

# Arrain gelatinan oinarrituriko film biodegradagarriak

*Alaitz Etxabide, Itsaso Leceta, Pedro Guerrero, Koro de la Caba\**

BIOMAT Ikerketa Taldea. Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren  
Ingeniaritza Saila. Unibertsitate Eskola Politeknikoa .  
Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

\*koro.delacaba@ehu.es

Jasoa: 2013-05-16

Onartua: 2013-07-05

**Laburpena:** Arrain gelatinan oinarrituriko filmen propietateak hobetzea da lan honen helburua. Alde batetik, film hauek biodegradagarriak direnez, ingurumenerako mesedegarriak izan daitezke; bestetik, arrain-industiaren hondakinetatik prestatuak direnez, balio erantsia ematen zaie hondakinei. Gainera, film hauek jangarriak izanik, janari-ontzietarako erabil daitezke. Beraz, aplikazio honetarako propietateak egokitzeko asmoz, gehigarri naturalak sartu dira filmen formulazioetan. Lan honetan gehigarri kantitateak nahiz tenperaturak filmen propietateetan duten efektua aztertu da eta frogatu da erabilitako gehigarriak eragin onuragarria duela.

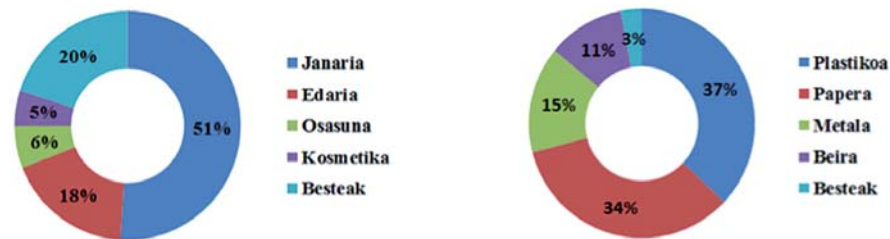
**Hitz gakoak:** gelatina, laktosa, Maillard erreakzioa, ontziratzeko filmak.

**Abstract:** The aim of this work is to improve the properties of fish gelatin-based films. On one hand, these films are biodegradable, thus environmentally friendly; on the other hand, fish industry waste has been the raw material used to prepare the films, adding value to this waste. In order to employ fish gelatin films for food packaging applications, functional properties must be improved, therefore natural additives have been added to the formulation. The effect of both additive content and temperature has been analysed and improvements obtained are shown in this work.

**Keywords:** gelatin, lactose, Maillard reaction, packaging films.

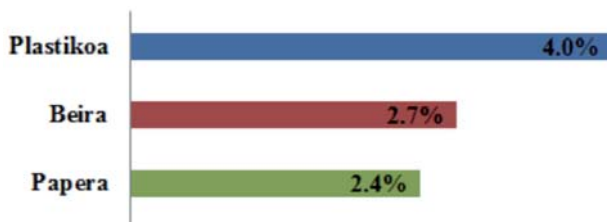
## 1. SARRERA

Plastikoa geroz eta garrantzi handiagoa hartzen ari da eguneroko bizitzan. Izan ere, bere erabilera geroz eta handiagoa da elikagaiak ontziratzeko sektorean [1-3]; mundu mailan, janaria kontserbatzeko bildukiek ontziratzemerkatu osoaren % 51 hartzen dute; elikagaiak ontziratzeko plastikoak (% 37), papera (% 34), metala (% 15), beira (% 11), eta beste material batzuk (% 3) erabiltzen dira.



**1. irudia.** Plastikoen aplikazioak eta elikagaiak ontzitzeko sektorean erabilitako materialak 2012. urtean.

Honek guztiak izugarriko kalteak eragiten dizkio ingurumenari [4,5]; izan ere, material hauen erabilerak biodegradagarriak ez diren zabor bolumen handiak sortzen ditu. Gainera, elikagaiak ontzitzeko plastikoen ekoizpena da urtero gehien hazten dena.



**2. irudia.** 2015erako espero den material batzuen ekoizpenaren hazkuntza, elikagaiak ontzitzeko sektorean.

Hondakinen arazoei aurre egiteko, baliabide naturaletatik sortutako polimero biodegradagarriak, hau da, biopolimeroak, hautabide oso egoki bilakatzen ari dira; izan ere, ugariak izateaz gain, berriztagarriak dira eta ingurumena errespetatzen dute [6-9].

Elikagaiak ontzitzeko helburuarekin, hainbat biopolimeroekin ikerkuntza ugari egiten ari dira. Polisakaridoak [10-12], lipidoak [13-15] eta proteinak [16-18] dira erabilienak. Hala ere, proteinekin gertatzen diren filmen hezetasunarekiko sentikortasun altuak eta propietate mekaniko eskasek eragozten dute filmei zenbait erabilera ematea. Horregatik, material hauei beste osagai batzuk gehitu behar zaizkie, propietate horiek hobetzeko. Plastifikatzaileak [19-21] eta proteinarekin erreakzionatzeko substantziak [22-24] gehitu ohi dira, lorturiko filmek petroliotik eratorritako plastiko ezbiodegradagarrien antzeko propietateak lortzeko asmoz.



3. irudia. Biopolimeroen bizi-ziklo ideala.

Gelatinaren propietateak desberdinak dira bere jatorriaren arabera [25,26]. Mundu mailan ekoizten den gelatinaren % 46,0 zerri azaletik eratorria da, % 29,4 behi azaletik, % 23,1 hezurretatik, eta % 1,5 gainontzeko iturrietatik, arrain gelatina barne. Ugaztunetatik eratorritako gelatinak izan ohi dira erabilienak. Hala ere, gogor eragin dute sortutako zenbait gaixotasunek, sektore barazkijaleak eta juduena edo Islamarena bezalako gizartetan barneratuta dauden arrazoi erlijiosoen, eta arrain gelatina gero eta ikerketa gehiagotan aztertzen da eta gehiago erabiltzen hasia da [27,28].

Gelatina animalien hezur eta azaletatik lortutako kolagenoari hidrolisia eginez lortzen da. Kolagenoa proteina zilindrikoa da, bere egoera natiboan egestura helikoidala duena; bere kateetako unitate basikoari tropokolageno deritza. Unitate honek 300.000 inguruko pisu molekularra dauka eta neurri bera duten hiru kate polipeptidiko osatuta dago. Kateen konposizioa kolageno motaren arabera da, baina helize hirukoitzak osatzeko, funtsezkoa da kate bakoitzeko hirugarren posizioa glizina (Gly) osatua egotea. Gly-X-Y aminoazido sekuentzian dagoen tripeptido unitatea da glizina eta, normalean, X eta Y prolina eta hidroxiprolina aminoazidoak dira [29].

Kolagenoa gelatina bihurtzeko, lehenengo aurretratamendu bat egiten zaio lotura ezkobalenteak puskatzeko eta proteinaren egitura desordenatzeko. Honela, molekulaz kanpoko eta molekula barruko loturak handitzen dira, agerian gelditzen dira eta proteina disolbatu egiten da. Ondoren, bero-tratamendu batez, helize hirukoitzak oreka galdu egiten

du hidrogeno-lotura eta lotura kobalenteengatik, disolbagarria den gelatina sortzen da. Laburbilduz, proteinen laugarren mailako, hirugarren mailako, eta bigarren mailako egiturak apurtzen dira, lehen mailakoa izan ezik; hau da, kolagenoa desnaturalizatzen da. Erabilitako aurretratamenduaren arabera, bi gelatina mota lor daitezke; A mota aurretratamendu azidoa denean (puntu isoelektrikoa  $\text{pH}=8-9$ ), eta B mota aurretratamendu alkalinoa denean (puntu isoelektrikoa  $\text{pH}=4-5$ ) [30].

Gelatinaren propietateak filmak prozesatzeko baldintzapenen eta parametroen [31], eta gehitutako gehigarrien arabera dira [32,33]. Gelatinazko filmen prestaketan gehien erabiltzen diren plastifikatzaileak hidrofiloak eta pisu molekular baxuko konposatu organikoak dira. Substantzia hauek erraz sartzen dira gelatinaren kateek sortutako sarean zehar, eta aminoazido taldeekin hidrogeno-zubiak sortzen dituzte; hauek, proteina-proteina loturak murrizten ditu. Normalean, plastifikatzaile kantitatea igoz, gogortasuna eta zurruntasuna murriztu eta malgutasuna berriz igo egiten da, biopolimeroen kateetako elkarrekintzak murriztu direlako.

Gelatinak duen higroskopikotasun altuak arazoak sortzen ditu filmetan; izan ere, elikagaiekin kontaktuan jartzean plastikoak bolumena handitzeko edo disolbatzeko joera dauka. Urarekiko erresistentzia handitzeko asmoz, erretikulatzaileak gehi daitezke, gelatinaren talde polarrekin erreakziona dezaten eta askerik geratzen direnak murriztu daitezten. Lan honetan,  $\text{pH}$  basikoan eta hainbat laktosa kantitatekin lorturiko filmen propietateak aztertuta dira, elikagaiak ontziratzeko konposizio egokiena zein den zehazteko.

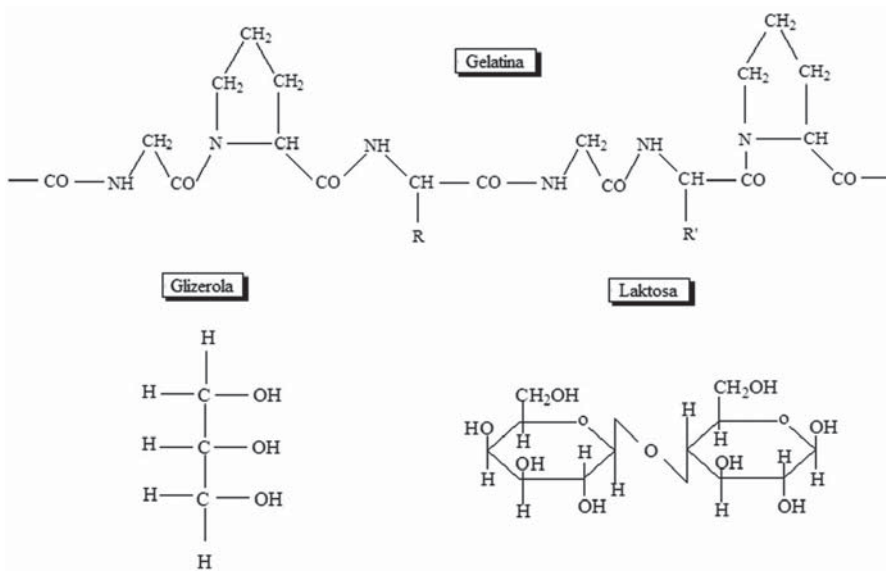
## **2. MATERIALAK ETA METODOAK**

### **2.1. Materialak**

Erabilitako arrain gelatina Weishardt Internationalek (Eslovakia) ekoiztutakoa da. Gelatinak % 11,06ko hezetasuna dauka eta % 0,32ko erraustak ditu. Ezaugarri azidoak ditu eta bere puntu isoelektrikoa 5,09 da. Glizerola plastifikatzaile gisa eta laktosa erretikulatzaile gisa erabili dira eta biak Panreacek (Bartzelona) ekoiztiak dira.

### **2.2. Filmek prestaketa**

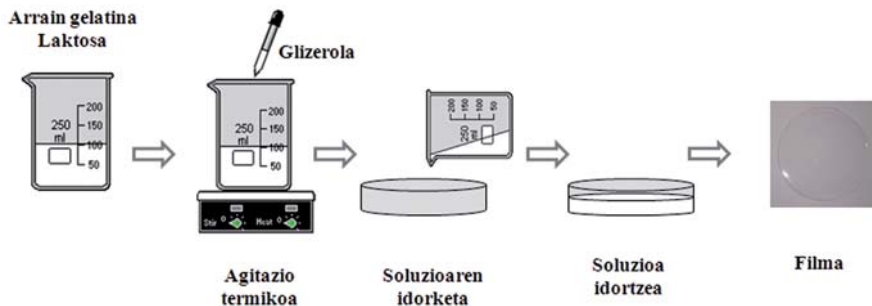
Disoluzio metodoaz eginkoa da gelatinan oinarrituriko filmak prestatzeko bide erabiliena. Biopolimeroa ur distilatuan disolbatu egiten da, gehituriko plastifikatzaile edota gehigarriarekin nahastuz; ondoren, soluzioa Petri ontzietan banatzen da, 30 mL inguru Petri bakoitzean, eta idortzen uzten da. Horrela, arrain gelatina 5 g eta laktosa (portzentajearen arabera pisua, gelatina idorrekiko) 100 mL ur distilatuan barreiatzen dira, eta berogailu magnetiko batean 30 minutuz irabiatzen dira 80 °C-an eta 200 bira minutuko



**4. irudia.** Filmen ekoizpenean erabilitako osagaiak.

abiaduran. Ondoren, % 10 glizerol gehitu eta soluzioaren pH-a NaOH (1 N) konposatu basikoarekin egokitzen da, ingurune basikoan lan egiteko. Berriz, nahasketa 30 minutuz bainuan irabiatzen da 80 °C-an eta 200 bira minutuko abiaduran; gero Petri ontzietan banatzen da. Azkenik, 25 °C-an eta % 50eko hezetasuna duen kamara batean lehortzen uzten da 48 orduz.

Behin lehortuta, film batzuek 100 °C-ko temperatura jaso dute 24 orduz, laktosaren erreaktibotasuna gelatinarekin faboratu egiten baita temperatura altuetan. Lan honetan, laktosak eta tenperaturak arrain gelatinen filmen



**5. irudia.** Filmak egiteko jarraituriko metodoa.

ganean duten eragina aztertuko da ingurune basiko batean, pH 10ean hain zuzen. Kasu honetan, plastifikatzaile kantitatea finkaturik utziko da: % 10ekoa. Filmei honako propietateak neurtuko zaizkie: distira, kolore-aldaketa, argiarekiko eta urarekiko erresistentzia eta erresistentzia mekanikoa. Propietate hauek oso esanguratsuak dira, prestaturiko filmak elikagaiak ontziratzeke erabili nahi direnean.

### 2.3. Distirametroa

Filmen distira 60°-ko angeluekin neurtu da, ASTM D-523 arauari jarraituz. Islapen indize finkoa duen beira beltz estandarrekiko egin da neurketa; estandar beltzaren distira 100°-koa da eta neurketa tarte 0-100°-koa, 0 matea delarik, hau da, distira gabea eta 100 distiratsuen. Lagin bakoitzetik film bat hartu eta bakoitzari puntu desberdinetan neurtu zaio gainazaleko distiraren intentsitatea. Distirametroak (Multi gloss 268 plus) intentsitate konstanteko eta angelu finkoko argi izpi bat zuzentzen du neurtu nahi den gainazalerantz, eta ondoren, islatu den argiaren kantitatea neurtzen da angelu horretan.

### 2.4. Kromametroa

Kolore-aldaketa kuantitatiboki neurtzeko, makina mugikor bat erabili da (CR-400 Minolta Croma Meter). Film zatia plater zuri baten ganean jarri eta CIELAB kolore-eskala erabili da kolorea neurtzeko. Bertan, argitasuna L\*-ren bidez neurtzen da L\*=0 (iluna)-tik L\*=100 (argitsua)-ra, -a\* (berdexka)-tik +a\* (gorrixka)-ra, -b\* (urdinxka)-tik +b\* (horixka)-ra. Kalibrazioa plater zuriarekiko egiten da (L\*=97,39, a\*=0,03 eta b\*=1,77) eta ondoren, film bakoitzeko L\*, a\*, b\* parametroak eta kolore-aldaketa neurtzen da kolore-diferentzia ( $\Delta E^*$ ) kalkulatz:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

### 2.5. Ultramoreko (UV) espektrofotometroa

Gardentasun balioak determinatzeko, UV espektrofotometroa (UV-Jasco V-630) erabili da eta 600 nm-an absortzioa ( $A_{600}$ ) neurtu da, filmaren lodierarekiko (mm) gardentasuna kalkulatz. Gardentasunaz gain, gelatinak argiarekiko duen erresistentzia ere determinatu da, 200 eta 800 nm-ko uhin-luzerako argiaren absortzioa neurtuz.

### 2.6. Filmen kontaktu angelua

Uraren kontaktu-angeluaren balioak neurtzeko, filma horizontala den plataforma mugikor baten ganean jarri eta 3  $\mu$ L-ko ur distilatu tanta bat

ezartzen da filmaren gainazalean mikroorraz bat erabiliz. Gainazalaren eta uraren arteko kontaktu-angelua determinatu da kontaktu-angelu makina (Oca20 modeloa) erabiliz, eta argazkiak SCA20 softwarea erabiliz egiten dira.

## 2.7. Disolbagarritasuna

Disolbagarritasun balioak neurtzeko, konposizio bakoitzeko probeta pisatzen da ( $m_h$ ) eta 70 mL ur distilatuan sartzen da 24 orduz. Ondoren, 100 °C-an idortzen uzten da 24 orduz eta berriro pisatzen da ( $m_b$ ). Honela, disolbaturiko gelatinaren masa portzentajea (*TSM*) kalkulatzen da:

$$TSM (\%) = \frac{m_h - m_b}{m_h} 100$$

## 2.8. Trakzio-saiakuntza

Trakzio-saiakuntza egiteko, lagin bakoitzeko 22,25 mm-ko luzera eta 4,75 mm-ko zabalera duten probetak prestatu dira, trakzio-erresistentzia neurtzeko. Probetei trakzio uniaxiala ezartzen zaie, haustura-puntura iritsi arte. Horretarako, 250 N-ko zelula-karga erabiltzen da trakzio-makina batean (MTS Insight 10 Electromechanical Testing System), ASTM D1708-93 arauari jarraituz.

# 3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

## 3.1. Distira

Distirak garrantzia du ontziraturako produktuen itxuran. Horregatik, garrantzitsua da film hauek distira gehiegirik ez izatea, argiaren islak elikagaia ikustea ekidin dezakeelako. Laginaren distira goi mailakotzat jotzen da, 60°-an argia igortziz erantzuna 70°-koa baino altuagoa denean; matea, berriz, 10°-koa baino baxuagoa denean. Distira guztiz lotuta dago materialaren gainazaleko zimurtasunarekin edo leuntasunarekin; zimurtasuna zenbat eta txikiago izan, distira handitu egiten da.

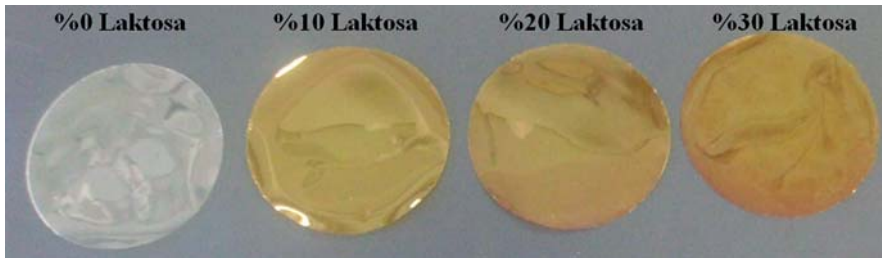
Temperaturaren eta laktosaren eraginez, distira aldatu egiten da. Alde batetik, laktosa duten filmak distiratsuagoak dira, laktosaren kristalizazioa filmaren gainazalean gertatzen delako eta beraz, azalera leunagoa izango dute film horiek. Bestetik, temperaturaren eraginak laktosak erreakzionatzea dakar eta horregatik, tenperatura jasan duten filmek distira txikiagoa daukate.

**1. taula.** Filmen distira balioak (°), laktosa eta temperaturaren arabera.

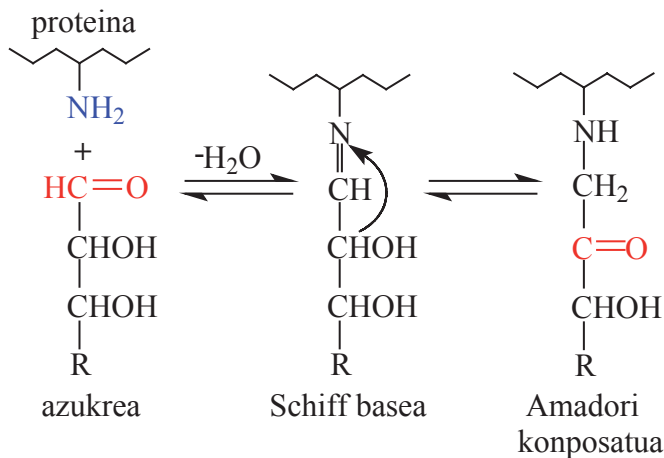
	% 0 Laktosa	% 10 Laktosa	% 20 Laktosa	% 30 Laktosa
$T_{\text{giro}}$	21,43 ± 4,22	54,10 ± 2,10	57,04 ± 4,18	55,79 ± 5,25
$T_{100}$	14,54 ± 2,43	21,92 ± 4,19	31,39 ± 3,34	30,30 ± 4,55

### 3.2. Kolore-aldaketa

Kolore-aldaketa nabaria da temperatura jaso duten filmetan. Kolore-aldaketa, laktosaren eta proteinak dituen amino albo taldeen arteko erreakzioagatik gertatzen da. Erreakzio honek Maillard du izena, eta hiru etapetan



**6. irudia.** Laktosaren eragina kolorearen gainean, temperatura jaso duten filmetan.



**7. irudia.** Laktosaren eta proteinaren artean gertatzen den Maillard erreakzioa.



gertatzen da. Hirugarren etaparen mekanismoa ez da zehatz-mehatz ezagutzen, baina jakina da koloretsuak eta disolbaezinak diren konposatuak sortzen direla.

Giro-tenperaturaren lortutako emaitzek, ez dagoela aldaketa nabaririk adierazten dute. Hala ere, tenperaturaren eraginpean eta Maillard erreakzioa dela eta, zenbat eta laktosa gehiago erabili, hainbat eta filmen kolore-aldaketa handiagoa ikusten da.

**2. taula.** Filmek kolore-desberdintasuna ( $\Delta E^*$ ), laktosa eta tenperaturaren arabera.

	% 0 Laktosa	% 10 Laktosa	% 20 Laktosa	% 30 Laktosa
$T_{\text{giro}}$	0,266 ± 0,207	0,136 ± 0,055	0,090 ± 0,054	0,222 ± 0,205
$T_{100}$	1,808 ± 0,341	57,804 ± 2,659	74,052 ± 0,778	71,702 ± 1,807

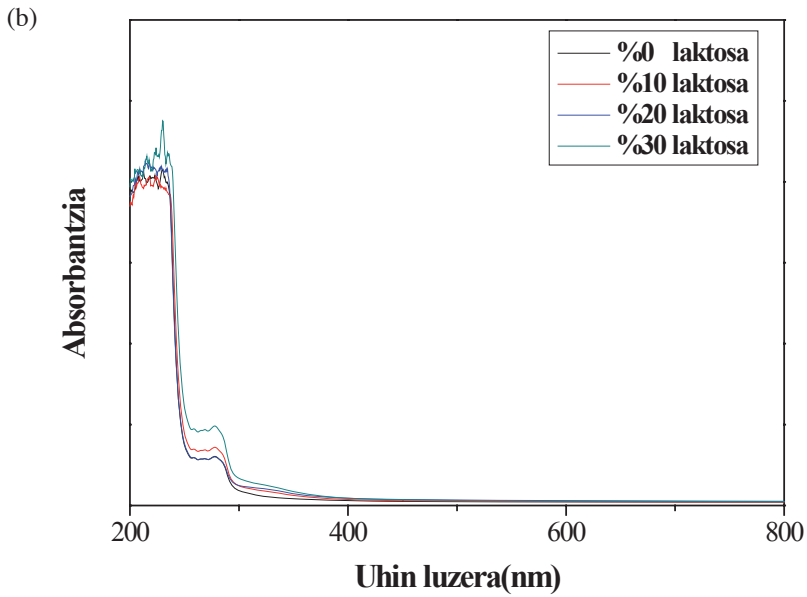
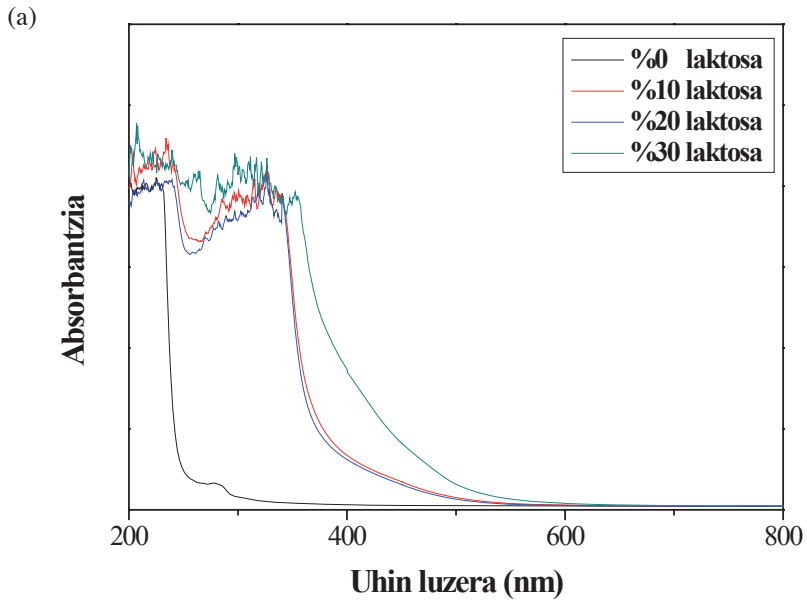
Kolore-aldaketa nabaria izan arren, filmek gardentasuna mantentzen da. Lorturiko balioak merkatuko filmek balioekin konparatu dira eta kasu guztietan, lan honetan prestatutako filmek polipropileno orientatuak (*OPP*) baino gardentasun balio hobek erakusten dituzte; giro-tenperaturaren ere, dentsitate baxuko polietilenoak (*LDPE*) baino balio hobek erakusten dituzte.

**3. taula.** Filmek gardentasuna ( $A_{600}/\text{mm}$ ), laktosa eta tenperaturaren arabera, merkatuko filmek balioekin konparatuz.

	% 0 Laktosa	% 10 Laktosa	% 20 Laktosa	% 30 Laktosa	LDPE	OPP
$T_{\text{giro}}$	0,667	0,627	0,971	0,670	1,566	4,263
$T_{100}$	0,472	1,349	1,788	3,706	—	—

### 3.3. Argiarekiko erresistentzia

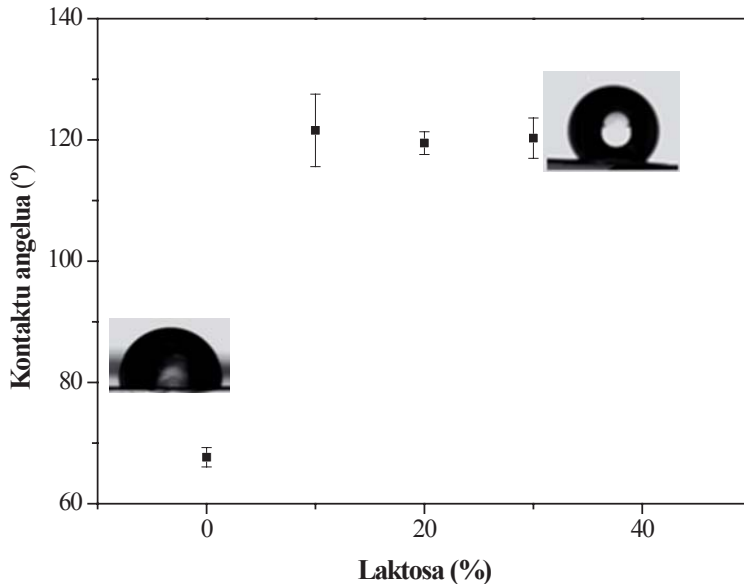
Gardentasunaz gain, gelatinak argiarekiko duen erresistentzia ere determinatu da, 200 eta 800 nm-ko uhin-luzerako argiaren absorzioa neurtuz. Laktosa duten eta tenperaturaren eragina jasan duten filmek argiarekiko babes altuagoa erakusten dute. Izan ere, Maillard erreakzioagatik kromoforoak sortzen dira eta absorzio tarte handitzen doa, laktosa kantitatea igotzen den heinean.



**8. irudia.** Laktosaren eta temperaturaren eragina filmen argiarekiko erresistentziaren gainean, (a) 100 °C-an eta (b) giro-temperaturan.

### 3.4. Urarekiko erresistentzia

Uraren kontaktu-angeluaren balioek filmen izaera hidrofoboa edo hidrofiloa adierazten dute, handiagoak izanik izaera hidrofoboa handiagoa denean. Ondorioz, filmaren gainazaleko tantaren bukaerako egoera, gainazalaren bustitze ahalmenaren adierazletzat har daiteke.



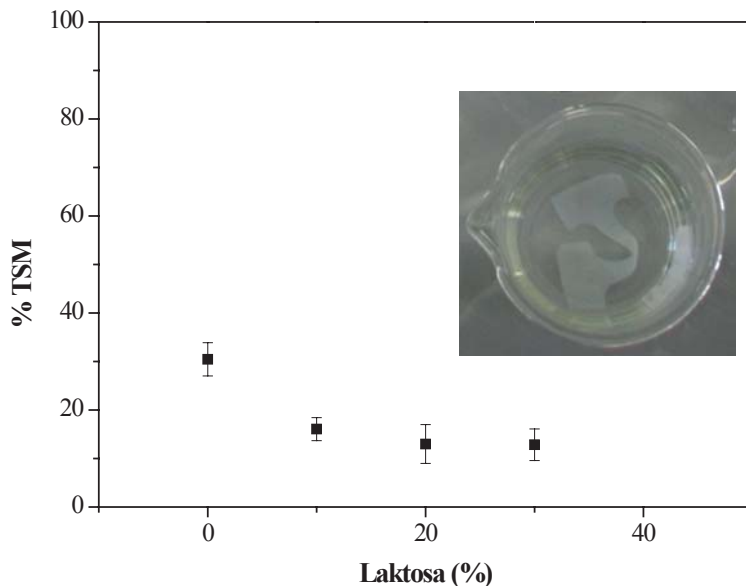
**9. irudia.** Filmaren kontaktu-angeluen balioak, Maillard erreakzioaren ondorioz.

Gainazalaren bustitze ahalmenean laktosak duen eragina ezagutzeko, kontaktu-angeluaren probak laktosa kontzentrazio ezberdinetako filmei egin zaizkie, ondoren gelatina hutsarekin konparatuz. Lorturiko kontaktu-angeluaren balioak onak dira, hau da, orokorrean emaitza altuak dira, 120° ingururainokoak. 90°-ko angelua baino balio altuagoa duten filmak hidrofobotzat jotzen direnez, lan honetan prestatuturiko materialak talde honetan sailkatzen dira. Maillard erreakzioaren ondorioz, ingurune baskoan, kontaktu-angeluaren balioak handitzen dira laktosa gehitzen denean, eta konstante mantentzen dira laktosaren kantitatea handitzean.

Maillard erreakzioak disolbagarritasun balioen gainean duen eragina ere nabaritzen da. Laktosa portzentaje ezberdineko filmek % 10 inguruko

disolbagarritasuna daukate. Film guztien glizerol portzentajea % 10-koa dela kontuan izanik, disolbatzen dena glizerola dela esan daiteke.

Maillard erreakzioak laktosaren eta proteinaren arteko lotura berriak sortzen ditu, eta filmaren egitura sendotzen da. Kasu honetan, ur molekulei gehiago kostatzen zaie filmen kateek osatutako sarea zeharkatzea eta horregatik, urarekiko erresistenteagoak dira.



**10. irudia.** Filmaren disolbagarritasun balioak, Maillard erreakzioaren ondorioz.

### 3.5. Erresistentzia mekanikoa

Azkenik, trakzio-erresistentzia neurtu da. Erresistentzia mekanikoaren balioak onak dira, 50 MPa ingurukoak, laktosa kantitate guztietarako.

**4. taula.** Filmaren trakzio-erresistentzia (MPa), laktosa eta temperaturaren arabera.

	% 0 Laktosa	% 10 Laktosa	% 20 Laktosa	% 30 Laktosa
$T_{\text{giro}}$	51,681 ± 8,633	54,190 ± 6,186	49,456 ± 5,674	54,276 ± 4,413
$T_{100}$	50,535 ± 11,290	45,404 ± 9,056	59,901 ± 7,095	43,756 ± 7,533

#### 4. ONDORIOAK

Ingurune basikoan gelatinaren desnaturalizazioa gertatzen da eta tenperaturaren eraginez, laktosaren eta proteinaren arteko erreakzioa, Maillard erreakzioa, faboratu egiten da.

Azpimarratzekoa da urarekiko erresistentziaren handitzea eta izpi ultramarekiko babesaren handitzea lortzen dela, aurreko bi propietateak oso garrantzitsuak izanik elikagaiak ontziratzeke aplikazioetan. Horretaz gain, azaldutako emaitzetan agertzen den bezala, filmen azalera hidrofoboa da, kontaktu-angeluak 90°-koak baino altuagoak baitira. Gainera, filmek erresistentzia mekaniko egokia erakusten dute, 50 MPa-ko balioak lortzen direlarik.

#### 5. ESKER ONAK

Egileek emandako diru laguntza (GIU12/06 ikerketa taldea eta PES11/35 proiektua) Euskal Herriko Unibertsitateari (UPV/EHU) eskertu nahi diote. Era berean Eusko Jaurlaritzari tesia sustatzeko emandako diru-laguntzagatik (BFI-2010-82).

#### 6. ERREFERENTZIAK

- [1] MAHALIK N.P. eta NAMBIAR A.N. 2010. «Trends in food packaging and manufacturing systems and technology». *Trends in Food Science and Technology*, **21**, 117-128.
- [2] KERRY J. eta BUTLER P. 2008. *Smart Packaging Technologies*. Wiley, Chichester.
- [3] HAN J. H. 2005. *Innovations in Food Packaging*. Academic Press, London.
- [4] MOHANTY A.K., MISRA M. eta DRZAL L.T. 2002. «Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world». *Journal of Polymers and the Environment*, **10**, 19-26.
- [5] GERNGROSS T. eta SLATER S. 2003. «Biopolymers and the environment». *Science*, **299**, 822-823.
- [6] JIMÉNEZ A. eta ZAIKOV G.E. 2009. *Recent advances in research on biodegradable polymers and sustainable composites*. Nova Science, New York.
- [7] YU L. 2009. *Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources*. Wiley, Hoboken.
- [8] BELGACEM M.N. eta GANDINI A. 2008. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, Amsterdam.
- [9] SIRACUSA V., ROCCULI P., ROMANI S. eta ROSA, M.D. 2008. «Biodegradable polymers for food packaging: a review». *Trends in Food Science and Technology*, **19**, 634-643.

- [10] LECETA I., GUERRERO P. eta DE LA CABA K. 2013. «Functional properties of chitosan-based films». *Carbohydrate Polymers*, **93**, 339-346.
- [11] XIE F., HALLEY P.J. eta AVEROUS L. 2012. «Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials». *Progress in Polymer Science*, **37**, 595-623.
- [12] SCHWACH E. eta AVEROUS L. 2004. «Starch-based biodegradable blends: Morphology and interface properties». *Polymer International*, **53**, 2115-2124.
- [13] CHEN S. eta NUSSINOVITCH A. 2001. «Permeability and roughness determinations of wax-hydrocolloid coatings, and their limitations in determining citrus fruit overall quality». *Food Hydrocolloids*, **15**, 127-137.
- [14] CONFORTI F.D. eta TOTTY J.A. 2007. «Effect of three lipid/hydrocolloid coatings on shelf life stability of golden delicious apples». *International Journal of Food Science and Technology*, **42**, 1101-1106.
- [15] PEREZ-GAGO M.B. eta KROCHTA J.M. 2001. Lipid particle size effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein/ beeswax emulsion films». *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**, 996-1002.
- [16] GUERRERO P. eta DE LA CABA K. 2010. «Thermal and mechanical properties of soy protein films processed at different pH by compression». *Journal of Food Engineering*, **100**, 261-269.
- [17] RIVERO S., GARCÍA M.A. eta PINNOTI A. 2010. «Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films». *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **11**, 369-375.
- [18] SEYDIM A.C. eta SARIKUS G. 2006. «Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with oregano, rosemary and garlic essential oils». *Food Research International*, **39**, 639-644.
- [19] LABOULFIE F., HÉMATI M., LAMURE A. eta DIGUET S. 2013. «Effect of the plasticizer on permeability, mechanical resistance and thermal behaviour of composite coating films». *Powder Technology*, **238**, 14-19.
- [20] BERGO P. eta SOBRAL P.J.A. 2007. «Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films». *Food Hydrocolloids*, **21**, 1285-1289.
- [21] SOTHORNVIT R. eta KROCHTA J.M. 2001. «Plasticizer effect on mechanical properties of lactoglobulin films». *Journal of Food Engineering*, **50**, 149-155.
- [22] SONG N.B., SONG H.Y., JO W.S. eta SONG K.B. 2013. «Physical properties of a composite film containing sunflower seed meal protein and its application in packaging smoked duck meat». *Journal of Food Engineering*, **116**, 789-795.
- [23] ANYANGO J.O., TAYLOR J. eta TAYLOR J.R.N. 2011. «Improvement in water stability and other related functional properties of thin cast kafirin protein films». *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **59**, 12674-12682.
- [24] CARVALHO R.A eta GROSSO C.R.F. 2004. «Characterization of gelatin based films modified with transglutaminase, glyoxal and formaldehyde». *Food Hydrocolloids*, **18**, 717-726.

- [25] NUR HANANI Z.A., ROOS Y.H. eta KERRY J.P. 2012. «Use of beef, pork and fish gelatin sources in the manufacture of films and assessment of their composition and mechanical properties». *Food Hydrocolloids*, **29**, 144-151.
- [26] NUR HANANI Z.A., BEATTY E., ROOS Y.H., MORRIS M.A. eta KERRY J.P. 2012. «Manufacture and characterization of gelatin films derived from beef, pork and fish sources using twin screw extrusion». *Journal of Food Engineering*, **113**, 606-614.
- [27] KARIM A.A. eta BHAT R. 2009. «Fish gelatin: properties, challenges and prospects as an alternative to mamalian gelatins». *Food Hydrocolloids*, **23**, 563-576.
- [28] JONGJAREONRAK A., BENJAKUL S. eta VISESSANGUAN W. 2006. «Effects of plasticizers on the properties of edible films from skin gelatin of bigeye snapper and brownstripe red snapper». *European Food Research and Technology*, **222**, 229-235.
- [29] DE GUZZI PLEPIS A.M., GOISSIS G. eta DAS-GUPTA D.K. 1996. «Dielectric and Pyroelectric Characterization of Anionic and Native Collagen». *Polymer Engineering and Science*, **36**, 2932-2938.
- [30] GÓMEZ-GUILLÉN M.C., GIMÉNEZ B., LÓPEZ-CABALLERO M.E eta MONTERO M.P. 2011. «Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review». *Food Hydrocolloids*, **25**, 1813-1827.
- [31] NEMET N.T., SOSO V.M. eta LAZIC V.L. 2010. «Effect of glycerol content and pH value of film-forming solution on the functional properties of protein-based edible films». *Acta Periodica Technologica*, **41**, 57-67.
- [32] GUERRERO P., NUR HANANI Z.A., KERRY J.P. eta DE LA CABA K. 2011. «Characterization of soy protein-based films prepared with acids and oils by compression». *Journal of Food Engineering*, **107**, 41-49.
- [33] GUERRERO P., BEATTY E., KERRY J.P. eta DE LA CABA K. 2012. «Extrusion of soy protein with gelatin and sugars at low moisture content». *Journal of Food Engineering*, **110**, 53-59.