conforme previamente mostrado na Figura 13, a gelatina comercial apresenta maior massa molar do que a gelatina de RCCC. Estudos com a aplicação de quitosana em filmes de

gelatina indicam que aqueles produzidos com quitosana de maior massa molar apresentam melhores propriedades mecânicas e menor permeabilidade ao vapor de água do que os produzidos com quitosana de menor massa molar (LIU *et al.*, 2012). Conforme discutido no Planejamento 1 de produção de filmes, a degradação das cadeias poliméricas da gelatina durante sua extração de RCCC, além de ter diminuído sua massa molar, também pode ter liberado aminoácidos que atuam como plastificantes na cadeia polimérica.

Além disso, gelatinas comerciais são desmineralizadas após a extração, o que não ocorreu com a gelatina de RCCC. Entre os sais arrastados para a gelatina, destacam-se o cloreto de sódio (amplamente empregado na produção do couro) e o óxido de magnésio (empregado na extração de gelatina). A Tabela 20 apresentou as concentrações dos íons magnésio e sódio nas amostras de gelatina de RCCC. Estudos realizados por Jiang *et al.* (2016) indicaram que sais higroscópicos atuam como plastificantes em matrizes poliméricas de amido e PVA, o que mostra o papel que os sais presentes na gelatina de RCCC podem ter desempenhado nos filmes.

Por fim, conforme mostra a Figura 26, os filmes produzidos com gelatina comercial apresentam uma superfície mais uniforme do que aqueles produzidos com gelatina de RCCC. Os filmes produzidos com gelatina de RCCC apresentam superfície aparentemente rugosa. A superfície rugosa pode representar uma superfície com maior área de contato o que pode ter levado à maior sorção de água. O maior teor de água sorvido nos filmes pode, então, ter levado aos consequentes efeitos nas propriedades mecânicas, de solubilidade e de barreira dos filmes produzidos com gelatina de RCCC.

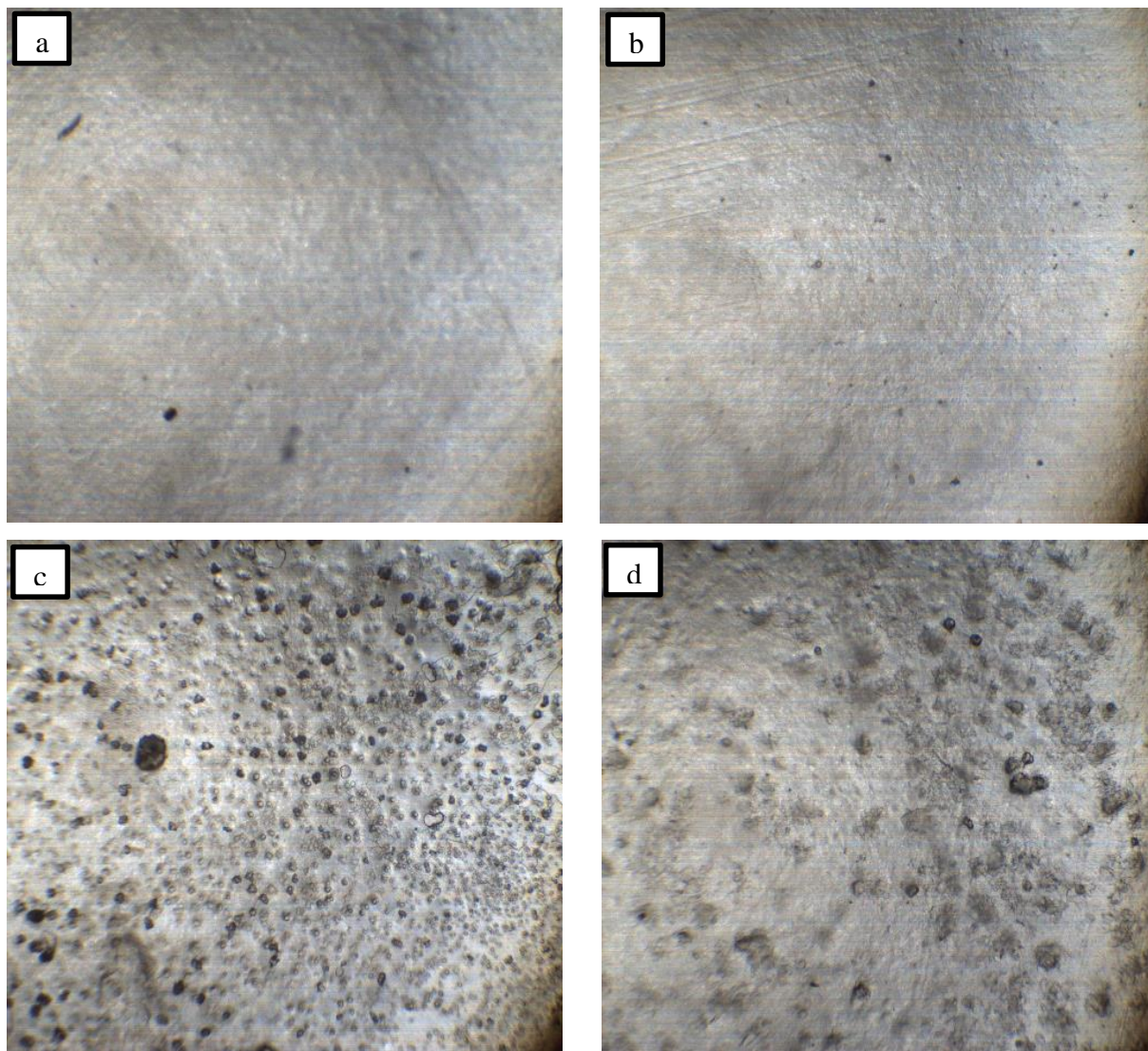


Figura 26. Microscopia óptica de filmes (a) de gelatina comercial (b) de amido de milho e gelatina comercial (c) de gelatina de RCCC (d) de amido de milho e gelatina de RCCC. Todas as microscopias apresentam aumento de 40x.

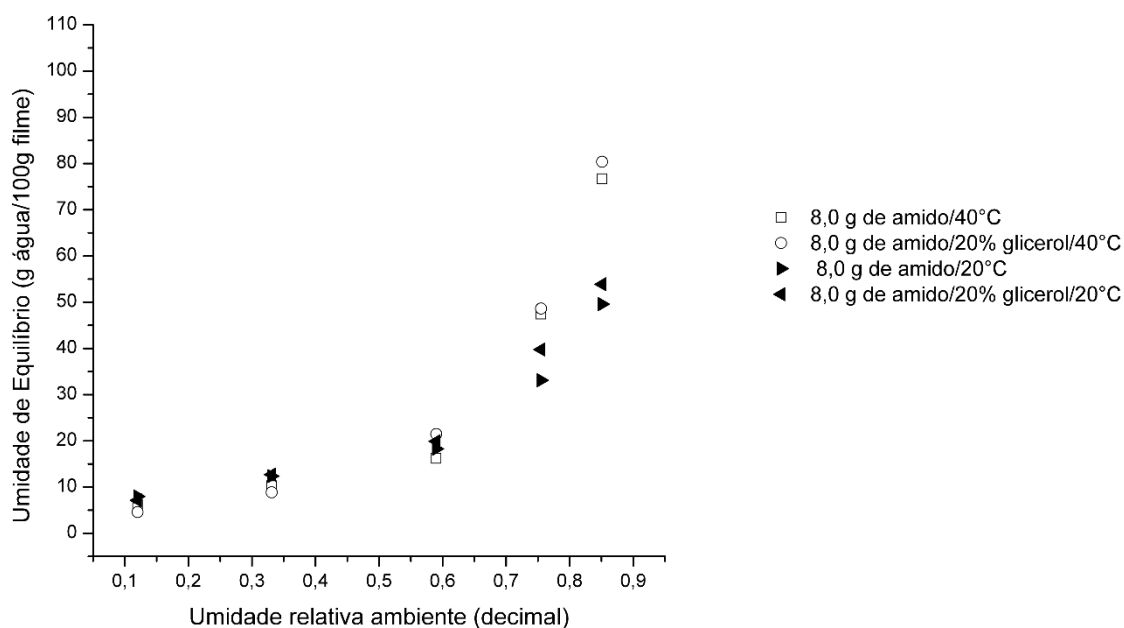
Com relação à comparação dos filmes produzidos no Planejamento 3 (secagem a 20°C por 48 h) e no Planejamento 4 (secagem a 40°C por 24 h), percebe-se que aqueles produzidos em maior temperatura e em menor tempo de secagem tornaram-se mais higroscópicos, solúveis, frágeis e apresentaram maior alongamento na ruptura.

A análise estatística apresentada na Tabela 30 indica que, com um nível de confiança de 95%, a resistência máxima à tração, o alongamento na ruptura, a solubilidade e a gramatura dos filmes foram significativamente alterados com a mudança na temperatura e no tempo de secagem (Valor- $p < 0,05$).

Tabela 30. Análise estatística dos dados do planejamento que avaliou o efeito produzido pela variação da temperatura e do tempo de secagem em filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC.

Fator	Valor-p para a variável resposta				
	Espessura	Resistência máxima à tração	Alongamento na Ruptura	Solubilidade	Gramatura
Variação de tempo/temperatura de secagem	0,185	<0,001	0,002	<0,001	0,031

A Figura 27 apresenta o comportamento das isotermas de sorção de água dos filmes produzidos a 20°C e a 40°C, com e sem a adição de glicerol. Conforme esperado, o glicerol aumentou o caráter higroscópico dos filmes, levando a maiores teores de umidade de equilíbrio para uma mesma umidade relativa ambiente. A temperatura de secagem de 40°C também levou à formação de filmes mais higroscópicos.

**Figura 27.** Isotermas de sorção de água de filmes poliméricos de amido de milho e de gelatina extraída de RCCC ou de gelatina comercial com e sem a adição de plastificantes, secos a 40°C por 48 h.

A Figura 28 apresenta a variação da espessura, da gramatura, das propriedades mecânicas e da solubilidade em água dos filmes produzidos com amido de milho e com gelatina de RCCC nas duas diferentes temperaturas de secagem.

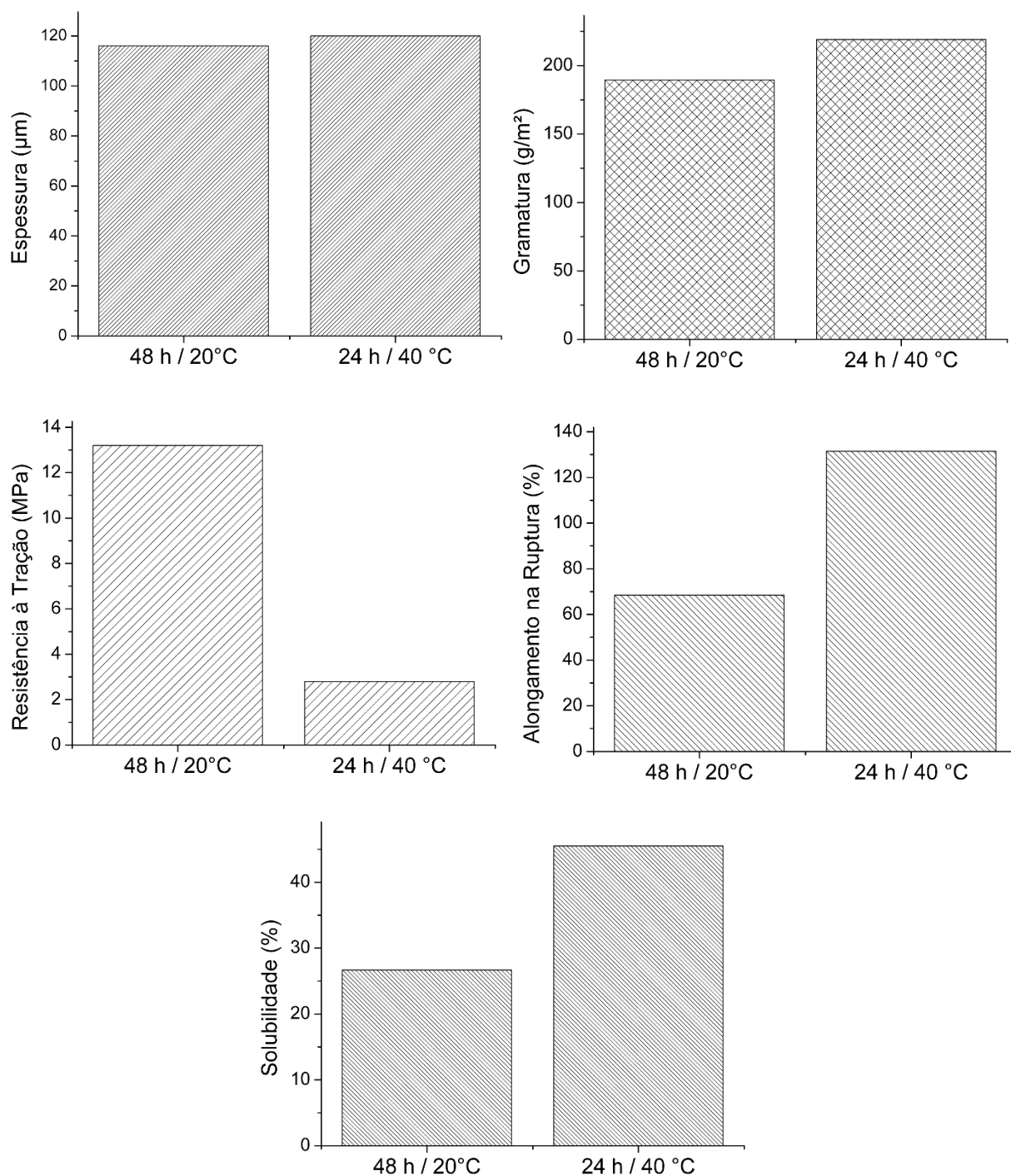


Figura 28. Espessura, gramatura, resistência máxima à tração, alongamento na ruptura e solubilidade de filmes de amido e de gelatina de RCCC em função da temperatura e tempo de secagem (gráficos obtidos a partir das médias dos valores apresentados na Tabela 29).

A temperatura de secagem dos filmes altera diretamente o processo de retrogradação dos mesmos. As moléculas de amilose e amilopectina se reorganizam em uma estrutura cristalina mais rapidamente e em maior grau após a gelatinização do amido se elas possuírem maior mobilidade. A água presente na solução filmogênica fornece esta mobilidade às moléculas. Desta maneira,

quanto mais rápida for a secagem, menor o grau de reorganização das moléculas de amilose e amilopectina e menor a cristalinidade do filme formado (MALI *et al.*, 2010). As propriedades mecânicas apresentadas na Figura 27 confirmam esse comportamento dos filmes de amido e de gelatina de RCCC. A maior temperatura de secagem aumentou o alongamento na ruptura e diminuiu a resistência máxima à tração do material, indicando menor cristalinidade destes filmes.

O aumento na gramatura dos filmes produzidos a 40°C e 24 h pode ter ocorrido devido ao maior caráter higroscópico do material produzido nestas condições, aumentando sua massa final. A maior hidrofília também explica o aumento na solubilidade dos filmes produzidos a 40°C e 48 h.

5.3.4 Termogravimetria

A Figura 29 apresenta as curvas TG para filmes produzidos com gelatina comercial e com gelatina de RCCC.

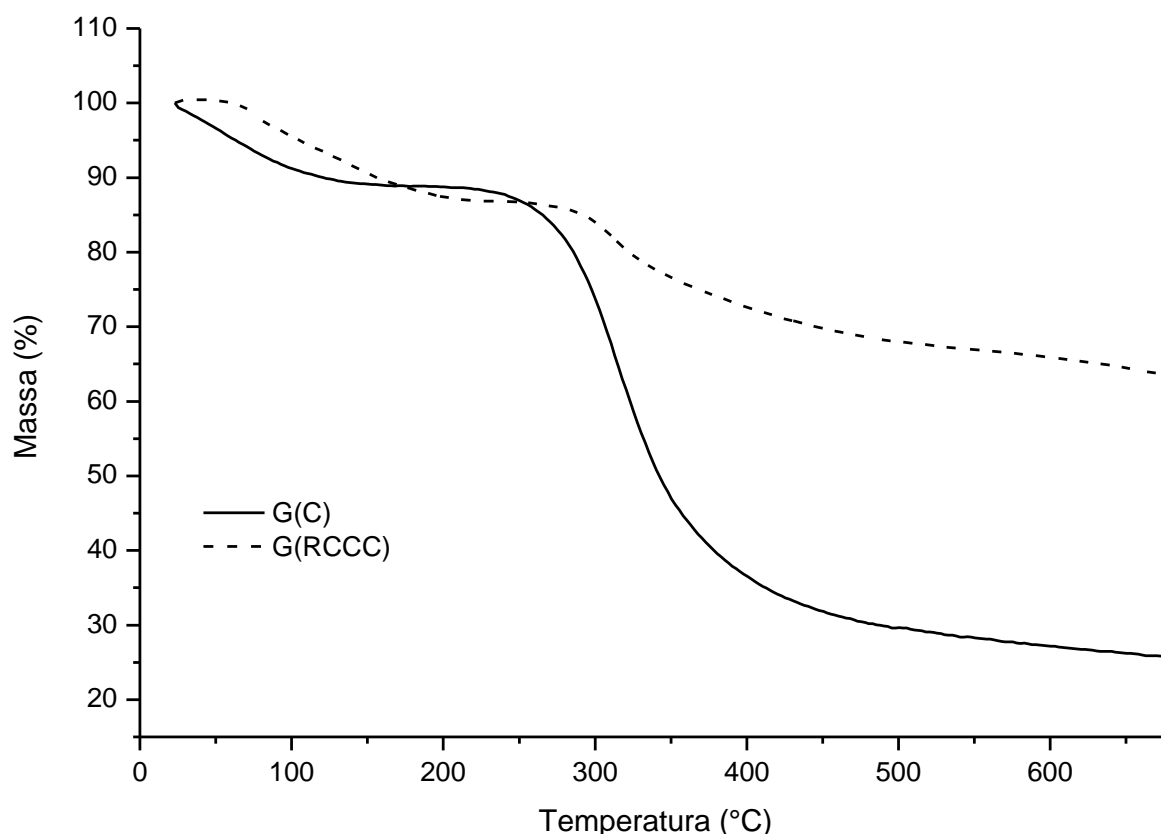


Figura 29. Curva TG para filmes de gelatina comercial (G(C)) e de gelatina de RCCC (G(RCCC)).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O filme de gelatina extraída de RCCC apresentou maior massa residual (63%) em comparação com o filme de gelatina comercial (26%). Os compostos inorgânicos e impurezas presentes na gelatina de RCCC, provenientes tanto do processo de curtimento (sais de sódio e cálcio, entre outros) como da extração da gelatina (MgO) são os responsáveis por esta maior massa residual.

A Figura 30 apresenta as curvas TG para os filmes de gelatina comercial e de RCCC com a adição de amido de milho. Continua-se observando, mesmo com a adição de amido de milho, maior massa residual para o filme produzido com a gelatina de RCCC (43%) em comparação com o produzido com gelatina comercial (20%). As justificativas para este comportamento são as mesmas supracitadas para filmes de gelatina comercial e de gelatina de RCCC puros.

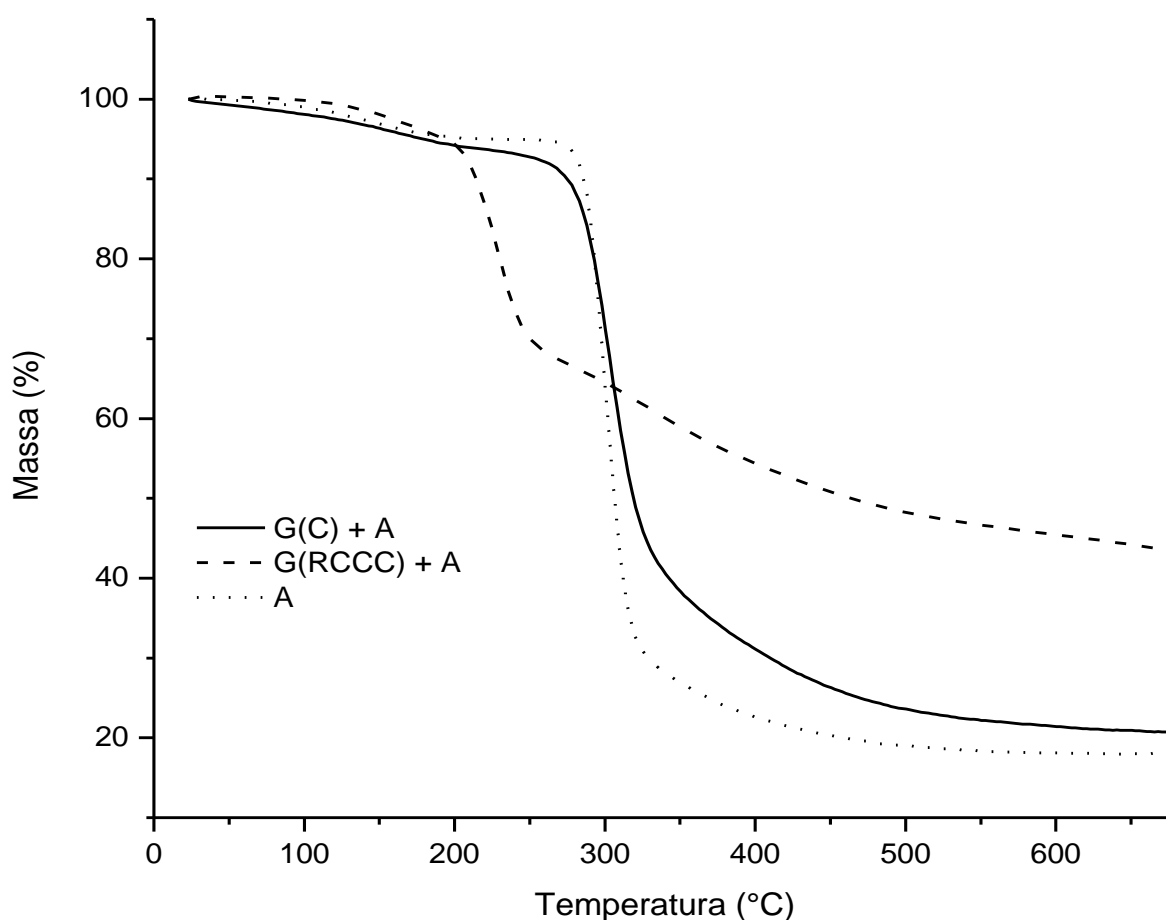


Figura 30. Curva TG para filmes de amido (A) com e sem a adição de gelatina comercial (G(C)) ou de gelatina de RCCC (G(RCCC)).

A Figura 31 apresenta as curvas TG para o glicerol, o sorbitol e para os filmes de amido de milho e gelatina de RCCC sem a adição de plastificante e com a adição de glicerol ou sorbitol.

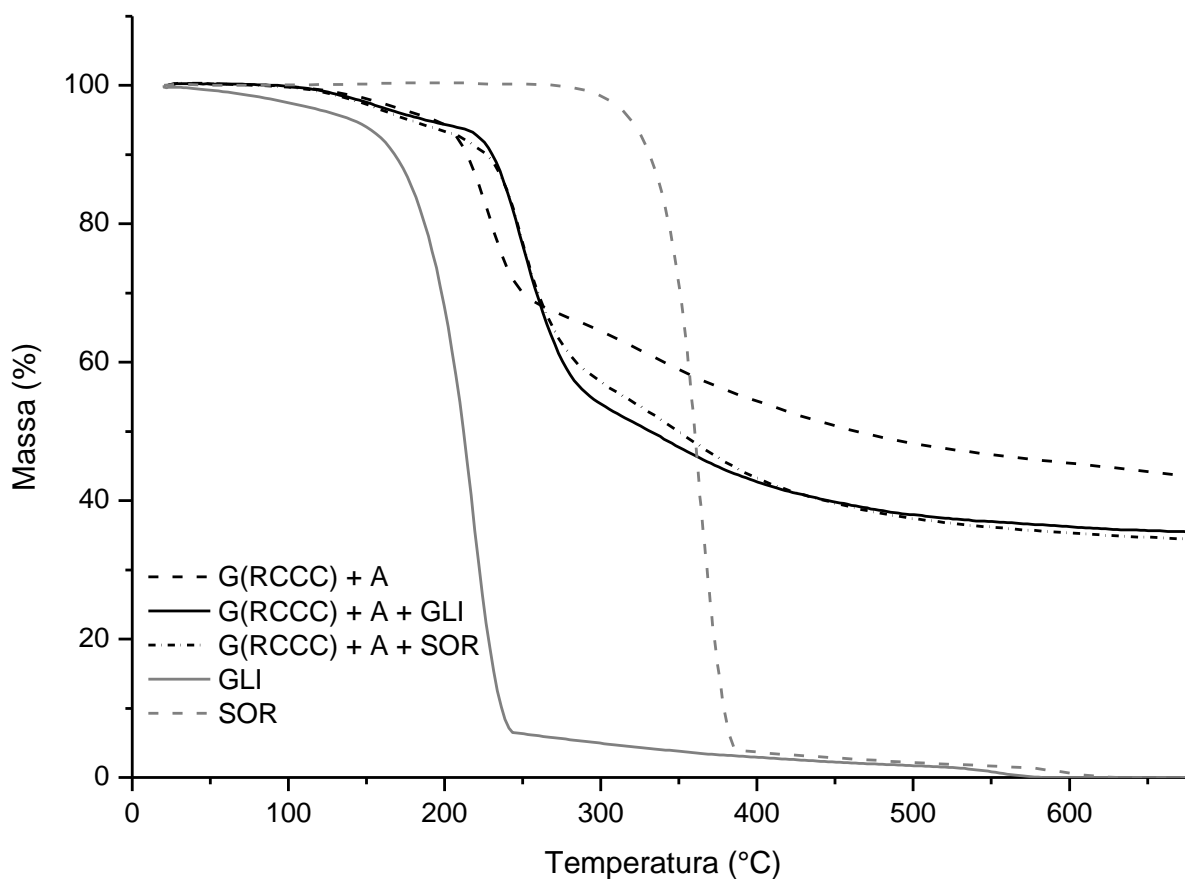


Figura 31. Curva TG para glicerol (GLI), sorbitol (SOR) e para filmes de amido de milho (A) e gelatina de RCCC (G(RCCC)) com e sem a adição de glicerol ou sorbitol.

Conforme verificado na Figura 31, os plastificantes glicerol e sorbitol são completamente destruídos durante o ensaio de termogravimetria. Desta forma, a adição destes plastificantes aos filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC induz a uma redução na massa residual destes. Os filmes sem a adição de plastificantes apresentam massa residual de 43%, que cai para 35% com a adição de glicerol e para 34% com a adição de sorbitol.

A Figura 32 apresenta as curvas DTG para os filmes cujas curvas TG são apresentadas nas Figuras 29 a 31.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

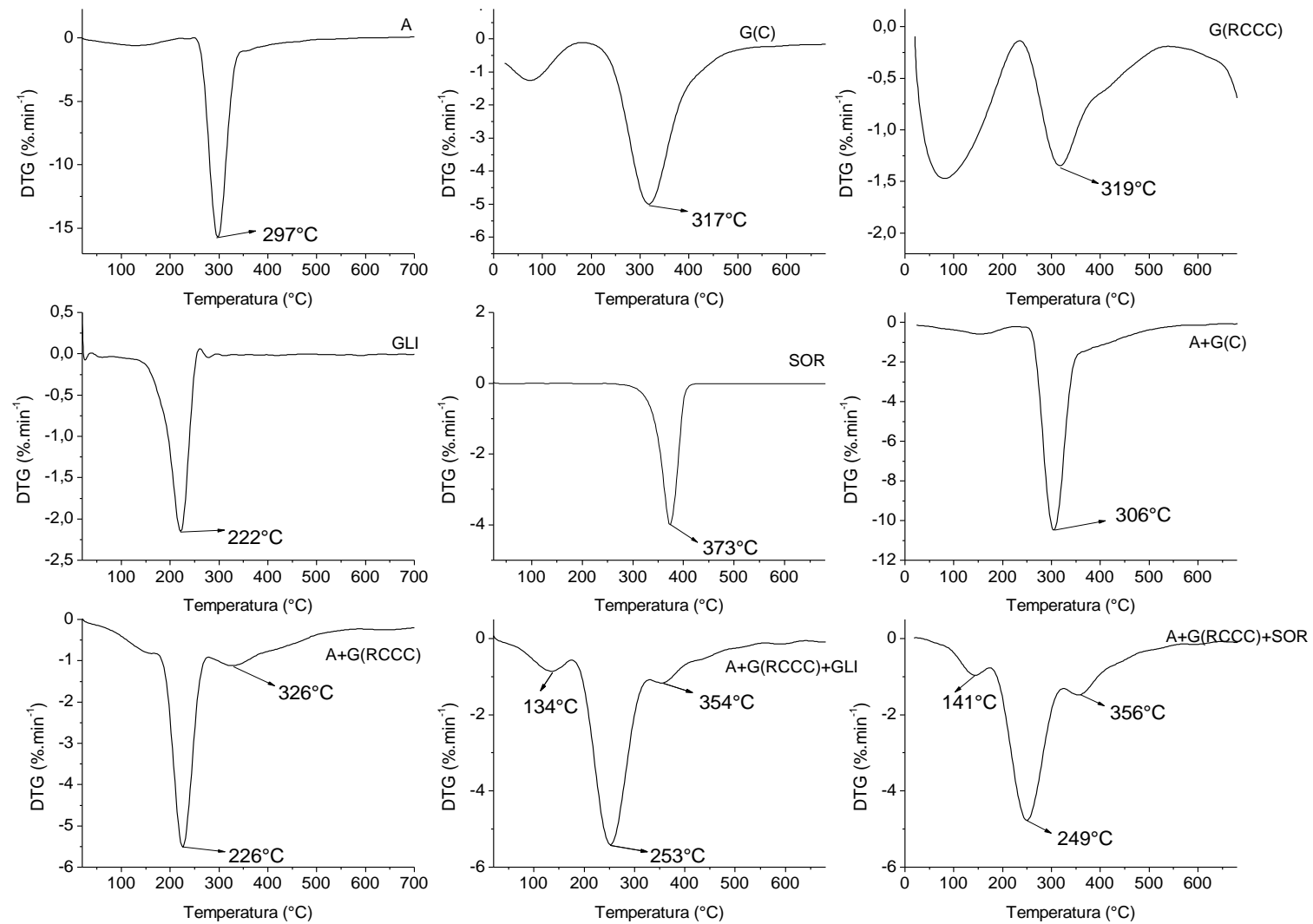


Figura 32. Curvas DTG do glicerol (GLI), sorbitol (SOR) e dos filmes produzidos a partir de amido (A), gelatina de RCCC (G(RCCC)), gelatina comercial (G(C)) e dos plastificantes citados.

As curvas DTG da Figura 32 permitem a identificação dos eventos térmicos que ocorrem com os materiais na termogravimetria. Com relação às matérias-primas, o glicerol se decompõe à 222°C em um único evento de perda de massa, o que está de acordo com valores reportados por outros autores (LUO *et al.*, 2013). O sorbitol, por sua vez, se decompõe a 374°C, temperatura de decomposição térmica também reportada por outros autores (GÓMEZ-SIURANA *et al.*, 2011). O evento térmico visualizado a 297°C para o filme de amido corresponde à degradação térmica das cadeias do mesmo (TAN *et al.*, 2016).

As DTGs do filmes de gelatina de RCCC e de gelatina comercial mostram um evento de perda de massa próximo aos 100°C, provavelmente relacionado à perda de moléculas de água presentes na amostra. A gelatina de RCCC degradou a 319°C, valor próximo aos 317°C nos quais a gelatina comercial degradou. Ambos os valores estão de acordo com a temperatura de degradação da gelatina comercial reportada por outros autores (LIU *et al.*, 2013).

O filme de gelatina comercial e amido de milho degradou-se a 306°C. Outros autores indicam que filmes de amido e gelatina comercial degradam a 317°C (FAKHOURY *et al.*, 2013). A diferença de 11°C na temperatura de degradação destes filmes pode ocorrer devido à diferente natureza do amido empregado na fabricação do material.

Quando a gelatina de RCCC foi adicionada aos filmes de amido, com ou sem a adição dos plastificantes (glicerol ou sorbitol), notou-se que pelo menos dois eventos de perda de massa passaram a ser notados nas curvas DTG. Para os filmes de amido de milho e gelatina de RCCC, estes eventos ocorrem a 226°C e 326°C. Para os filmes de amido e gelatina de RCCC com a adição de glicerol, os eventos ocorrem a 134°C, 253°C e 354°C; e, com a adição de sorbitol, a 141°C, 249°C e 356°C. A presença de mais de um evento de degradação térmica pode indicar separação de fases no filme. Esta separação de fases pode alterar as propriedades mecânicas do material (FAKHOURI, 2009).

5.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 33 apresenta os espectros de FTIR para os filmes preparados a partir de amido de milho nativo, gelatina de RCCC, gelatina comercial, glicerol e sorbitol.

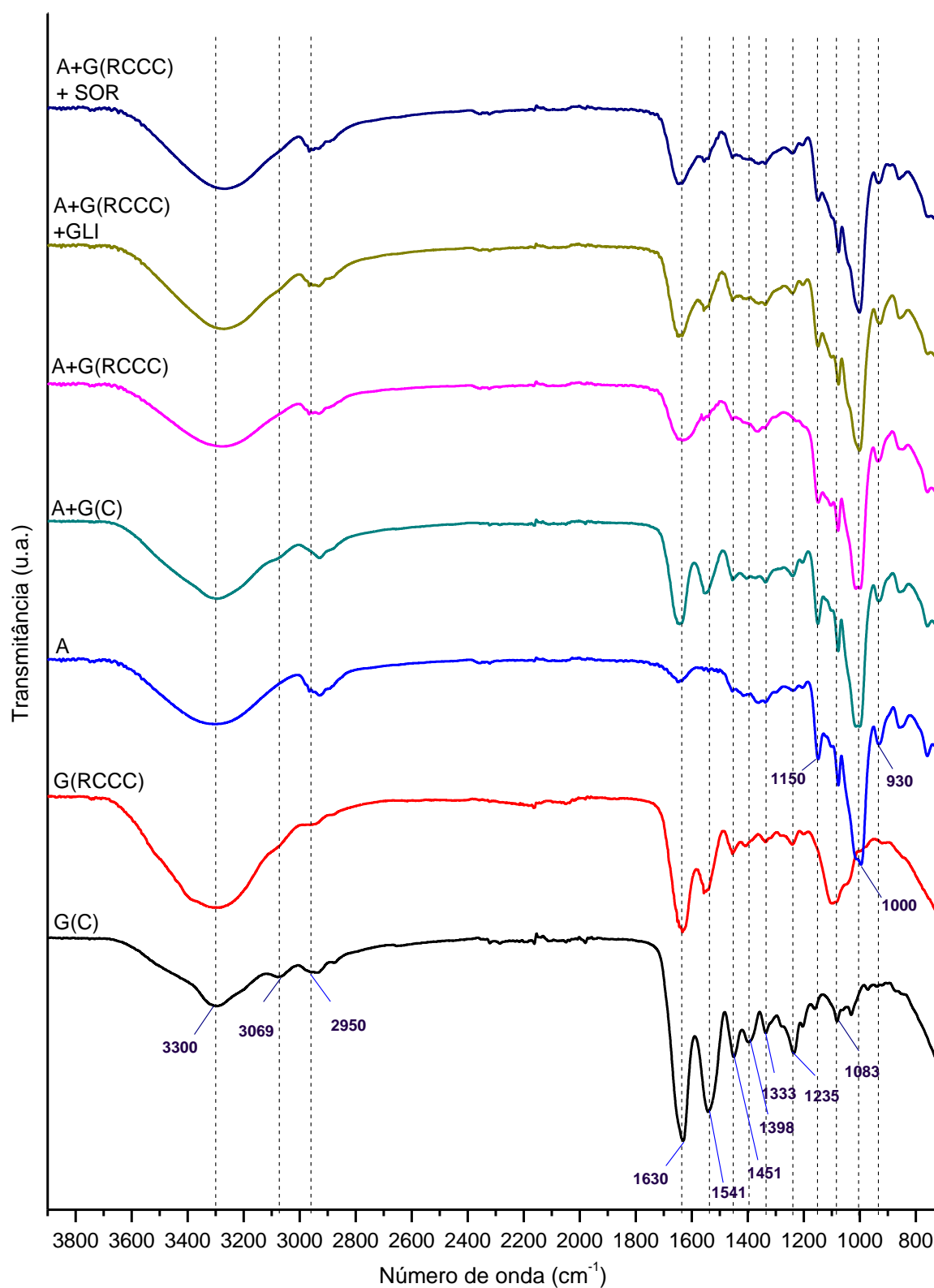


Figura 33. Espectros de FTIR para filmes de amido de milho e gelatina (comercial ou de RCCC) com e sem a adição de plastificante (glicerol ou sorbitol). G(C) = Gelatina comercial, G(RCCC) = Gelatina de resíduos de couro curtido ao cromo (III), A = Amido de milho nativo, GLI = Glicerol e SOR = Sorbitol.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 31 apresenta as possíveis atribuições das bandas de FTIR encontradas para as amostras deste trabalho.

Tabela 31. Atribuições das bandas FTIR das amostras de filmes de amido de milho e gelatina (comercial ou de RCCC) com e sem a adição de plastificante (glicerol ou sorbitol).

Número de onda cm^{-1}	Atribuições correspondentes	Referência
3300	Deformação axial da ligação O–H	(ZHANG <i>et al.</i> , 2013)
3069	Deformação axial assimétrico das ligações C–H e –NH ³⁺ (banda tipicamente identificada em amidas)	(KAEWRUANG <i>et al.</i> , 2013) (NAGARAJAN <i>et al.</i> , 2012)
2950	Deformação angular no plano da ligação C–N (banda tipicamente identificada em aminas) Deformação axial de ligações C–H	(KANMANI & RHIM, 2014; NAGARAJAN <i>et al.</i> , 2012; ZHANG <i>et al.</i> , 2013)
1648	Deformação axial das ligações O–H (proveniente de água fortemente ligada)	(PANKAJ <i>et al.</i> , 2012)
1630	Deformação axial da ligação C=O (banda tipicamente identificada em amidas primárias) Deformação angular simétrica no plano da ligação N–H	(NAGARAJAN <i>et al.</i> , 2012)
1541	Deformação angular no plano das ligações C–N e N–H (banda tipicamente identificada em amidas secundárias)	(KAEWRUANG <i>et al.</i> , 2013)
1451	Deformação angular no plano das ligações C=C e C=N (banda tipicamente identificada em compostos com anéis pirrolidínicos dos aminoácidos prolina e hidroxiprolina)	(BET <i>et al.</i> , 2001)
1333 e 1398	Deformação axial das ligações C–N (bandas tipicamente identificada em aminas)	(PRESTES <i>et al.</i> , 2013)
1235	Deformação axial da ligação C–N (banda tipicamente identificada em amidas terciárias)	(KAEWRUANG <i>et al.</i> , 2013)
1150	Deformação axial das ligações C–O e C–C e C–OH	(ZHANG <i>et al.</i> , 2013)
1083	Deformação axial da ligação C–N	(ZHANG <i>et al.</i> , 2013)
1000	Deformação axial das ligações C–O (banda tipicamente identificada em polissacarídeos)	(ZARSKI <i>et al.</i> , 2016)
930	Deformação angular das ligações C–OH e –CH ₂	(ZHANG <i>et al.</i> , 2013)

A banda de absorção presente em aproximadamente 3300 cm^{-1} se deve tanto à presença de grupos funcionais OH nas amostras como à absorção de água pelos filmes, que são higroscópicos.

Apenas os filmes de gelatina pura (comercial e de RCCC) apresentaram a banda de absorção em aproximadamente 3069 cm^{-1} , tipicamente atribuída a amidas. Já a banda de absorção em 2950 cm^{-1} ocorreu apenas na amostra de gelatina comercial, não sendo possível identificar as ligações C-N das aminas nesta faixa de absorção para a gelatina de RCCC.

A banda de absorção em 1630 cm^{-1} é tipicamente encontrada em gelatinas, indicando a presença de amidas primárias. Para o filme de amido visualiza-se uma banda de absorção em 1648 cm^{-1} , que está, por sua vez, relacionada à presença de água fortemente ligada ao filme.

Na faixa de 1235 até 1541 cm^{-1} o filme de amido puro não apresenta as bandas de absorção visualizadas nos filmes contendo gelatina. Estas bandas ausentes no filme de amido são típicas de amostras de gelatina, representando grupos amina e amida (secundárias e terciárias). Destaca-se a banda de absorção em 1541 cm^{-1} , frequentemente empregada na identificação de proteínas (KAEWRUANG *et al.*, 2013).

As bandas de absorção mais intensas visualizadas no espectro do filme de amido (de 980 a 1200 cm^{-1}) são as bandas características de polissacarídeos. Percebe-se que as mesmas não aparecem de forma tão intensa nos filmes de gelatina pura, porém voltam a se destacar quando, à gelatina, é adicionado o amido na composição dos filmes.

A adição de plastificante não alterou o espectro de infravermelho dos filmes de amido de milho e gelatina de RCCC. Quando foi adicionado amido de milho à gelatina extraída de RCCC e também à gelatina comercial, observou-se a repetição das bandas de absorção já presentes para os filmes de amido e da gelatina, não identificando-se nenhuma banda nova. Isto indica que não ocorreram reações químicas e, portanto, novos compostos não foram formados no filme (ZHANG *et al.*, 2013).

5.3.6 Teor de cromo nos filmes

A Tabela 32 apresenta o teor de cromo encontrado nos filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC.

Tabela 32. Teor de cromo nos filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC e em solução digerida do filme.

	Massa de amido (g por 200ml de solução filmogênica)		
	6,4	8,0	9,6
Cromo ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de filme)	$2,7 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,2$
Cromo ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ solução analisada) ^a	$0,13 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,01$

Notas:

^a A solução analisada diz respeito a amostras de filmes digeridas em ácido e diluídas a uma proporção de 1 g de filme para 20 mL de solução, a mesma proporção massa de resíduo : volume de solução empregada em ensaios de lixiviação da NBR 10.005.

De acordo com a ABNT NBR 10.004, um resíduo é considerado tóxico se, em ensaio de lixiviação realizado de acordo com a ABNT NBR 10.005, apresentar contaminantes em concentrações superiores aos valores do seu anexo F. Para o cromo, o limite de concentração em lixiviado é de $5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

O processo de digestão empregado neste trabalho, com ácido nítrico a 50% em chapa de aquecimento, teve a intenção de solubilizar todo o cromo presente nas amostras de filmes, sendo mais agressivo do que o ensaio de lixiviação da ABNT NBR 10.005. O ensaio de lixiviação da desta norma é realizado com uma proporção de 1 g de resíduo para cada 20 mL de solução de ácido acético glacial e hidróxido de sódio (pH 4,93) ou solução de ácido acético glacial (pH 2,88), a depender da amostra. A amostra é agitada neste sistema por 18 h a 25°C . Desta forma, o teor de cromo obtido para a solução digerida neste trabalho pode ser utilizado para fins de comparação com o limite de cromo em lixiviado determinado pela ABNT NBR 10.004, desde que a proporção massa de resíduo : volume de solução seja igual àquela do ensaio de lixiviação segundo a ABNT NBR 10.005. A proporção de 1 g de resíduo para 20 mL de solução foi respeitada na amostra enviada para determinação de cromo após o processo de digestão. Desta forma, pode-se dizer que o filme produzido neste trabalho não é considerado tóxico de acordo com a ABNT NBR 10.004, estando todas as concentrações de cromo abaixo do limite de $5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

5.3.7 Teste de aplicação dos filmes em solo

Visto que a gelatina empregada neste trabalho se origina de RCCC, entende-se que sua aplicação não deve ser realizada diretamente em contato com alimentos, descartando-se, portanto, seu emprego como embalagem na indústria alimentícia. Ainda assim, diversas aplicações podem ser testadas para estes filmes, como, por exemplo: sacolas plásticas, embalagens para revistas, tubetes e embalagens para defensivos agrícolas, entre outras. Entretanto, devido ao teor de

nitrogênio (base de fertilizantes) e cromo (micronutriente para vegetais) dos filmes, decidiu-se por testar aqui a aplicação destes como cobertura de solo.

O primeiro fator a ser levado em consideração para a aplicação do filme como cobertura de solo é sua capacidade diminuir a taxa de evaporação de água do solo, a fim de reduzir gastos com irrigação. Os filmes produzidos no Planejamento 4 apresentaram taxas de transmissão de vapor de água (com gradiente de umidade de 75%) variando de 11,7 a 14,8 g de água/m²h. A taxa de transmissão de vapor de água é um valor encontrado no ensaio de permeabilidade ao vapor de água. Diferentemente da permeabilidade, ela não considera em seu cálculo a espessura do filme nem a diferença de pressão de vapor de água, trazendo apenas a taxa na qual a água é transmitida através do filme em uma determinada área. Ao realizar o mesmo ensaio para determinação da taxa de transmissão de vapor de água sem a presença dos filmes (controle), foram transmitidas de 3,6 a 4,6 vezes mais água por uma mesma área. Isto indica que, mesmo tendo os filmes aqui testados alto caráter hidrofílico, eles reduziram de 3,6 a 4,6 vezes as perdas de água por evaporação se aplicados como coberturas de solo.

As Figuras 34 e 35 mostram o comportamento dos filmes quando aplicados em solo ao longo de teste de 60 dias.

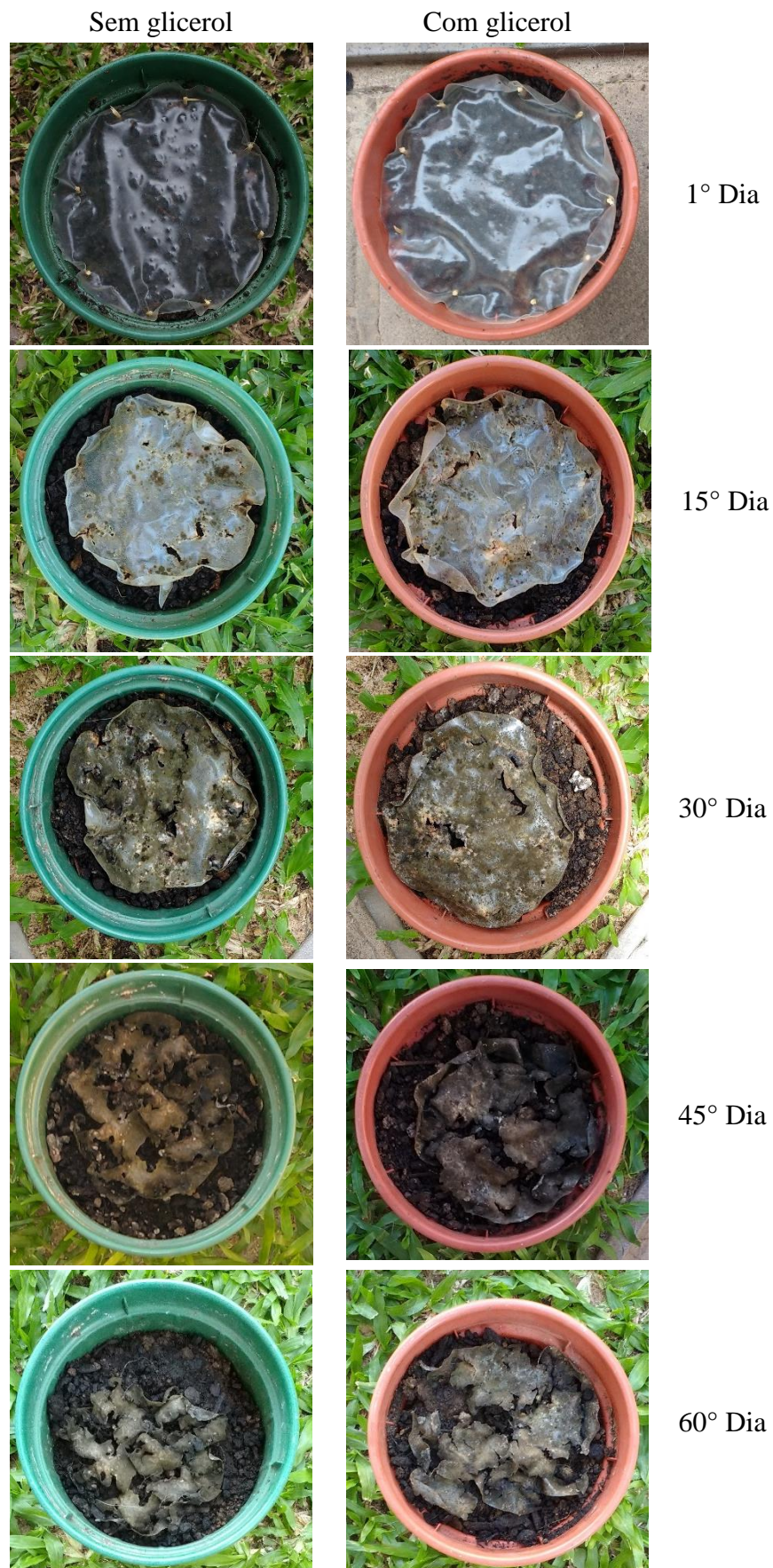


Figura 34. Registro fotográfico dos filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC sem a adição de glicerol (esquerda) e com a adição de glicerol (direita), na ordem (de cima para baixo) no dia da disposição na superfície do solo e 15, 30, 45 e 60 dias após a disposição na superfície do solo.

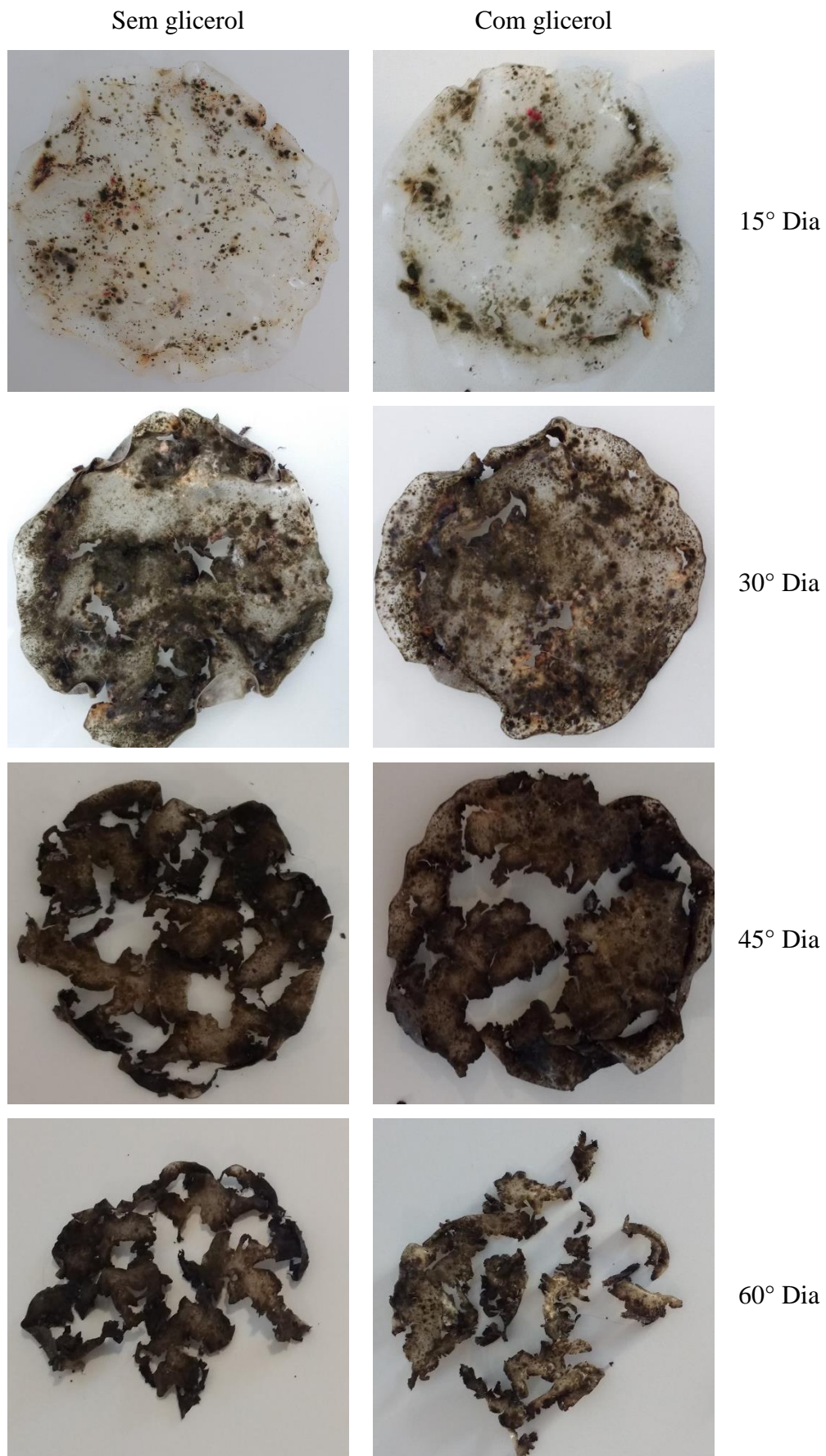


Figura 35. Registro fotográfico dos filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC sem a adição de glicerol (esquerda) e com a adição de glicerol (direita), na ordem (de cima para baixo) 15, 30, 45 e 60 dias após a disposição na superfície do solo.

Após os primeiros 15 dias de aplicação no solo pôde ser observada a proliferação de micro-organismos de coloração verde e rosa sobre o material. Os filmes sofreram maiores modificações, sendo mais deteriorados, após o primeiro mês no solo, não resistindo aos 60 dias de aplicação e se desintegrando.

O fato de ser a água um plastificante natural dos filmes de amido faz com que as propriedades dos filmes mudem de acordo com a umidade ambiente. Em dias de umidade relativa baixa, mesmo que em contato com a terra úmida, o teor de água sorvida nos filmes era reduzido e os mesmos se tornavam mais quebradiços, favorecendo sua desintegração. A formação de micro-organismos nos filmes é outro fator que pode ter favorecido a deterioração do material.

Os filmes aplicados no meio da terra se deterioraram completamente após os 60 dias de teste.

O teste de aplicação dos filmes no solo indica que as propriedades dos mesmos ainda precisam ser aprimoradas, mas fornecem indícios de que a degradabilidade do material permitiria sua disposição na terra após seu uso. Após a disposição, os filmes poderiam atuar como fertilizantes, conforme a seguir abordado.

No Brasil, de acordo com o World Bank Group (WBG, 2014), o consumo de fertilizantes por hectare por ano é de 175,7 kg, o que é o mesmo que aplicar anualmente 17 g/m² de fertilizantes. Levando-se em consideração o limite de 200 g de cromo para cada kg de fertilizante, no máximo 3,4 mg de cromo são aplicados em cada m² de solo anualmente no Brasil. Os filmes produzidos neste trabalho apresentam uma média de 0,4 mg de cromo para cada m² de filme, o que também representa a massa de cromo adicionada por m² de terra considerando que o filme seja completamente deteriorado onde aplicado. Este teor de cromo pode configurar-se como micronutriente para as plantas cultivadas. A redução na espessura dos filmes de aproximadamente 130 µm para 30 µm (valor mais próximo à espessura de filmes comerciais) reduziria o teor de cromo aplicado no solo para aproximadamente 0,1 mg por m².

A gelatina extraída de RCCC possui teor de NTK de, aproximadamente, 2,2 g/L. Dado que 200 mL de gelatina em meio aquoso são usados para produzir aproximadamente 12 g e 0,018 m² de filmes, a concentração de NTK nos mesmos é de 36,6 g/kg ou 6,1 g/m². Ao ser degradado/deteriorado, o filme liberaria este nitrogênio para o solo. Como exemplo de aplicação de material proteico proveniente de RCCC como fonte de nitrogênio pode-se citar estudo onde colágeno obtido de RCCC foi empregado em cultivos de arroz substituindo fertilizantes nitrogenados sem prejuízos na produtividade (COELHO *et al.*, 2015). Desta forma, os filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC poderiam atuar como fertilizantes após seu descarte, fornecendo nitrogênio para o solo.

6 CONCLUSÃO

Este estudo tinham como objetivo obter e caracterizar filmes de amido de milho e de gelatina extraída de RCCC por hidrólise alcalina e as principais conclusões encontram-se a seguir apresentadas.

- O processo de extração de gelatina a partir de RCCC pôde ser otimizado para obtenção de gelatina com maior teor de proteína e menor teor de cromo (III) (maior relação NTK/Cr). Os fatores tempo, temperatura, frequência de agitação, tipo e massa de agente alcalinizante foram testados. Com exceção da frequência de agitação, os demais fatores produziram efeitos, dentro dos limites estudados, estatisticamente significativos: o aumento da temperatura e do tempo de hidrólise aumentou o teor de proteína extraída, CaO na menor massa testada produziu gelatina com a menor relação NTK/Cr, e MgO na menor massa produziu gelatina com a maior relação NTK/Cr. A condição ótima de hidrólise foi definida como aquela em que 2 g de MgO foram aplicados a 50 g de RCCC e 250 mL de água deionizada e hidrolisadas por 6 h a 70°C e 180 rpm.

- A gelatina produzida na condição ótima de hidrólise apresentou 2186 mg·L⁻¹ de NTK e teor de cromo inferior a 0,04 mg·L⁻¹. Em comparação com a gelatina comercial, a de RCCC apresentou maior pH (9,2 contra 6,2), maior teor de cinzas (21,6% m·m⁻¹ b.s. contra 1,0% m·m⁻¹ b.s.) e menor massa molar (140 kg·mol⁻¹ contra 298 kg·mol⁻¹). Os resultados indicam um maior teor de minerais arrastados para a gelatina de RCCC (provenientes do processo de curtimento da pele e da hidrólise) além de maior degradação sofrida pela mesma no processo de extração se comparada à comercial.

- Os filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC foram menos resistentes à tração, mais dúcteis, mais higroscópicos, mais solúveis e mais permeáveis ao vapor de água quando comparados aos produzidos com gelatina comercial. Deve-se tal diferença à presença de sais higroscópicos e à maior degradação das moléculas, associada à possível liberação de aminoácidos livres na gelatina de RCCC, tendo ambas efeito plastificante. A superfície menos uniforme dos filmes produzidos com gelatina de RCCC também deve ter alterado suas propriedades, possivelmente os tornando mais rugosos.

- A gelatina de RCCC, quando empregada em associação com amido de milho, atuou como um plastificante, aumentando o alongamento na ruptura e diminuindo a resistência máxima à tração do material. O mesmo comportamento foi observado quando empregado glicerol na composição dos filmes.

- O aumento no teor de amido diminuiu o caráter higroscópico dos filmes, reduzindo assim sua solubilidade, sua permeabilidade ao vapor de água, sua umidade na monocamada e seu alongamento na ruptura, e aumentando sua a resistência máxima à tração.

- Quando secos a maiores temperaturas e menores tempos, os filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC apresentam menor resistência máxima à tração, maior alongamento na ruptura e maior suscetibilidade à ação da água. O menor grau de organização cristalina devido ao menor tempo de secagem e o conseqüente menor tempo de alta mobilidade das cadeias poliméricas em meio aquoso, causaram tais alterações de estrutura.

- Quando aplicados como cobertura de solo, os filmes de amido de milho e de gelatina de RCCC resistiram por períodos de aproximadamente 30 dias, deteriorando-se consideravelmente após este período. Se enterrados no solo, os filmes são completamente deteriorados em 60 dias. Devido à sua composição proteica (fonte de nitrogênio para o solo) e capacidade de degradação se misturado ao solo após o uso, os filmes produzidos neste trabalho podem ser uma alternativa aos filmes derivados de petróleo.

Por fim, foi possível, portanto obter e caracterizar de maneira adequada os filmes produzidos a partir de amido de milho e de gelatina recuperada de RCCC. Para que possam ser aplicados como cobertura de solo, as propriedades dos filmes precisam ser aprimoradas a fim de permitir que os mesmos aumentem sua vida útil sobre o solo.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **Perfil 2014 - Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico**. São Paulo 2015.

ABNT. **NBR 10.005** Procedimento para obtenção de lixiviado de resíduos sólidos: 2004a.

_____. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação 2004b.

ABREU, M. A. D. **Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos**, Doutorado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ACOSTA, S.; JIMÉNEZ, A.; CHÁFER, M.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT, A. Physical properties and stability of starch-gelatin based films as affected by the addition of esters of fatty acids. **Food Hydrocolloids**, v. 49, p. 135-143, 2015.

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch–gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 108-117, 2012.

ALVES, J. S.; DOS REIS, K. C.; MENEZES, E. G.; PEREIRA, F. V.; PEREIRA, J. Effect of cellulose nanocrystals and gelatin in corn starch plasticized films. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 215-22, 2015.

APE. Agriculture, Plastic and Environment Europe. 2015. Disponível em: < <http://www.apecurope.eu/index.php> >. Acesso em: 03 de dez. 2015.

APE, A., PLASTIC AND ENVIRONMENT EUROPE 2015. Disponível em: < <http://www.apecurope.eu/index.php> >. Acesso em: December 3rd.

ARFAT, Y. A.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T.; OSAKO, K. Development and characterisation of blend films based on fish protein isolate and fish skin gelatin. **Food Hydrocolloids**, v. 39, p. 58-67, 2014.

ARVANITOYANNIS, I.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S. Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, p. 371 - 382, 1998.

ARVANITOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; NAKAYAMA, A. Edible films made from sodium caseinate, starches, sugars or glycerol. Part 1. **Carbohydrate Polymers**, v. 31, p. 179 - 192, 1996.

ARVANITOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S.; YAMAMOTO, N. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3. **Food Chemistry**, v. 60, n. 4, p. 593 - 604, 1997.

ASTM. **E96**: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials: 2000.

_____. **E104**: Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions: 2002.

_____. **D2807**: Standard Test Method for Chromic Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation): 2009.

_____. **D2868**: Standard Test Method for Nitrogen Content (Kjeldahl) and Hide Substance Content of Leather, Wet Blue and Wet White: 2010.

_____. **D882**: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting: 2012a.

_____. **D2617**: Standard Test Method for Total Ash in Leather: 2012b.

_____. **D3790**: Standard Test Method for Volatile Matter (Moisture) of Leather by Oven Drying: 2012c.

BASEGIO, T.; BECK LEAO, A. P.; BERNARDES, A. M.; BERGMANN, C. P. Vitrification: an alternative to minimize environmental impact caused by leather industry wastes. **J Hazard Mater**, v. 165, n. 1-3, p. 604-11, 2009.

BET, M. R.; GOISSIS, G.; LACERDA, C. A. Characterization of Polyanionic collagen prepared by selective hydrolysis of asparagine and glutamine carboxamide side chains. **Biomacromolecules**, v. 2, p. 1074-1079 2001.

BRIASSOULIS, D. Analysis of the mechanical and degradation performances of optimised agricultural biodegradable films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 6, p. 1115-1132, 2007.

CABEZA, L. F.; TAYLOR, M. M.; DIMAIO, G. L.; BROWN, E.; MARMER, W.; CARRIÓ, R.; CELMA, P. J.; COT, J. Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein product and chromium. **Waste Management**, v. 18, p. 211 - 218, 1998.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. São Paulo: Artliber, 2006. 280 ISBN 8588098105.

CANTERA, C.; MARTEGANI, J.; ESTERELLES, G.; VERGARA, J. Collagen hydrolysate: 'soluble skin' applied in post-tanning processes part 2: interaction with acrylic retanning agents. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 86, p. 195 - 202, 2002.

CARVALHO, A. J. F. Starch: major sources, properties and applications as thermoplastic materials. In: BELGACEM, M. N. e GANDINI, A. (Ed.). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Amsterdam: Elsevier, 2008. cap. 15, p.321 - 342.

CELESTINO, S. M. C. **Princípio da Secagem de Alimentos**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados 2010.

CHEVIRON, P.; GOUANVÉ, F.; ESPUCHE, E. Preparation, characterization and barrier properties of silver/montmorillonite/starch nanocomposite films. **Journal of Membrane Science**, v. 497, p. 162-171, 2016.

CLARKE, D.; MOLINARO, S.; TYUFTIN, A.; BOLTON, D.; FANNING, S.; KERRY, J. P. Incorporation of commercially-derived antimicrobials into gelatin-based films and assessment of

- their antimicrobial activity and impact on physical film properties. **Food Control**, v. 64, p. 202-211, 2016.
- COELHO, L. C.; FERREIRA, M. M.; BASTOS, A. R. R.; OLIVEIRA, L. C. A. D.; FERREIRA, E. D. Resíduo de Curtumes como Fonte de Nitrogênio para Trigo e Arroz em Sucessão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p. 1445-1455, 2015.
- CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 15, p. 268 - 273, 2005.
- COZMUTA, A. M.; TURILA, A.; APJOK, R.; CIOCIAN, A.; MIHALY COZMUTA, L.; PETER, A.; NICULA, C.; GALIĆ, N.; BENKOVIĆ, T. Preparation and characterization of improved gelatin films incorporating hemp and sage oils. **Food Hydrocolloids**, v. 49, p. 144-155, 2015.
- DETTMER, A.; NUNES, K. G.; GUTTERRES, M.; MARCILIO, N. R. Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather. **J Hazard Mater**, v. 176, n. 1-3, p. 710-4, 2010.
- DETTMER, A.; SANTOS, R. M. O.; ANJOS, P. S.; GUTTERRES, M. Protein extraction from chromium tanned leather waste by *Bacillus subtilis* enzymes. **Journal of Asociación Química Española de la Industria del Cuero**, v. 65, n. 3, p. 93 - 100, 2014.
- DÍAZ, P.; ARRATIA, C.; VÁSQUEZ, C.; OSORIO, F.; ENRIONE, J. Effect of glycerol on water sorption of bovine gelatin films in the glassy state. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 267-274, 2011.
- ELIASSON, E. C. **Carbohydrates in food**. 2. Boca Raton: CRC Press, 2006. 521.
- FAKHOURI, F. M. **Bioplásticos flexíveis e biodegradáveis a base de amido e gelatina**, PhD. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2009.
- FAKHOURI, F. M.; MARTELLI, S. M.; CAON, T.; VELASCO, J. I.; MEI, L. H. I. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 109, p. 57-64, 2015.
- FAKHOURY, F. M.; COSTA, D.; YAMASHITA, F.; MARTELLI, S. M.; JESUS, R. C.; ALGANER, K.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; INNOCENTINI-MEI, L. H. Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 2, p. 681-9, 2013.
- FAKHOURY, F. M.; SILVIA, M. M.; LARISSA, C. B.; YAMASHITA, F.; MEI, L. H. I.; QUEIROZ, F. P. C. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin – Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 149-154, 2012.
- FERREIRA, M. J.; ALMEIDA, M. F.; PINHO, S. C.; SANTOS, I. C. Finished leather waste chromium acid extraction and anaerobic biodegradation of the products. **Waste Manag**, v. 30, n. 6, p. 1091-100, 2010.

- FERREIRA, M. J.; PINHO, S. L. C.; GOMES, J. R.; ALMEIDA, M. F.; RODRIGUES, J. L. Alkaline Hydrolysis of Chromium Tanned Leather Scrap Fibers and Anaerobic Biodegradation of the Products. **Waste Biomass Valor**, v. 5, p. 551-562, 2014.
- GENNADIOS, A. **Protein-based films and coatings**. Boca Raton, US: CRC Press, 2002. 650 ISBN 1587161079.
- GIANELLO, C.; DOMASZAK, S. C.; BORTOLON, L.; KRAY, C. H.; MARTINS, V. Viabilidade do uso de resíduos da agroindústria coureiro-calçadista no solo. **Ciência Rural** v. 41, p. 242 - 245, 2011.
- GÓMEZ-ESTACA, J.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; FERNÁNDEZ-MARTÍN, F.; MONTERO, P. Effects of gelatin origin, bovine-hide and tuna-skin, on the properties of compound gelatin-chitosan films. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 6, p. 1461-1469, 2011.
- GÓMEZ-ESTACA, J.; MONTERO, P.; FERNÁNDEZ-MARTÍN, F.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Physico-chemical and film-forming properties of bovine-hide and tuna-skin gelatin: A comparative study. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 4, p. 480-486, 2009.
- GÓMEZ-SIURANA, A.; MARCILLA, A.; BELTRAN, M.; MARTINEZ, I.; BERENGUER, D.; GARCÍA-MARTÍNEZ, R.; HERNÁNDEZ-SELVA, T. Thermogravimetric study of the pyrolysis of tobacco and several ingredients used in the fabrication of commercial cigarettes: Effect of the presence of MCM-41. **Thermochimica Acta**, v. 523, n. 1-2, p. 161-169, 2011.
- GUTTERRES, M. Estrutura de colagênio da pele. **Revista do Couro**, v. 29, n. 170, p. 76-80, 2004.
- HU, J.; XIAO, Z.; ZHOU, R.; DENG, W.; WANG, M.; MA, S. Ecological utilization of leather tannery waste with circular economy model. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 2-3, p. 221-228, 2011.
- INMET. Instituto Nacional de Meteorologia - Dados meteorológicos de estações convencionais. 2016. Disponível em: < <http://www.inmet.gov.br/portal/> >.
- JIANG, T.; ZHANG, C.; QIN, F. Reclamation treatment of the chrome leather scrap. **Journal of Environmental Sciences**, v. 12, n. 3, p. 375 - 379, 2000.
- JIANG, X.; LI, H.; LUO, Y.; ZHAO, Y.; HOU, L. Studies of the plasticizing effect of different hydrophilic inorganic salts on starch/poly (vinyl alcohol) films. **Int J Biol Macromol**, v. 82, p. 223-30, 2016.
- JONES, D. B. **Factors for converting percentages of nitrogen in foods and feeds into percentages of proteins**. AGRICULTURE, U. S. D. O. Washington D.C. 1941.
- KAERUANG, P.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T.; NALINANON, S. Physicochemical and functional properties of gelatin from the skin of unicorn leatherjacket (*Aluterus monoceros*) as affected by extraction conditions. **Food Bioscience**, v. 2, p. 1-9, 2013.
- KANMANI, P.; RHIM, J. W. Physicochemical properties of gelatin/silver nanoparticle antimicrobial composite films. **Food Chem**, v. 148, p. 162-9, 2014.

KARLSSON, M. E.; ELIASSON, A.-C. Gelatinization and retrogradation of potato (*Solanum tuberosum*) starch in situ as assessed by differential scanning calorimetry (DSC). **LWT - Food Science and Technology**, v. 36, n. 8, p. 735-741, 2003.

KOLOMAZNIK, K.; MLADEK, M.; LANGMAIER, F.; JANACOVA, D. Experience in industrial practice of enzymatic dechromation of chrome shavings. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 94, p. 55 - 63, 1999.

KONG, J.; YUE, Q.; HUANG, L.; GAO, Y.; SUN, Y.; GAO, B.; LI, Q.; WANG, Y. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 62-71, 2013.

LAEMMLI, U. K. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage. **Nature**, v. 227, p. 680-685, 1970.

LI, C.; MOORE-KUCERA, J.; LEE, J.; CORBIN, A.; BRODHAGEN, M.; MILES, C.; INGLIS, D. Effects of biodegradable mulch on soil quality. **Applied Soil Ecology**, v. 79, p. 59-69, 2014.

LIU, J.; LIU, C.; LIU, Y.; CHEN, M.; HU, Y.; YANG, Z. Study on the grafting of chitosan–gelatin microcapsules onto cotton fabrics and its antibacterial effect. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 109, p. 103-108, 2013.

LIU, Z.; GE, X.; LU, Y.; DONG, S.; ZHAO, Y.; ZENG, M. Effects of chitosan molecular weight and degree of deacetylation on the properties of gelatine-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 311-317, 2012.

LUO, X.; HU, S.; ZHANG, X.; LI, Y. Thermochemical conversion of crude glycerol to biopolyols for the production of polyurethane foams. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 323-329, 2013.

MALEK, A.; HACHEMI, M.; DIDIER, V. New approach of depollution of solid chromium leather waste by the use of organic chelates: economical and environmental impacts. **J Hazard Mater**, v. 170, n. 1, p. 156-62, 2009.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137 - 156, 2010.

MANCOPES, F.; GUTTERRES, M.; DETTMER, A.; BARRIONUEVO, P. Colagênio: estrutura, propriedades e processos. In: GUTERRES, M. (Ed.). **A ciência rumo à tecnologia do couro**. Porto Alegre: Tríplica Assessoria e Soluções Ambientais Ltda., v.1, 2008. p.505.

MAPA. **Instrução Normativa N° 27** 2006.

MARTINÉZ, C.; CUEVAS, F. **Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz: Guía de estudio para ser usada como complemento de la unidad auditutorial sobre el mismo tema**. Cali: CIAT, 1989. 73.

MATYASOVSKY, J.; SEDLIACIK, J.; JURKOVIC, P.; KOPNY, J.; DUCHOVIC, P. De-Chroming of 435 Chromium Shavings without Oxidation to Hazardous Cr 6+. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 106, p. 8 - 17, 2011.

- MHD SARBON, N.; BADI, F.; HOWELL, N. K. Preparation and characterisation of chicken skin gelatin as an alternative to mammalian gelatin. **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 1, p. 143-151, 2013.
- MOREIRA, M., V.; TEIXEIRA, R. C. **Estado da Arte Tecnológico em Processamento do Couro: Revisão Bibliográfica no Âmbito Internacional**. Centro Nacional de Tecnologias Limpas. Porto Alegre, p.242. 2003
- MU, C.; LIN, W.; ZHANG, M.; ZHU, Q. Towards zero discharge of chromium-containing leather waste through improved alkali hydrolysis. **Waste Management**, v. 23, n. 9, p. 835-843, 2003.
- NAGARAJAN, M.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T.; SONGTIPYA, P.; KISHIMURA, H. Characteristics and functional properties of gelatin from splendid squid (*Loligo formosana*) skin as affected by extraction temperatures. **Food Hydrocolloids**, v. 29, n. 2, p. 389-397, 2012.
- NAGULESWARAN, S.; VASANTHAN, T.; HOOVER, R.; BRESSLER, D. The susceptibility of large and small granules of waxy, normal and high-amylose genotypes of barley and corn starches toward amylolysis at sub-gelatinization temperatures. **Food Research International**, v. 51, n. 2, p. 771-782, 2013.
- _____. Amylolysis of amylopectin and amylose isolated from wheat, triticale, corn and barley starches. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 686-693, 2014.
- NUR HANANI, Z. A.; BEATTY, E.; ROOS, Y. H.; MORRIS, M. A.; KERRY, J. P. Manufacture and characterization of gelatin films derived from beef, pork and fish sources using twin screw extrusion. **Journal of Food Engineering**, v. 113, n. 4, p. 606-614, 2012.
- OATES, C. G. Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. **Trends in Food Science & Technology** v. 8, p. 375 - 382, 1997.
- OCAK, B.; ASLAN, A.; GÜRBÜZ, G. Utilization of chromium-tanned leather solid wastes in microencapsulation. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 106, p. 232-238, 2010.
- PACHECO, J. W. F. **Curtumes**. CETESB. São Paulo, p.76. 2005
- PATI, A.; CHAUDHARY, R.; SUBRAMANI, S. A review on management of chrome-tanned leather shavings: a holistic paradigm to combat the environmental issues. **Environ Sci Pollut Res Int**, v. 21, n. 19, p. 11266-82, 2014.
- PICCIN, J. S.; FERIS, L. A.; COOPER, M.; GUTTERRES, M. Dye Adsorption by Leather Waste: Mechanism Diffusion, Nature Studies, and Thermodynamic Data. **Journal of Chemical & Engineering Data (Online)**, 2013.
- PRESTES, R. C.; GOLUNSKI, S. M.; TONIAZZO, G.; KEMPKA, A. P.; LUCCIO, M. D. Caracterização da fibra de colágeno, gelatina e colágeno hidrolisado. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 15, n. 4, p. 375-382, 2013.
- PSOMIADOU, E.; ARVANITOYANNIS, I.; YAMAMOTO, N. Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols- Part 2. **Carbohydrate Polymers**, v. 31, p. 193 - 204, 1996.

- QIU, S.; YADAV, M. P.; LIU, Y.; CHEN, H.; TATSUMI, E.; YIN, L. Effects of corn fiber gum with different molecular weights on the gelatinization behaviors of corn and wheat starch. **Food Hydrocolloids**, v. 53, p. 180-186, 2016.
- RAI, D.; SASS, B. M.; MOORE, D. A. Chromium(III) Hydrolysis Constants and Solubility of Chromium(III) Hydroxide. **Inorganic Chemistry**, v. 26, p. 345 - 349, 1986.
- RINDLAV-WESTLING, A.; STADINGB, M.; HERMANSSONB, A. M.; GATENHOLMA, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 217 - 224, 1998.
- RODRÍGUEZ, M.; OSÉS, J.; ZIANI, K.; MATÉ, J. I. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. **Food Research International**, v. 39, n. 8, p. 840-846, 2006.
- SELMIN, F.; FRANCESCHINI, I.; CUPONE, I. E.; MINGHETTI, P.; CILURZO, F. Aminoacids as non-traditional plasticizers of maltodextrins fast-dissolving film. **Carbohydrate Polymers**, v. 615, p. 613-616, 2015.
- SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79-88, 2007.
- SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SINGH SODHI, N.; SINGH GILL, B. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v. 81, n. 2, p. 219-231, 2003.
- SMEWW. **4500Norg-B**: Macro-kjedahl method: 2012a.
- _____. **3111-B**: Metals by flame atomic absorption – direct air-acetylene flame method: 2012b.
- _____. **3030-E**: Preliminary treatment of samples – filtration for dissolved and suspended metals 2012c.
- SREERAM, K. J.; RAMASAMI, T. Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 38, n. 3, p. 185-212, 2003.
- SUNDAR, V. J.; RAGHAVARAO, J.; MURALIDHARAN, C.; MANDAL, A. B. Recovery and Utilization of Chromium-Tanned Proteinous Wastes of Leather Making: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 22, p. 2048-2075, 2011.
- TAN, W.; LI, Q.; WANG, H.; LIU, Y.; ZHANG, J.; DONG, F.; GUO, Z. Synthesis, characterization, and antibacterial property of novel starch derivatives with 1,2,3-triazole. **Carbohydrate Polymers**, v. 142, p. 1-7, 2016.
- TAYLOR, M. M.; CABEZA, L. F.; DIMAIO, L.; BROWN, E.; MARMER, W. Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Part I. Isolation and characterization of protein products and separation of chrome cake. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 93, p. 61 - 82, 1998.

- TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch—composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 151-165, 2004.
- TOUCHALEAUME, F.; MARTIN-CLOSAS, L.; ANGELLIER-COUSSY, H.; CHEVILLARD, A.; CESAR, G.; GONTARD, N.; GASTALDI, E. Performance and environmental impact of biodegradable polymers as agricultural mulching films. **Chemosphere**, v. 144, p. 433-439, 2015.
- UNIDO. Future trends in the world leather and leather products industry and trade. 2010.
- VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; SCAMPARINI, A. R. P. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch–gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity. **Food Chemistry**, v. 103, n. 2, p. 255-262, 2007.
- VIEIRA, M. G. A.; DA SILVA, M. A.; DOS SANTOS, L. O.; BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254-263, 2011.
- WBG. World Bank Group - Fertilizer consumption (kilograms per hectare of arable land). 2014. Disponível em: < <http://data.worldbank.org/indicador/AG.CON.FERT.ZS> >. Acesso em: 03 de dez. 2015.
- WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 748-753, 2009.
- WENZEL, B. M.; MARCILIO, N. R.; KLUG, J. L.; HECK, N. C.; GODINHO, M. Production of high carbon ferrochromium alloy from footwear leather waste ash through a carbothermic reduction. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 107, p. 375 - 384, 2012.
- WIONCZYK, B.; APOSTOLUK, W.; CHAREWICZ, W. A.; ADAMSKI, Z. Recovery of chromium(III) from wastes of uncolored chromium leathers. Part I. Kinetic studies on alkaline hydrolytic decomposition of the wastes. **Separation and Purification Technology**, v. 81, n. 2, p. 223-236, 2011.
- WOLF, F. A. Collagen and Gelatin. In: (Ed.). **Progress in Biotechnology**: Elsevier Science B.V., 2003. cap. V,
- ZARSKI, A.; PTAK, S.; SIEMION, P.; KAPUSNIAK, J. Esterification of potato starch by a biocatalysed reaction in an ionic liquid. **Carbohydr Polym**, v. 137, p. 657-63, 2016.
- ZHANG, N.; LIU, X.; YU, L.; SHANKS, R.; PETINAKS, E.; LIU, H. Phase composition and interface of starch-gelatin blends studied by synchrotron FTIR micro-spectroscopy. **Carbohydr Polym**, v. 95, n. 2, p. 649-53, 2013.