

Películas de gelatina plastificadas con glicerol: propiedades macroscópicas y microestructurales

Gelatine film plasticizer with glycerol: macroscopic and microstructural properties

Rivero S (1), García MA (1), Pinotti A (1,2)

(1) CIDCA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP- CONICET. CCT. 47 y 116
La Plata, C.P: 1900

(2) Facultad de Ingeniería, UNLP 1 y 47 La Plata
e-mail: sgrive@cidca.org.ar

RESUMEN

La gelatina es un hidrocoloide ampliamente usado en el campo de los materiales para el desarrollo de envases biodegradables. Las películas de gelatina son rígidas y susceptibles a la ruptura, características que son mejoradas con la adición de plastificantes.

Los objetivos de este trabajo fueron: caracterizar las propiedades reológicas de las soluciones filmogénicas, desarrollar películas de gelatina con diferentes concentraciones de glicerol, y analizar el efecto de la adición del plastificante sobre las propiedades de barrera, térmicas y mecánicas.

Para la formulación de las películas se prepararon soluciones de gelatina de origen bovino al 7,5% (p/v), se adicionó glicerol como plastificante (P) las concentraciones ensayadas fueron: 10, 20, 30, 40, 60, 80, y 100 g de glicerol por cada 100 g de gelatina. La caracterización de las propiedades reológicas de las soluciones filmogénicas se realizó en un viscosímetro rotacional Viscotester 550 ThermoHaake. Las curvas de flujo de las soluciones formadoras de películas presentaron un comportamiento reopéctico independientemente de la concentración de plastificante utilizado. El modelo de Ostwald de Waele ajustó satisfactoriamente los datos experimentales. Las películas se obtuvieron por moldeo y secado a 37 °C y luego se acondicionaron a 65% de humedad relativa y 20 °C. El contenido de humedad de las películas aumentó con la concentración de glicerol de 11.44 a 44.61%. La permeabilidad al vapor de agua (WVP) se determinó de acuerdo con la norma ASTM E96. Los valores de WVP de las películas de gelatina con plastificante variaron entre 1,76 y 2,35 x 10⁻¹⁰ g m⁻¹ s⁻¹ Pa⁻¹; las formulaciones con 10 y 20 g de glicerol presentaron las mejores propiedades de barrera. Las propiedades térmicas se analizaron en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) modelo Q100. Los termogramas mostraron la disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) con la adición de glicerol y estos resultados se correlacionaron con las propiedades físicas de las películas. La resistencia a la tracción (MPa) y la elongación porcentual (%), se determinaron en un texturómetro TA.XT2i – *Stable Micro Systems* mediante ensayos de tracción. Las películas de gelatina plastificadas, presentaron una respuesta correspondiente a una matriz flexible para concentraciones de glicerol mayores que 40 g / 100 g de proteína.

En este estudio se evaluó la concentración óptima de plastificante (20 g glicerol/ 100 g gelatina) que permitió mejorar las propiedades de barrera sin detrimento de las propiedades mecánicas y a su vez relacionar estas propiedades macroscópicas con las propiedades microestructurales estudiadas a través de la calorimetría diferencial de barrido.

ABSTRACT

Gelatin is a hydrocolloid widely used in the field of materials for the development of biodegradable packaging. Gelatin films are rigid and susceptible to rupture, features that are improved with the addition of plasticizers. The objectives of this study were to characterize the rheological properties of the filmogenic solutions, to develop gelatin films with different glycerol concentrations and to analyze the effect of the plasticizer addition on the barrier, thermal and mechanical properties. Filmogenic, solutions of bovine gelatin 7.5% (w / v) were prepared. Glycerol was added as plasticizer (P), the concentrations assayed were: 10, 20, 30, 40, 60, 80, and 100 g of glycerol per 100 g of gelatin. The characterization of the rheological properties of the solutions was performed in a Viscotester 550

ThermoHaake rotational viscometer. Flow curves of solutions showed a rheopectic behavior regardless the concentration used. Ostwald de Waele model fitted the experimental data satisfactorily. The films were obtained by drying at 37 °C and then conditioned at 65% relative humidity and 20 °C. The moisture content of the films increased with the concentration of glycerol from 11.44 to 44.61%. The water vapor permeability (WVP) was determined according to ASTM E96. The WVP values of gelatin films with plasticizer ranged between 1.76 and 2.35 x 10⁻¹⁰ g m⁻¹ s⁻¹ Pa⁻¹; the formulations with 10 and 20 g of glycerol showed the best barrier properties. The thermal properties were analyzed in a Differential Scanning Calorimeter (DSC) Q100 model. The termogramas showed the decrease of the glass transition temperature (T_g) with the addition of glycerol; these results were correlated with the physical properties of the films. Tensile strength (MPa) and elongation percentage (%) were determined in a TA.XT2i - Stable Micro Systems texture through tensile tests. Plasticized gelatin films showed a response corresponding to a flexible matrix for glycerol concentrations higher than 40 g / 100 g of protein. This work allowed to evaluate the optimal concentration of plasticizer to improve barrier properties without detriment of the mechanical properties and to correlate these macroscopic properties with the microstructure studied by DSC.

PALABRAS CLAVE: *gelatina, glicerol, películas biodegradables, temperatura de transición vítrea, propiedades mecánicas.*

KEYWORDS: *gelatin, glycerol, biodegradable films, glass transition temperature, mechanical properties.*

INTRODUCCIÓN

La gelatina es un hidrocoloide ampliamente usado en el campo de los materiales para el desarrollo de envases biodegradables. Es habitual que las películas de biopolímeros sufran fracturas durante su manejo dado que presentan una matriz rígida susceptible a la ruptura, características que pueden ser mejoradas con la adición de plastificantes. (Arvanitoyannis *et al.* 1998).

Los plastificantes reducen las fuerzas intermoleculares establecidas entre las cadenas polipeptídicas de la gelatina generando una mayor movilidad de las mismas, lo que mejora la flexibilidad de las películas (Sothornvit y Krochta 2001, Thomazine *et al.* 2005, Mendieta-Taboada *et al.* 2008) y ayuda a mantener su integridad. El glicerol posee buena afinidad por las matrices proteicas, y ha sido ampliamente estudiado como aditivo en la formulación de películas de gelatina (Audic y Chaufer 2005).

El conocimiento de la microestructura de las películas es de gran importancia ya que determina sus propiedades fisicoquímicas, de barrera y mecánicas, las que dependen del estado del polímero. La temperatura de transición vítrea (T_g) es un parámetro crítico para seleccionar las condiciones de procesamiento y almacenamiento de las películas, y definir sus posibles aplicaciones industriales (Langmaier *et al.* 2008, Mendieta-Taboada 2008).

Los objetivos de este trabajo fueron: caracterizar las propiedades reológicas de las soluciones filmogénicas, desarrollar películas de gelatina con diferentes concentraciones de glicerol y analizar el efecto del plastificante sobre las propiedades de barrera, térmicas y mecánicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se prepararon soluciones filmogénicas de gelatina de origen bovino (G) con una concentración de 7,5% (p/v). Se utilizó glicerol como plastificante cuya concentración varió entre 0 y 100 g /100 g de gelatina.

Las películas de gelatina con y sin plastificante se obtuvieron por moldeo de las soluciones filmogénicas en placas de acrílico. El secado se realizó en estufa a 37°C, y el acondicionamiento de las mismas se realizó a una humedad relativa (HR) del 65% y a 20 °C.

Caracterización reológica de la soluciones filmogénicas

El comportamiento de flujo de las soluciones se analizó en un viscosímetro Viscotester 550 ThermoHaake (Haake, Germany) a 25 °C. Se realizaron ensayos rotacionales con un sensor RV1 de cilindros concéntricos perfilados. El comportamiento reológico fue ajustado matemáticamente utilizando el modelo de Ostwald de Waele ($\tau = k \dot{\gamma}^n$), siendo k el índice de consistencia, n el índice de

comportamiento y γ la velocidad de deformación. La viscosidad aparente fue determinada a una velocidad de deformación de 500s^{-1} .

Caracterización fisicoquímica de las películas

El espesor de las películas se determinó utilizando un medidor electrónico de espesores Check Line DCN-900 (New York, USA) para materiales no conductores y sustratos no ferrosos. Los valores informados corresponden al promedio de al menos 15 medidas. El contenido de humedad de las películas se determinó por secado en estufa a 105 ± 1 °C hasta alcanzar un peso constante.

Difracción de rayos-X

Los patrones de difracción de rayos X de las películas de gelatina se obtuvieron usando un equipo X'Pert Pro P Analytical Model PW 3040/60 (The Netherlands), en el rango 3- 60°.

Propiedades térmicas de las películas

Las propiedades térmicas de las películas de gelatina fueron determinadas usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) modelo Q100 (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA). Las muestras se pesaron en cápsulas de aluminio selladas herméticamente, usando una cápsula vacía como referencia. Los análisis de DSC se realizaron en un intervalo de temperaturas de -80 a 200 °C. Los parámetros vinculados al proceso se determinaron con el Universal Analysis V1.7F software (TA Instruments).

Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

La permeabilidad al vapor de agua se determinó según una modificación del método de la ASTM E96 (Rivero *et al.* 2009). Las películas se colocaron en celdas de acrílico, y luego en recipientes herméticos. Las muestras se sometieron a un gradiente de 75% de HR que corresponde a una fuerza impulsora de 1753.55 Pa, expresada como presión parcial de vapor de agua a 20°C. Se registró el cambio en el peso de la celda en una balanza analítica y éste se graficó en función del tiempo (h). Los datos se analizaron mediante una regresión lineal calculándose la permeabilidad al vapor de agua (WVP) en $\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$ de las películas desarrolladas considerando el espesor de las mismas.

Propiedades mecánicas

La resistencia a la tracción (MPa) y la elongación porcentual (%) se determinaron en un texturómetro TA.XT2i – *Stable Micro Systems* (Inglaterra) mediante ensayos de tracción con un sistema de pinzas de tensión A/TG según la norma ASTM D882-91 (1996). Para los ensayos se utilizaron probetas de 6 cm de longitud y 0.7 cm de ancho obtenidas de las películas. Las curvas de fuerza (N) en función de la deformación (mm) fueron registradas por el software Texture Expert Exceed.

Análisis estadístico

Los datos obtenidos se trataron estadísticamente mediante un análisis de varianza (ANOVA) y los resultados fueron comparados por el Método de la Mínima Diferencia Significativa (LSD) de Fisher a un nivel de significación de 0,05 utilizando el paquete estadístico Systat (versión 10, USA).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización reológica

Tabla1. Parámetros obtenidos del modelado de las curvas de comportamiento de flujo de soluciones de gelatina con diferentes concentraciones de glicerol.

Contenido de glicerol (g / 100 g de gelatina)	Coefficiente de correlación (r^2)	Índice de consistencia (k)	Índice de flujo (n)	Viscosidad aparente a 500 s^{-1} (mPa.s)
0	0,9979	$0,0040 \pm 0.0002$	$1,24 \pm 0,05$	$20,01 \pm 0,64$
20	0,9996	$0,0039 \pm 0.0001$	$1,21 \pm 0,10$	$21,54 \pm 0,98$
40	0,9987	$0,0052 \pm 0.0001$	$1,24 \pm 0,04$	$27,06 \pm 1,65$
60	0,9982	$0,0072 \pm 0.0003$	$1,27 \pm 0,01$	$31,64 \pm 1,75$
80	0,9980	$0,0092 \pm 0.0004$	$1,27 \pm 0,15$	$36,48 \pm 1,54$
100	0,9989	$0,0116 \pm 0.0005$	$1,25 \pm 0,03$	$36,23 \pm 1,71$

El modelo de Ostwald de Waele ajustó satisfactoriamente los datos experimentales. En la **Tabla 1** se muestran los coeficientes de correlación, los índices de consistencia, los índices de flujo y los valores obtenidos de las viscosidades aparentes medidas a 500 s^{-1} de las soluciones filmogénicas. El agregado de glicerol en la formulación produjo un aumento de la viscosidad aparente de 20 a 36 mPa.s. Concentraciones superiores a 60 g de glicerol/100 g no modificaron significativamente el valor de la dicha viscosidad.

Caracterización fisicoquímica de las películas

Las películas de gelatina fueron transparentes y de apariencia uniforme. Las mismas fueron fácilmente removidas de las placas de acrílico y el espesor promedio de las mismas se encontró en el rango de 70 a $100 \mu\text{m}$. El glicerol usado como agente plastificante no experimentó liberación desde la matriz, independientemente de la concentración utilizada, estos resultados indicaron una buena miscibilidad entre el plastificante y la matriz de gelatina.

El efecto del agregado de glicerol, sobre el contenido de humedad de las películas varió desde 10,3 a 44,6% para películas sin plastificante y con el agregado de 100 g de glicerol/ 100 g gelatina, respectivamente. Este comportamiento puede ser explicado considerando el hecho de que el glicerol es un agente con un carácter netamente higroscópico.

Propiedades Térmicas

Las propiedades térmicas de las películas se determinaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la **Figura 1** se observan los termogramas para películas con y sin glicerol, la T_g se determinó a partir del cambio en la capacidad calorífica en la segunda corrida de acuerdo con el rango de temperaturas ensayado. Las películas de gelatina sin plastificante presentaron un valor de T_g de $137,5 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la temperatura de transición vítrea de las películas con plastificante disminuyó de $125 \text{ }^\circ\text{C}$ a $22 \text{ }^\circ\text{C}$ para concentraciones de glicerol variando entre 10 g y 100 g por cada 100 g de gelatina.

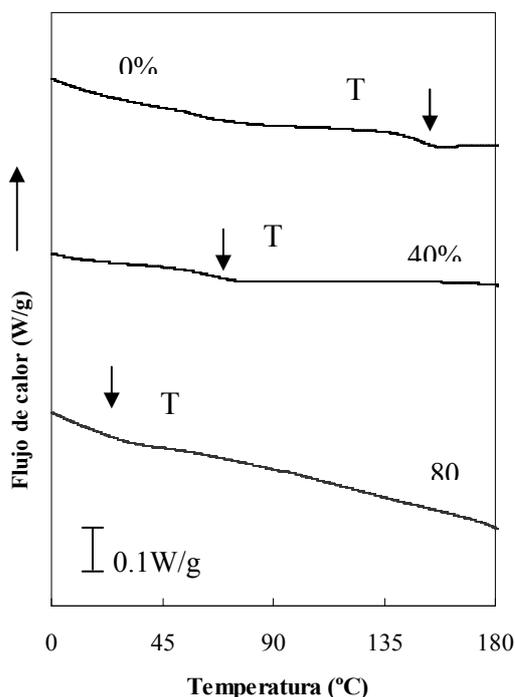


Figura 1. Termogramas de la segunda corrida obtenidos por DSC para películas de gelatina con y sin glicerol.

Difracción de Rayos X

La **Figura 2** muestra los difractogramas de películas con y sin agregado de plastificante. El espectro de difracción de la película de gelatina sin glicerol presentó un amplio pico localizado en la región de $2\theta=20,5-21,5$ y otro pico en la región de $2\theta=8,0$. La adición de glicerol provocó un desplazamiento de la posición del primer pico ($2\theta=8,0$). Se observó un mayor corrimiento del pico entre 0 y 40 g de

glicerol/100 g de gelatina, siendo menos marcada esta tendencia a concentraciones superiores a 60 g de glicerol. Langmaier *et al.* (2008) propusieron que estos cambios estructurales podrían atribuirse a efectos del plastificante, tales como su elevada afinidad por el agua y la interferencia que produce en la interacción polimérica.

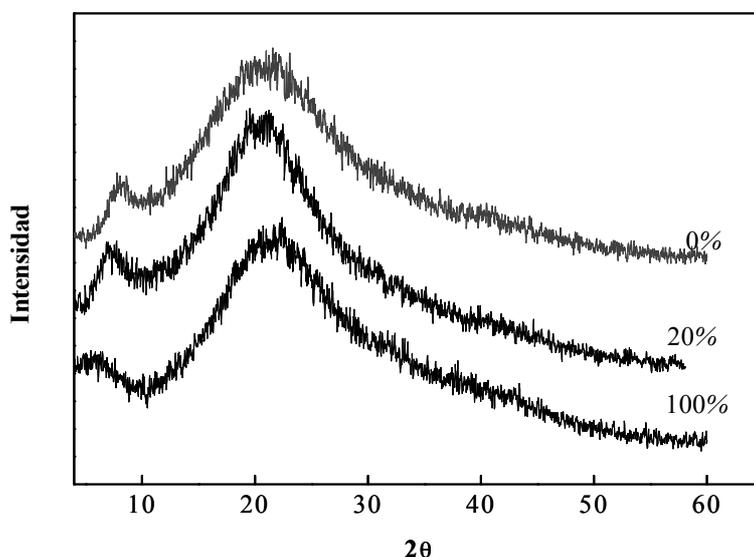


Figura 2. Espectros de difracción de rayos X de películas de gelatina sin plastificar y plastificadas con 20 y 100 g de glicerol/100g de proteína.

Permeabilidad al vapor de agua

La **Figura 3** muestra la permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas desarrolladas. Los valores de WVP para películas formuladas con concentraciones inferiores a 40 g de glicerol /100 g proteína fueron significativamente más bajos ($P < 0,05$) que los obtenidos para películas de gelatina sin glicerol. Los valores de WVP aumentaron de $3,21 \times 10^{-10}$ a $3,87 \times 10^{-10} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para mayores concentraciones de plastificante. Cuq *et al.* (1997) atribuyó el comportamiento del glicerol a su peso molecular y su hidrofiliidad, facilitando su solubilización y permeabilidad a través de las películas. Los mayores valores de permeabilidad al vapor de agua se registraron para concentraciones de glicerol superiores a 60 g/100 g de gelatina. Los valores de WVP de películas con 60, 80 y 100 g de glicerol no mostraron diferencias significativas ($P > 0,05$), (**Figura 3**). Varios investigadores encontraron una tendencia análoga para películas plastificadas con glicerol (Cho y Rhee 2002, Cao *et al.* 2007).

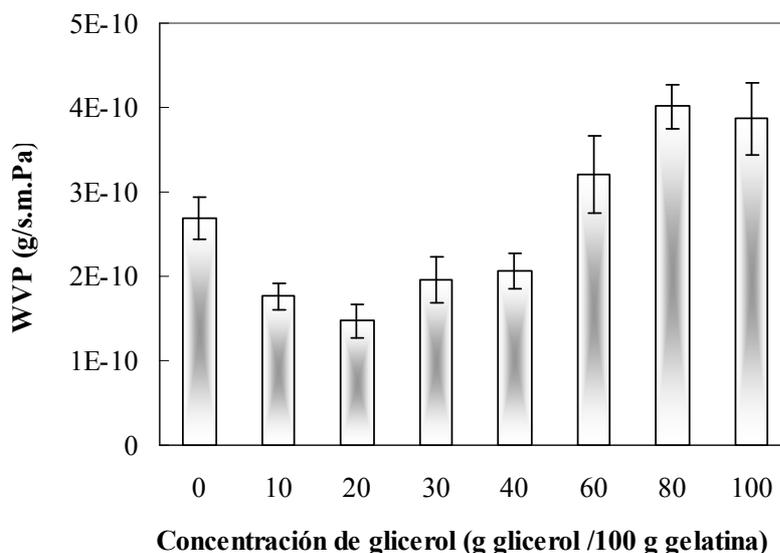


Figura 3. Permeabilidad al vapor de agua de películas de gelatina en función del contenido de glicerol.

Propiedades Mecánicas

Las películas de gelatina sin glicerol presentaron un patrón de comportamiento a la tracción correspondiente a una matriz rígida con altos valores de resistencia a la tracción (MPa) y bajos valores de deformación (%). Cao *et al.* (2009) trabajando con películas de gelatina tipo B encontraron una tendencia similar. Otros investigadores hallaron un comportamiento análogo al observado en este trabajo para películas de hidrocoloides hidrofílicos como el caseinato de sodio o mezclas de gelatina-almidón. (Audic y Chaufa 2005, Arvanitoyannis *et al.* 1998).

La **Figura 4** muestra los perfiles de comportamiento mecánico de los materiales ensayados. Concentraciones de 10 y 20 g de glicerol/100 g de proteína exhibieron valores de elongación en el rango de 4,7 a 21,4% respectivamente. Mientras que para las películas con 40 g de glicerol/100 g de proteína, la resistencia a la tracción disminuyó 7,5 veces y los valores de elongación aumentaron 32,5 veces respecto las películas de gelatina sin plastificar. Thomazine *et al.* (2005) encontraron similares resultados para películas de gelatina plastificadas con mezclas de glicerol y sorbitol. A modo de comparación, los materiales desarrollados con 40 g de glicerol / 100g de gelatina obtuvieron valores de resistencia a la tracción y de elongación similares a los hallados por Smith (1986) para películas de polietileno de baja densidad (LDPE). Las propiedades mecánicas de las películas de gelatina con 60, 80 y 100 g de glicerol/100g de gelatina no mostraron diferencias significativas ($P > 0.05$), alcanzando una elongación porcentual de 190% para la mayor concentración de plastificante. Esta meseta alcanzada en los resultados indicaría que el glicerol habría llegado al límite de saturación de la matriz polimérica, comportamiento también descrito por Audic y Chaufa (2005) para películas de caseinato de sodio plastificadas.

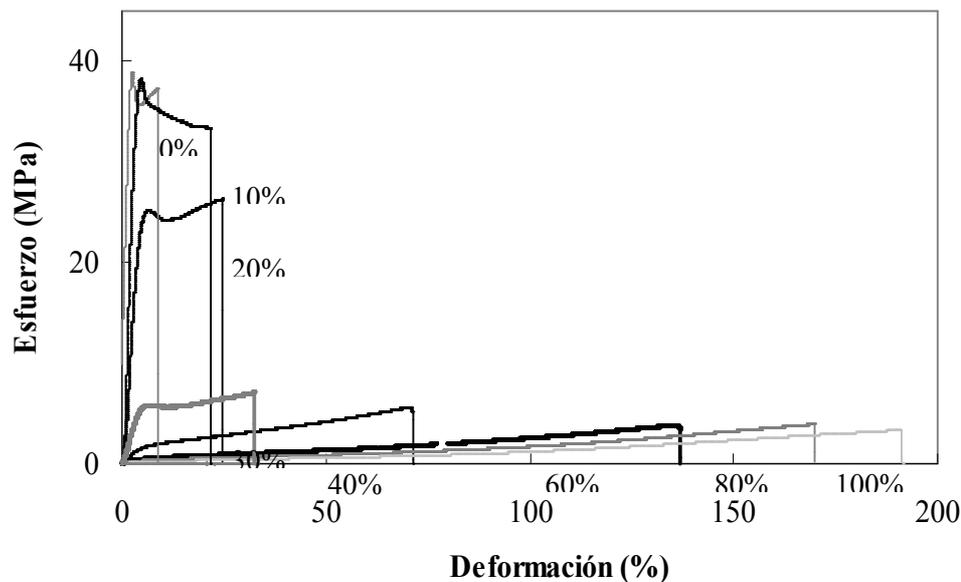


Figura 4. Perfiles de comportamiento mecánico de películas de gelatina con y sin plastificante.

CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó la concentración óptima de plastificante que permitió mejorar las propiedades de barrera sin detrimento de las propiedades mecánicas. Los menores valores de WVP se obtuvieron con las películas de gelatina con 20 g de glicerol/100 g de gelatina. Las propiedades mecánicas fueron mejoradas con el agregado de glicerol en la formulación. La T_g del polímero tuvo un descenso abrupto con el agregado de plastificante hasta alcanzar un valor constante alrededor de 20 °C para concentraciones superiores a 60 g de plastificante. Los análisis a través de rayos-X y DSC permitieron concluir que las películas de gelatina presentaron un cambio estructural con concentraciones superiores a 60 g de glicerol, ya que los valores de WVP, las propiedades mecánicas y la T_g permanecieron prácticamente constantes a las concentraciones de glicerol anteriormente

mencionadas. Puede concluirse que se pudo establecer una correlación entre la microestructura y las propiedades térmicas, de barrera y mecánicas de las películas desarrolladas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arvanitoyannis I, Nakayama A, Aiba S. 1998 Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. *Carbohydr Polym*; 36:105-119.
- Audic JL, Chaufer B. 2005 Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate. *Euro Polym J*; 41:1934-1942.
- ASTM. 1995 Standard test methods for water vapor transmission of material, E96-95. Annual book of ASTM. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, PA.
- ASTM 2001. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, D638-01. Annual book of ASTM, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- Cao N, Fu Y, He J. 2007 Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. *Food Hydrocolloids*, 21: 1153-1162.
- Cao N, Yang X, Fu Y. 2009 Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. *Food Hydrocolloid*; 23:729-735.
- Cho SY, Rhee C. 2002 Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties. *Lebensm-Wiss Technol*, 35: 151-157.
- Cuq B, Gontard N, Cuq JL, Guilbert S. 1997 Select functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizer. *J Agr Food Chem*; 45(3):622-626.
- Langmaier F, Mokrejs P, Kolomaznik K, Mladek M. 2008 Plasticizing collagen hydrolysate with glycerol and low-molecular weight poly (ethylene glycols). *Termochim Acta*; 469: 52-58.
- Mendieta-Taboada O, Sobral PJA, Carvalho RA, Habante AMBQ. 2008 Thermomechanical properties of biodegradable films based on blends of gelatin and poly(vinyl alcohol). *Food Hydrocolloid*; 22: 1485-1492.
- Rivero S, García MA, Pinotti A. 2009 Composite and bi-layer films based on gelatin and chitosan. *J Food Eng*; 90: 531-539.
- Sothornvit R, Krochta, JM. 2001 Plasticizer effect on mechanical properties of lactoglobulin films. *J Food Eng*; 50:149-155.
- Thomazine MA, Carvalho RA, Sobral PJA. 2005 Physical Properties of Gelatin Films Plasticized by Blends of Glycerol and Sorbitol. *J Food Sci*; 70 (3):172-176.
- Smith S.A. Polyethylene, low density. 1986 In Bakker M. (Ed) *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*. New York: John Wiley & Sons, p. 514-523.