

## PELICULAS DE GELATINA BOVINA MODIFICADAS CON ACEITE DE SOJA EPOXIDADO

Lucía G. Granados<sup>1</sup>, Luciana Castillo<sup>2</sup>, Pablo M. Stefani<sup>1</sup>, Silvia Barbosa<sup>2</sup>, Josefa F. Martucci<sup>1</sup>, Roxana A. Ruseckaite<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Av. J.B. Justo 4302, 7600, Mar del Plata, Argentina. e-mail: [roxana@fi.mdp.edu.ar](mailto:roxana@fi.mdp.edu.ar)

<sup>2</sup> Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) UNS-CONICET, Camino La carrindanga km 7, Bahía Blanca, Argentina.

### 1. Introducción

El desarrollo de películas sostenibles aptas para el envasado alimentario ha renovado el interés por las materias primas derivadas de recursos renovables. En este sentido, la gelatina se presenta como una alternativa atractiva debido a su origen renovable, su costo razonable y biodegradabilidad<sup>1</sup>. La gelatina puede transformarse en películas mediante métodos termoplásticos<sup>2</sup>, para lo que se requiere del uso de plastificantes que incrementen su procesabilidad. Los más utilizados son agua y polioles, sin embargo el carácter hidrofílico de estos aditivos incrementa la sensibilidad a la humedad de las películas, lo que produce cambios indeseables en las propiedades mecánicas y de barrera<sup>3,4</sup>. La adición de ácidos grasos y aceites vegetales ha demostrado incrementar la resistencia a la humedad de películas proteicas debido al carácter hidrófobo de estos olequímicos<sup>5</sup>. En este contexto, se propone la obtención de películas de gelatina por moldeo por compresión, con aceite de soja epoxidado como aditivo hidrófobo. Se postula que este aditivo tiene la capacidad potencial de generar enlaces covalentes con los grupos amino de la gelatina durante el moldeo, mientras que las cadenas hidrófobas pero flexibles del mismo, podrían plastificar la matriz<sup>3</sup>.

### 2. Experimental

Se utilizó gelatina bovina 150 H (Ge, Rousselot, punto isoeléctrico (Ip) : 5.1; Glicerol (Gly, 95%, Anedra), aceite de soja epoxidado (ESO, Unipox S.A, funcionalidad oxirano 3.5). El procesamiento se realizó por mezclado intensivo de la gelatina con distintos contenidos de glicerol/agua como plastificante y ESO (0, 10 y 30% en base de gelatina seca) a temperatura (40-60°C) y tiempo (15-20 min) en un mezclador Brabender a 500 rpm. Posteriormente, las mezclas se moldearon a presión (50 kg) por 10 minutos a temperatura seguida de enfriamiento bajo presión. Se evaluaron las propiedades térmicas (temperatura de transición vítrea, T<sub>g</sub>, calor residual de reacción, ΔH<sub>res</sub>) de las materias primas, mezclas y películas procesadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC, Perkin Elmer). Se determinó la materia soluble total (TSM) por inmersión en agua destilada a temperatura ambiente 24 hs. La resistencia a la humedad se estudió mediante curvas de absorción de humedad en cámara ambiental a 25±2°C y 65±2% humedad relativa (HR).

### 3. Resultados y Discusión

Las temperaturas de mezclado y moldeo se seleccionaron a partir de estudios preliminares de calorimetría realizados sobre las materias primas y mezclas producidas manualmente a temperatura ambiente. La gelatina presentó una T<sub>g</sub> de 72°C y un evento

endotérmico a 100°C correspondiente a la evaporación de agua adsorbida <sup>4</sup>. Tanto el glicerol como el ESO no mostraron transiciones térmicas en el rango de temperaturas de interés (<120°C). Las mezclas de gelatina con 30% glicerol y 30 %ESO (Ge-30Gli-30ESO) obtenidas a temperatura ambiente mostraron una T<sub>g</sub> alrededor de 45-50°C, debido a la plastificación ejercida por los aditivos. No se observó calor de reacción al menos hasta 125°C, por lo que se confirmó que la reacción epoxi (ESO)-amina (gelatina) tiene lugar a temperaturas mayores de 125°C, debido a la restringida reactividad de los oxiranos internos del ESO <sup>6,7</sup>. A partir de estos datos preliminares, se ensayaron temperaturas de mezclado alrededor del valor de T<sub>g</sub>, ej. 40-60°C. Se evaluó la evolución del torque y la temperatura con el tiempo, utilizando en todos los casos 500 rpm como velocidad (Fig.1). El torque resultó inestable a 40°C, debido a que T<sub>mezclado</sub><T<sub>g</sub>. El incremento a 60°C (T<sub>mezclado</sub>>T<sub>g</sub>) permitió estabilizar el torque con pocas fluctuaciones en la temperatura, por lo que se decidió utilizar 60°C durante 20 minutos a 500 rpm para todas las mezclas.

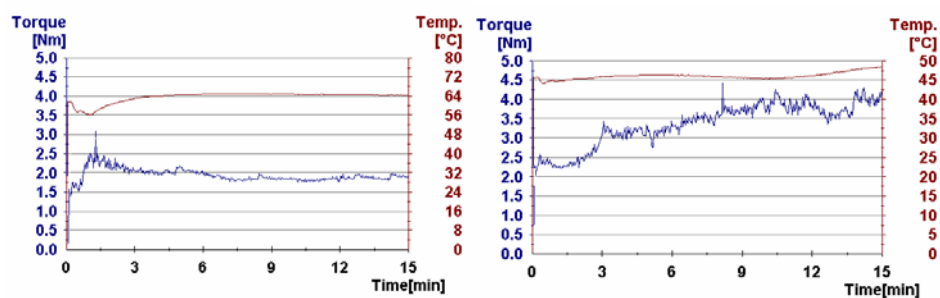


Figura 1. Curvas torque-temperatura vs. tiempo (a) 40°C, (b) 60°C

A fin de promover la reacción epoxi (ESO)-amina (gelatina) y minimizar el riesgo de degradación térmica de la gelatina, se utilizó un catalizador que permitiera reducir la temperatura de reacción y que esta proceda durante el moldeo <sup>7</sup>. Se produjeron mezclas Ge-30Gli-30ESO con distintos contenidos de catalizador (0,1,3,5 %) a 60°C, 500 rpm por 20 minutos y luego se moldearon a 120°C.

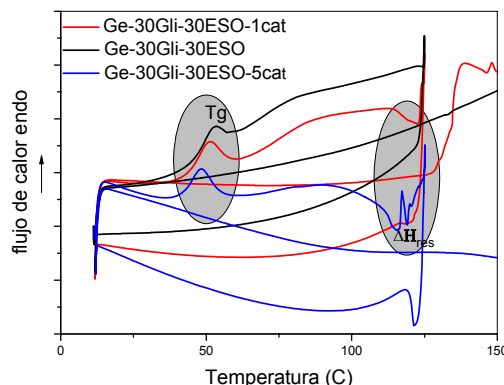


Figura 2. DSC dinámicos de las películas Ge-30Gli-30ESO con distintos contenidos de catalizador moldeadas a 120°C

No se detectaron diferencias significativas en los valores de T<sub>g</sub> de las películas, producidas con distintos contenidos de catalizador por lo que se concluyó que la temperatura de moldeo resultó insuficiente para promover un avance de reacción

significativo (Figura 2). Esto se confirmó por la aparición de un calor residual de reacción ( $\Delta H_{res}$ ) proporcional al porcentaje de catalizador alrededor de 125°C. Los ensayos de TSM, revelaron que todas las muestras se solubilizaron luego de 24 hs de inmersión en agua destilada, confirmando en forma indirecta la baja efectividad del ESO como agente de entrecruzamiento en esas condiciones de procesamiento.

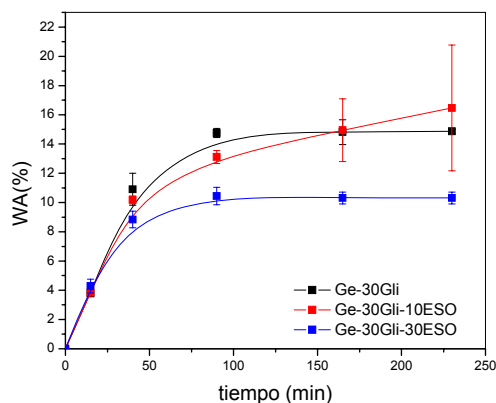


Figura 3. Curvas de absorción de humedad de películas con igual contenido de catalizador y cantidades variables de ESO. ( $25\pm 2^\circ\text{C}$  y  $65\pm 2\%HR$ )

A pesar de la baja estabilidad en agua, las películas resultaron significativamente más resistentes a la humedad como se concluyó a partir de las isotermas de absorción de humedad (Fig.3). Tanto la velocidad como el máximo de absorción de humedad se redujeron con el agregado de 30%ESO, lo que sugiere que la presencia de ESO incrementó la estabilidad de las películas de gelatina a humedades relativas media-altas.

#### 4. Conclusiones y perspectivas

La adición de ESO a películas de gelatina bovina plastificada con glicerol y procesadas por mezclado intensivo seguido de moldeo por compresión, resultó una estrategia simple, económica y ambientalmente aceptable para incrementar la estabilidad de las películas proteicas frente a la humedad. Actualmente, se están ensayando temperaturas de moldeo entre  $120-150^\circ\text{C}$ , a fin de favorecer la reacción epoxi-amina lo que impactará positivamente en la solubilidad, absorción y barrera al vapor de agua.

#### 5. Referencias

- Gennadios, A. In Soft Gelatine Capsules en Protein-Based Films and Coatings, 1st ed.; Gennadios, A., Ed.; CRC Press, UK, Chapter 1, 2002
- Hernandez Izquierdo, V.M., Krochta, J.M. Thermoplastic processing of proteins for film formation-A review. *J Food Sci*, 73, R30-R39, 2008
- Martucci, J.F., Ruseckaite, R.A. Tensile Properties, Barrier Properties and Biodegradation in Soil of Compression - Molded Gelatin-Starch Dialdehyde Films. *J App Polym Sci* 112, 2166–2178, 2009.
- Martucci, J.F., Accareddu, A.E.M., Ruseckaite, R.A. Preparation and characterization of plasticized gelatin films cross-linked with low concentrations of Glutaraldehyde. *J Mater Sci*, DOI 10.1007/s10853-011-6167-3, 2012.

5. de la Caba, K., Peña, C., Ciannamea, E.M., Stefani, P.M., Mondragón, I., Ruseckaite, R.A. Characterization of soybean proteína concentrate-stearic acid/palmitic acid blend edible Films. *J Appl Polym Sci*, 124, 1796-1807, 2012
6. Altuna, F.I., Espósito, L.H., Ruseckaite, R.A., Stefani, P.M. Thermal and mechanical properties of anhydride-cured epoxy resins with different contents of biobased epoxidized soybean oil. *J Appl Polym Sci* 120, 789-798, 2011
7. Earls J., White J., López L., Lysenko Z., Dettlof M., Null M. Amine cured w- epoxy fatty acid triglycerides: fundamental structure –property relationship. *Polymer* 48, 712-719, 2007.

**Agradecimientos.**

Los autores agradecen a ANPCyT (PICT 1791), CONICET (PIP 1837) y ARCOR (Primer Premio Nacional Arcor a la Innovación en Alimentos 2011) por su aporte financiero.