

**Tesista:** María Lucía González Granados

**Título al que aspira:** Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales, UNMdP

**Tema:** “Películas de Gelatina Bovina Modificadas con Aceite de Soja Epoxidado Producidas por Mezclado Intensivo y Moldeo por Compresión”

**Directora de Tesis:** Dra. Roxana Alejandra Ruseckaite

**Co-directora de tesis:** Dra. Josefa Fabiana Martucci

**Lugar de Trabajo:** Facultad de Ingeniería, UNMdP

**Fecha de Defensa:** 16 de marzo de 2017

**Jurados:**

Dra. Silvia Barbosa (UNS-CONICET, Plapiqui)

Dra. Alicia Fraga (CDS, UNMdP)

Dr. Javier Pérez (CDS, CONICET – UNMdP, INTEMA)

**Resumen**

La gelatina es una proteína soluble en agua de origen animal que ha encontrado desde hace tiempo un amplio espectro de aplicaciones industriales en campos tan variados como el farmacéutico, de emulsiones fotográficas y envasado de alimentos. La capacidad de la gelatina de formar películas estables por distintos métodos de procesamiento ha convertido este biopolímero en una alternativa ecológica y económicamente viable para el reemplazo potencial, al menos en parte, de los polímeros derivados del petróleo en el área de envasado de alimentos. Su naturaleza renovable y inherente biodegradabilidad en medios biológicamente activos compatibles con los métodos comúnmente utilizados en disposición final de residuos sólidos, podría mitigar el impacto ambiental (recalcitrancia) que los envases basados en polímeros sintéticos presentan luego de su vida útil.

Las películas de gelatina son excelentes barreras al oxígeno y presentan propiedades mecánicas adecuadas a humedades relativas bajas, pero, debido a su naturaleza hidrofílica, su baja resistencia a la humedad compromete su estabilidad dimensional (ej. hinchamiento, disolución) y propiedades funcionales (ej. baja barrera al vapor de agua; detrimento de propiedades mecánicas). El objetivo principal de este trabajo fue desarrollar películas de gelatina con mayor resistencia a la humedad, mediante el uso de un agente hidrofobizante natural reactivo como el aceite de soja epoxidado, utilizando mezclado intensivo seguido de moldeo por compresión. Se planteó la hipótesis de que el aceite de soja epoxidado (ESO) no solo podría hidrofobizar las películas obtenidas por su naturaleza lipídica sino además inducir el entrecruzamiento químico covalente, debido a que posee la capacidad potencial de reaccionar con grupos nucleófilos

pendientes de la cadena polipeptídica de la gelatina (ej. grupos amino libres).

La investigación se desarrolló en 4 capítulos y un apéndice, donde se describen las técnicas y métodos empleados.

**En el capítulo 1** se introdujo el tema con una revisión bibliográfica actualizada de los últimos años sobre la fabricación de películas de gelatina de distintos orígenes, principalmente bovina, cuya investigación aunque amplia está siendo combinada con mayor frecuencia con los desarrollos propuestos de otras opciones como la gelatina de pescado, porcina y de ave. Se analizaron los aditivos empleados y cómo ha ido evolucionando desde el primitivo uso de formaldehído como agente de entrecruzamiento hasta el empleo de métodos y reactivos más benignos para el medio ambiente. También se analizaron otras alternativas como la formación de sistemas multicapa. Se hizo un análisis crítico sobre los métodos de procesamiento y su impacto en las propiedades finales de las películas de gelatina. A partir de este estudio del estado del arte se plantearon los objetivos general y particulares de trabajo.

**En el capítulo 2** se describieron y discutieron los ensayos exploratorios que permitieron establecer las condiciones de procesamiento de las películas de gelatina a partir de distintas formulaciones utilizando glicerol como plastificante y aceite de soja epoxidado como agente de hidrofobizante reactivo y, eventualmente, glioxal como agente de entrecruzamiento. Se pudo determinar el conjunto de variables de procesamiento que resultaron en películas homogéneas y dimensionalmente estables: temperatura de mezclado de 60°C a una velocidad de 50 rpm y durante 10 a 15 minutos seguido de moldeo, previo precalentamiento hasta 120°C manteniendo esta temperatura por 10 minutos y 50 kg/cm<sup>2</sup>; finalmente enfriamiento rápido bajo presión hasta temperatura ambiente por corriente de agua.

**En el capítulo 3** se elaboraron películas de gelatina en las condiciones determinadas por los ensayos exploratorios. Se estableció que la permeabilidad al vapor de agua mejoró en un 29% por el agregado de 10% ESO, aunque las películas no mantuvieron la integridad frente a la humedad. Sin embargo, el porcentaje de grupos amino libres, que se redujo hasta un agregado de 10% ESO, no puede considerarse evidencia de entrecruzamiento ya que todas las películas permanecieron 100% solubles en agua. El consumo de grupos amino libres se atribuyó a las formación preferencial de cadenas pendientes (*masking* o ESO monosustituido) en lugar de entrecruzamiento (ESO disustituido). El aceite de soja mostró capacidad plastificante (interna y externa) para concentraciones mayores de 7% ESO, como se concluyó de los resultados de ensayos mecánicos. Para 15% ESO se incrementó la elongación en 63% y el módulo elástico resultó 10 veces menor, aunque esto se vea apenas reflejado en el cambio de T<sub>g</sub>. El mejor grupo de propiedades lo reunió la formulación con 10% ESO. Debido a la baja estabilidad dimensional de las películas modificadas con ESO, se propuso utilizar un agente de entrecruzamiento de menor toxicidad que el formaldehído: glioxal (Glx).

**En el capítulo 4** se estudió el efecto del agregado de glioxal sobre las propiedades funcionales de la película con 10% ESO que mostró el mejor balance de propiedades. La reacción gelatina - glioxal fue evidente por la reducción en el porcentaje de grupos amino libre de 69% (para 10% ESO) hasta 21% (10% ESO-glx) y en forma indirecta por la reducción significativa en la materia soluble total y la mejora en la permeabilidad al vapor de agua en 39%, si se comparan las películas de gelatina con 10% ESO con y sin adición de glioxal. La película de gelatina con

10% ESO y glioxal se utilizó en la formulación de un sistema multicapa conformado por una capa intermedia de gelatina de pescado y gelatina bovina entrecruzada con glioxal e hidrofobizada con ESO como capas externas. Se encontró que la permeabilidad al vapor de agua mejoró ( $8.42 \times 10^{-18} \text{g/Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}$ ) y resultó comparable con el desempeño del polietileno de baja densidad.

En el **capítulo 5** se detallan las conclusiones generales del trabajo y se proponen algunas líneas abiertas para proseguir a futuro.

En el **capítulo 6** se describen los materiales, métodos y técnicas empleados en el trabajo.

## **Abstract**

Gelatin (Ge) is a protein from animal sources and it is widely used in a broad range of industrial applications such as food, pharmaceutical, cosmetic, medical, photographic and packaging, due to its unique functional and technological properties. Gelatin has a well recognized film forming-ability by different processing methods, and it has been highlighted as a suitable alternative, at least in part, to synthetic polymers in food packaging technologies. However, gelatin based films have to fulfill a number of specific functional requirements such as moisture barrier and gas barrier features, water resistance, color and appearance, as well as mechanical and rheological attributes, so as to obtain properties, as far as possible, similar to those of non-biodegradable plastics. Gelatin films are hydrophilic, which makes them excellent barriers to non-polar substances, such as oxygen and some aroma compounds and they have suitable optical and mechanical properties at low relative humidity but its hydrophilic nature and poor moisture resistance compromises its dimensional stability (swelling and dissolution) and functional properties (e.g. low water vapor permeability and low mechanical properties). To overcome these limitations, in the present study is analyzed the ability of epoxidized soybean oil (ESO) to impart hydrophobic characteristic, not only because its lipid nature, but also because the potential reaction between oxirane rings in ESO and free amino side-chain groups in gelatin, therefore inducing covalent chemical cross-linking.

To prove this assumption, gelatin films modified by ESO as natural reactive hydrophobic agent were developed through intensive mixing followed by compression molding.

The investigation was organized in 4 chapters and an appendix .

**Chapter 1** was aimed at introducing the main background and framework of the topic, reviewing the latest developments and advances on the field of gelatin films intended for food packaging, including manufacturing methods, additives (plasticizers, cross-linking agents, active substances), and multilayer formulations. Starting from this point, main and specific objectives were proposed.

**Chapter 2**, was focused on the exploratory studies performed on a variety of formulations (gelatin, glycerol, water and ESO) in order to fix the processing conditions giving rise to homogeneous and dimensionally stable films. Accordingly, the final parameters were as follows: intensive mixing at 50 rpm, for 10 to 15 min and at 60°C followed by compression

molding at 50 kg/cm<sup>2</sup>, for 10 to 15 minutes and at 120 °C, with a final rapid cooling to room temperature while keeping the film under pressure.

**Chapter 3** was devoted to the processing and characterization of gelatin films modified by ESO and plasticized by 30% glycerol (dry gelatin basis). The effect of varying amounts of ESO on the functional properties of the obtained films was analyzed. Water vapor permeability was improved about 29% by adding 10% ESO. This result was more likely due to the lipid nature of ESO since all films were soluble in water. The consumption of free amino groups registered with the addition of ESO was assigned to the preferential formation of pending groups (by masking reactions to give monosubstituted ESO), instead of cross-linking (disubstituted ESO). ESO exhibited plasticizing capacity (internal and external) for ESO content higher than 7%, as concluded from mechanical tests. For 15% ESO, elongation at break was increased in about 63% and Young modulus was reduced 10 times when comparing with gelatin without ESO. Gelatin films modified by 10% ESO displayed the best set of properties for the intended application.

**Chapter 4** was dedicated to enhance the properties of the gelatin films modified by 10% ESO by cross-linking with glyoxal and by lamination. The reaction of gelatin with glyoxal was evidenced by the reduction in the number of free amino groups in gelatin and the significant decline of total soluble matter (78%) and the significant improvement in water vapor permeability (39%) with respect to the non-cross-linked counterpart. Film with 10% ESO and glyoxal was employed as external layers of a multilayer film comprise of a inner layer based on fish gelatin additivated with carvacrol as antimicrobial and antioxidant agent. It was found that water vapor permeability was significantly improved ( $8.42 \times 10^{-18}$  g/Pa·s·cm) with respect of the individual layers and the obtained value was comparable to that of low density polyethylene

**Chapter 5** highlights the main findings and propose perspectives and research guidelines for future work on the subject. Overall, results allow us to conclude that gelatin films modified by epoxidized soybean oil and cross-linked by low concentrations of glyoxal have potential as film or component in a multilayer structure intended for food packaging.

**Chapter 6** describes the materials, methods and techniques used in the present work.