

C7

EFFECTO DEL PROCESADO SOBRE LAS PROPIEDADES Y MORFOLOGÍA DE BIOPLÁSTICOS DE PROTEÍNA DE SOJA.

E. Álvarez, A. Jiménez, C. Bengoechea, J.M. Aguilar, A. Guerrero. Tecnología y diseño de productos multicomponentes (Rheo Tech). Departamento de Ingeniería Química. Escuela Politécnica Superior. Universidad de Sevilla.

RESUMEN

La industria de los plásticos ha crecido notablemente en los últimos años. Este crecimiento, ligado a la baja biodegradabilidad de estos materiales, ha causado un grave problema medioambiental. La presente investigación pretende la obtención de materiales con alta capacidad de absorción de agua, que sean biodegradables y obtenidos a partir de fuentes renovables. Deberían además poseer propiedades mecánicas adecuadas para constituir una alternativa real a los plásticos sintéticos.

Estos bioplásticos son obtenidos mediante un proceso con diferentes etapas: una de mezclado de los componentes para conformar una masa homogénea; y una segunda de inyección en la que, aplicando presión, la masa es introducida en un molde de forma deseada. La capacidad de absorción de agua es afectada por la composición y las condiciones de procesado. El presente documento estudia cómo la temperatura y duración de la etapa de moldeo, además del tratamiento dehidrotérmico, modifican la capacidad de absorción del bioplástico. Los resultados concluyen que la capacidad de absorción de agua aumenta con menores temperaturas y tiempos de moldeo, a la vez que aumenta cuando el tratamiento dehidrotérmico es más corto. Asimismo, los módulos viscoelásticos poseen una tendencia a disminuir cuando la capacidad de absorción de agua en las muestras aumenta.

Palabras clave: *bioplástico, capacidad de absorción, viscoelasticidad.*

ABSTRACT

The remarkable growth experienced by the production and demand of the plastic industry during the last few years has resulted in a serious environmental issue associated specially to their low biodegradability. This work is focused on the manufacture of bioplastics with high water absorption capacity, obtained from renewable sources. Bioplastics produced should have adequate mechanical properties to be able to replace eventually synthetic plastics in specific markets. In order to obtain these bioplastics, two steps were carried out: the first one consists of a mixing stage to achieve a homogenous blend that is injection-molded during the second step. The water uptake capacity of these samples is influenced by both the formulation and the processing conditions of the blends. The present study is focused on the evolution of water uptake values when either the molding conditions (temperature and duration) or the length of a post-dehydrothermal treatment are modified. Results indicated an improvement in the water uptake when lower mold temperatures and shorter compaction stages were used. An analogous improvement was observed when the dehydrothermal process was shorter. Mechanical properties usually decreased as the water uptake of samples was improved.

Keywords: *bioplastic, water uptake, viscoelasticity.*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La demanda de plásticos ha tenido un crecimiento incesante en las últimas décadas. En 2011 el consumo aproximado era de unos 280 millones de toneladas/año, y se prevé que este crecimiento se mantenga en torno al 3%, hasta alcanzar en 2020 una producción de 400 millones de toneladas. En los últimos años se ha incrementado la cantidad de plásticos reciclados. No obstante, este crecimiento es insuficiente para hacer frente a las necesidades de producción y consumo. Por otro lado, la gran demanda y fabricación de plásticos procedente de combustibles fósiles supone un grave problema de contaminación. Los motivos principales de esta contaminación son, entre otros, la muy baja degradabilidad que estos materiales presentan, pudiendo llegar a tardar en desaparecer del medio más

de 100 años; la gran cantidad de emisiones de gases producidos en su fabricación, o la disminución de las reservas de combustibles fósiles. Estos hechos evidencian la necesidad de encontrar una alternativa a estos materiales sintéticos. Un material que suponga una alternativa real a los plásticos sintéticos debe poseer una capacidad alta de biodegradabilidad, además de preservar las reservas de combustibles fósiles.

Igualmente, la revalorización de residuos y subproductos de la industria alimentaria a partir de producción de bioplásticos basados en ellos ha resultado de interés en los últimos años. Principalmente, los compuestos utilizados son polisacáridos, como el alginato, el quitosano, o proteínas, como el gluten (Zarate-Ramirez, L. S. et al., 2014; Gómez-Heincke, D. et al., 2017), colágeno (Cuq, B. et al., 1998), almidón (Privas, E. et al., 2013) o proteína de soja (Bourny, V. et al., 2017; Felix, M. et al., 2014) entre otros.

El presente estudio es continuación de otros trabajos anteriores relacionados con las propiedades de los bioplásticos con una base principalmente proteica; más concretamente de proteína de soja. En ellos, se pudo comprobar que estos plásticos pueden poseer una gran capacidad de absorción de agua (Fernández-Espada, L. et al., 2016) y biodegradabilidad, lo que haría propicio su uso en horticultura o comercialización como ingredientes en productos de higiene personal, que vienen siendo fabricados actualmente con componentes acrílicos, con un alto tiempo de degradabilidad.

A partir de la proteína de soja, mezclada con un plastificante (normalmente glicerina), se pueden conseguir bioplásticos con una buena capacidad de absorción de agua (Felix, M. et al., 2014), que puede absorber varias veces su peso en agua. Además, este aumento de la capacidad de absorción de agua en las probetas, puede llegar a ser más que notable cuando se funcionaliza la soja con un agente acilante como el anhídrido succínico o el dianhidro etilendiaminotetracético (SA y EDTAD respectivamente), que le proporciona grupos carboxílicos; consiguiendo que el bioplástico retenga un peso de agua casi 40 veces su peso inicial, convirtiéndolo así en un material superabsorbente (Cuadri, A.A. et al., 2017). Otros investigadores han podido concluir que el control del nivel de entrecruzamiento de la proteína y las condiciones de procesado de los bioplásticos tiene un efecto notable en sus propiedades (Gómez-Heincke, D. et al., 2017).

El objetivo del presente trabajo ha sido el estudio de las propiedades viscoelásticas y de absorción de agua de matrices poliméricas, obtenidas a partir de un bioplástico con base una proteica de soja, en función de las condiciones de procesado y de acondicionamiento de las probetas obtenidas.

METODOLOGÍA

Materiales y métodos

El aislado proteico de soja (SPI) utilizado en este estudio fue obtenido por la empresa *Protein Technologies International* (Bélgica), y suministrada por la proveedora PROANDA (España). La composición y características de este aislado proteico se indican en la tabla 1. Como plastificante fue utilizado glicerol puro (GL), de grado farmacéutico de la casa comercial PANREAC.

Humedad	<6%
Proteínas	<90%
Grasas	<1%
Cenizas	<5%
pH	7,07

Figura 13: Composición y propiedades del SPI.

- *Obtención de muestras:* se realizaron unas masas con una composición del 50% de SPI (materia activa) y el 50% de glicerina (plastificante). Para su correcta homogenización se aprovecha el movimiento contra-rotatorio de los rotores de un mezclador de laboratorio HAAKE POLYLAB, de la casa comercial ThermoScientific (Alemania). Se mantiene una velocidad de mezclado de 50 rpm durante unos 10 minutos, a una temperatura aproximada de 25°C. La mezcla obtenida se procesó en una inyectora neumática de pistón HAAKE Mini Jet II, del fabricante Thermo Scientific (Alemania). En ésta, primero se introduce en el cilindro de inyección la masa resultante del mezclado a una temperatura de 40°C. Posteriormente, se ejerce una presión de 500 bar durante 10 s para hacer pasar la masa desde el cilindro hasta un molde con una temperatura adecuada de molde, T_{mold} . La muestra se mantiene en el molde durante un tiempo, siendo sometida a una presión de compactación de 500 bar durante un tiempo

específico, $t_{postiny}$. Los valores no especificados en este apartado (T_{mold} y $t_{postiny}$) serán las variables objeto de estudio a lo largo del presente trabajo. Tras el proceso de inyección se obtuvieron probetas rectangulares de bioplásticos, con dimensiones 1x10x50 mm en grosor, anchura y longitud, respectivamente.

- **Absorción de agua:** las probetas son introducidas en un horno a 50°C para eliminar la humedad que éstas contienen durante un tiempo (t_{deshid}). Durante este tiempo, las proteínas pueden sufrir un proceso de entrecruzamiento en función de su procesado previo en la inyectora. Tras este proceso dehidrotérmico, las muestras, exentas de humedad, son sumergidas en agua durante un periodo de 24 horas. Para el cálculo de la cantidad de agua absorbida se utiliza la fórmula (1); donde w_1 es el peso de la muestra tras someterse al proceso dehidrotérmico y w_2 es el peso de la muestra cuando tras haberla sumergido en agua el periodo requerido:

$$\% \text{ absorción} = 100 \cdot \frac{w_2 - w_1}{w_1} \quad (1)$$

- **Caracterización mecánica:** Las probetas hinchadas, debido a la absorción de agua son congeladas a -40°C durante 2 horas, para posteriormente ser sometidas a liofilización. Durante este proceso, el agua que retienen es extraída sin modificar la estructura proteica de la matriz. Las matrices obtenidas se someten a unos ensayos dinámicos en modo de compresión para caracterizar sus propiedades viscoelásticas. Para ello se utilizó un reómetro RSA 3 de la firma TA Instruments (EE.UU.), con un sistema sensor cilíndrico tipo plato-plasto, realizándose, principalmente, barridos de frecuencia dentro del intervalo viscoelástico lineal.

- **Porosimetría:** se realiza un ensayo de porosimetría a baja presión para conocer el tamaño de poro de las muestras. La técnica está basada en la aplicación de presión para hacer penetrar el mercurio dentro de los poros del sólido. Esta técnica se realiza con un porosímetro del fabricante Quantachrome Instruments (EE.UU.) y es capaz de medir poros desde 0,6 hasta las 1000 μm .

- **Microscopía:** Para evaluar la microestructura de las muestras se utilizó un microscopio Zeiss Evo mediante microscopía electrónica de barrido con cámara de criogenización (Cryo-SEM) disponible en el Servicio de Microscopía de la Universidad de Sevilla (CITIUS). Para ello, pequeñas piezas de muestras fueron congeladas en nitrógeno líquido (-196 °C), y transferidas a la cámara de criogenización, donde se mantuvieron a -90 °C durante 7 minutos para eliminar cualquier trozo de hielo de su superficie. Las muestras fueron observadas utilizando voltajes de aceleración de 8 kV para una corriente del haz de 70 pA a una distancia de trabajo de 6 mm, siendo la magnificación utilizada de 10,000x.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para las masas obtenidas en la etapa de mezclado, se utilizó una relación SPI/GL igual a 1:1, esta composición fue escogida al demostrarse en trabajos anteriores que eran perfectamente homogéneas y maleables (Fernández-Espada, L. et al., 2016). Durante la etapa de mezclado de los ingredientes de las muestras se registran los valores del par de torsión, al tiempo que se obtiene su perfil de temperaturas. Los datos obtenidos (no mostrados en este trabajo) muestran que los perfiles de temperatura no presentan un incremento notable durante el proceso de mezclado, permitiéndonos afirmar de esta manera que no parece existir entrecruzamiento importante entre las moléculas de proteína durante esta etapa. Posteriormente, tras someter las masas obtenidas en la etapa de mezclado al proceso de inyección y moldeo, se obtuvieron bioplásticos uniformes. A continuación, se analizan la influencia de la temperatura de molde y del tiempo de tratamiento dehidrotérmico sobre la capacidad de absorción de agua de los bioplásticos de soja estudiados.

Modificación en la temperatura de molde y tiempo de tratamiento dehidrotérmico:

Se ha demostrado que la temperatura en el molde es un parámetro que influye notablemente en la capacidad de absorción de agua de un bioplástico, de hecho, la capacidad absorbente puede ser considerada un parámetro que mide indirectamente la densidad de entrecruzamiento (Bruyninckx, K. et al., 2015).

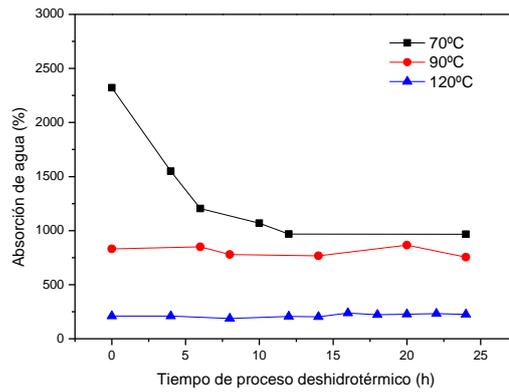


Figura 1: Absorción de agua (**1A**) y módulos elásticos a 1Hz (**1B**) para probetas inyectadas a distinta T_{mold} y sometidas a distinto $t_{\text{dehidr.}}$.

La Figura 1 muestra la relación entre la absorción de agua y el tiempo de procesado dehidrotermo en función de la temperatura de molde que se establece en proceso de inyección. Como puede observarse, el aumento de la temperatura de molde conlleva la obtención de unos bioplásticos que presentan una disminución en las propiedades de absorción de agua, independientemente de la duración del proceso dehidrotermo. Por otro lado, para la menor de las temperaturas estudiadas (70 °C), una mayor duración del proceso dehidrotermo supuso una disminución notable de la capacidad de absorción de agua de los bioplásticos obtenidos, particularmente en las primeras horas de residencia de la muestra en la estufa, mientras que las probetas obtenidas a las mayores temperaturas de molde (90 °C y 120 °C), el tiempo de procesado dehidrotermo no parece afectar significativamente a la capacidad de absorción de agua de las mismas. Este comportamiento puede explicarse admitiendo que durante el tiempo de moldeo tiene lugar un proceso de entrecruzamiento en las probetas, el cual se da en mayor extensión conforme la temperatura en el molde es mayor y conlleva una menor capacidad de absorción de agua en ellas. En este sentido, las probetas obtenidas a las mayores temperaturas de molde habrían alcanzado su máximo grado de entrecruzamiento en éste, no viéndose afectado posteriormente su grado de entrecruzamiento por el tiempo de procesado dehidrotermo ($t_{\text{dehidr.}}$) a 50°C; mientras que las probetas obtenidas para $T_{\text{mold}}=70$ °C parecen experimentar un cierto grado de entrecruzamiento durante el proceso dehidrotérmico, lo que supone una menor capacidad en la absorción de agua conforme este tiempo aumenta.

Otros autores han asociado un mayor módulo elástico (E') a una estructura más consolidada que, posteriormente, disminuirá la capacidad de hinchamiento del bioplástico, resultando en una menor capacidad absorbente (Gomez-Heincke, D. et al, 2017). Estos datos obtenidos de aumento en las propiedades mecánicas se corroboran con los estudios realizados por otros autores (Li, S. et al., 2015).

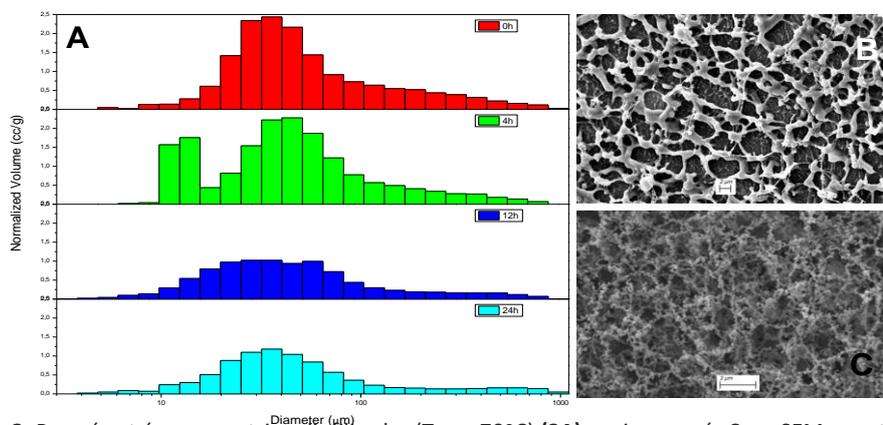


Figura 2: Porosimetría para matrices liofilizadas ($T_{\text{mold}}: 70^{\circ}\text{C}$) (**2A**) y microscopía Cryo-SEM para $t_{\text{dehidr.}}$: 0h (**2B**) y $t_{\text{dehidr.}}$: 24h (**2C**)

Al someter a las matrices a ensayos de porosimetría se pudo observar una disminución del tamaño de poro conforme la duración del proceso dehidrotérmico ($t_{\text{dehidr.}}$) era mayor. Así se muestra en la figura

2, donde se observa un número menor de poros para cada uno de los valores de tamaño o diámetro de poro. Los resultados obtenidos de Cryo-SEM muestran cómo el aumento del t_{dehidr} de 0 (Figura 2B) a 24 horas (Figura 2C) resulta en una estructura menos porosa, dificultando así la intrusión del agua en el ensayo de absorción, y resultando, por tanto, una capacidad de absorción de agua notablemente menor.

Al realizar SEM para muestras inyectadas con distinto t_{dehidr} (0, 4, 12 y 24) se obtienen los resultados (no mostrados) donde se puede observar como el tamaño de poro, para las probetas inyectadas a 70°C, disminuye paulatinamente a la vez que se aumenta la duración del proceso dehidrotérmico (t_{dehidr}); quedando patente que las condiciones de acondicionamiento de la muestra pueden modificar la estructura notablemente, aumentando su entrecruzamiento debido a la duración del tratamiento térmico al que la muestra es sometida. Las muestras que presentan un menor nivel de asociación entre cadenas (las menos entrecruzadas y más porosas) poseen generalmente más espacios para los puentes de hidrógeno que se puedan formar con las moléculas de agua (Zárate-Ramírez, L.S. et al, 2014).

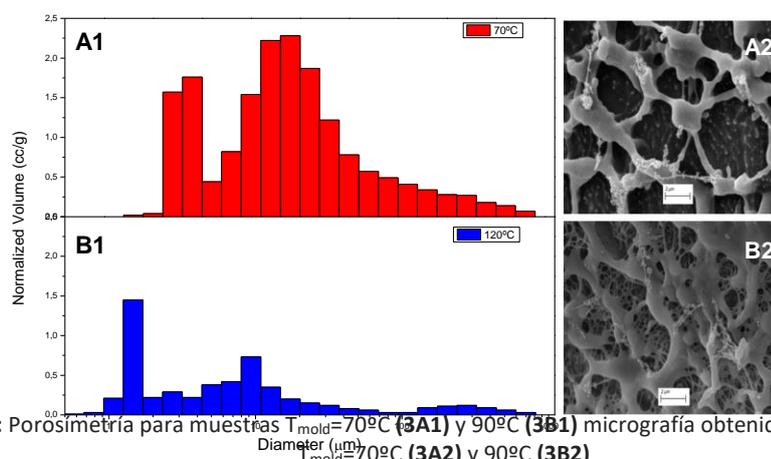


Figura 3: Porosimetría para muestras $T_{mold}=70^{\circ}\text{C}$ (3A1) y 90°C (3B1) micrografía obtenida por CryoSEM para $T_{mold}=70^{\circ}\text{C}$ (3A2) y 90°C (3B2)

Un marcado descenso de la porosidad también fue mostrado cuando se realizó el ensayo de porosimetría para las muestras que fueron inyectadas a mayores valores de T_{mold} , cuyos resultados se encuentran recogidos en la figura 3A1 y 3B1. Los resultados de SEM muestran como al aumentar la temperatura de molde los poros pasan de conformar una estructura más abierta (figura 3A2), donde la capacidad de hinchamiento de la muestra se presupone más factible, a una estructura con menor porosidad (figura 3B2) en la que se dificulta el hinchamiento posterior durante la absorción de agua.

Modificación en la temperatura de molde y tiempo compactación (o tiempo de molde):

Otro parámetro a tener en cuenta para el control de la absorción de agua en un bioplástico es el tiempo de compactación (t_{comp}) o tiempo de molde, ya que al prolongar este paso y al estar el molde a una cierta temperatura, estamos sometiendo al bioplástico a un tratamiento térmico que también influirá en el grado de entrecruzamiento del biomaterial, modificando así su capacidad de absorción de agua. En los resultados obtenidos se muestra, como se confirmó anteriormente, que un aumento en la duración del proceso dehidrotérmico disminuye la capacidad de absorción de manera notable, y como se puede comprobar en la figura 4, un descenso también es dado cuando el t_{comp} es mayor.

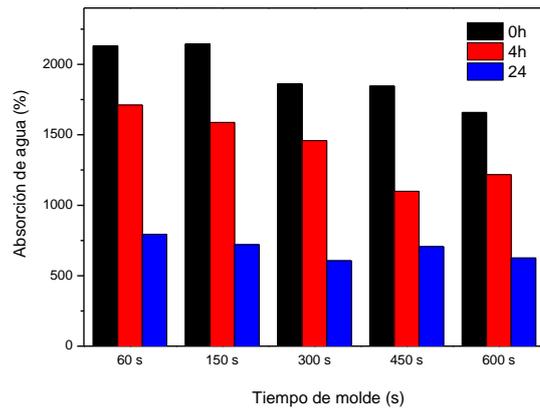


Figura 4: Absorción de agua para muestras sometidas a distintos t_{dehidr} y distintos t_{comp}

Conforme el grado de entrecruzamiento aumenta, se produce un incremento en los módulos elásticos (E'), ya que la estructura forma nuevos enlaces covalentes entre las cadenas, lo que favorece un aumento de su rigidez. Es por ello que, como es reflejado en la figura 5, los E' aumentan con el t_{dehidr} verificando la posibilidad de que una estructura más sólida se haya alcanzado (Perez, V. et al., 2016). Conforme el t_{dehidr} aumenta los módulos elásticos van acercándose, lo que quiere referirse a que el grado de entrecruzamiento dado en las probetas va acercándose.

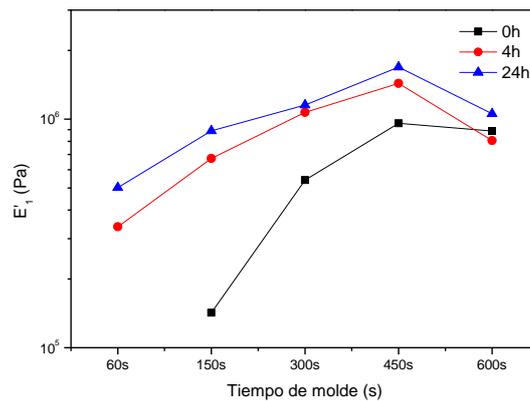


Figura 5: módulos elásticos a frecuencia 1Hz (E'_1) para distintos t_{deshid} y t_{comp}

Como ya se ha venido exponiendo, un aumento en el tiempo de un tratamiento térmico favorece un aumento de la interacción entre cadenas, resultando una disminución de la porosidad, en el aumento del t_{comp} puede observarse como en los ensayos de porosidad, recogidos en la figura 6, se da un desplazamiento del volumen normalizado hacia valores de diámetro de poros más pequeños, provocando así la disminución de la porosidad, que viene a dar como consecuencia un menor hinchamiento en la muestra, y, por consiguiente, el descenso en la capacidad absorbente de estos biomateriales.

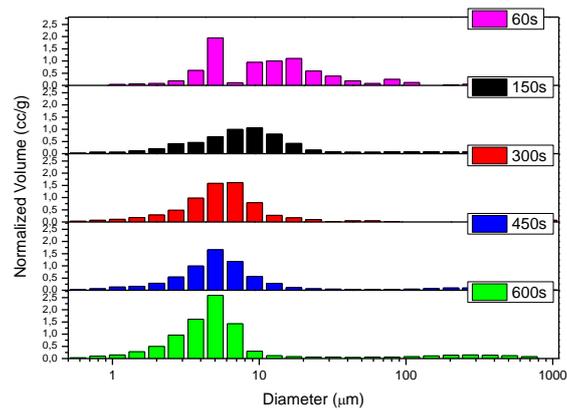


Figura 6: Porosidad a muestras obtenidas con distinto t_{comp}

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos nos permiten concluir que se pueden obtener materiales superabsorbentes a partir de bioplásticos con una base de proteína de soja y utilizando glicerina como plastificante, modificando exclusivamente sus parámetros de procesado. De forma que es posible que un bioplástico de soja aumente más de 10 veces su peso en agua cuando es inyectado con una T_{mold} igual a $70^{\circ}C$. El t_{dehidr} también es influyente en esta afirmación, ya que las muestras inyectadas a esta temperatura y no sometidas a ningún procesado dehidrotérmico posterior a la inyección no soportan la posterior manipulación, al no ser consistentes; en cambio, aquellas con un $t_{dehidr} > 10h$ (figura 1), no alcanzan el 1000% en absorción de agua, límite inferior a superar para ser calificadas como superabsorbentes. El t_{comp} para las muestras con $T_{mold} = 70^{\circ}C$ no parece determinante, ya que las mantiene dentro del rango superabsorbente (para $t_{dehidr} < 10h$). Las probetas inyectadas con $T_{mold} = 90^{\circ}C$ y $120^{\circ}C$ no alcanzan los niveles de materiales superabsorbentes, independientemente de cuáles sean su t_{dehidr} y t_{comp} . Esto se debe al alto grado de entrecruzamiento producido en el interior del molde durante la inyección.

AGRADECIMIENTOS

A los autores les gustaría mostrar su agradecimiento al apoyo económico recibido por MINECO/FEDER al proyecto CTQ2015-71164-P. También quisieran agradecer a los servicios del CITIUS (Universidad de Sevilla) por suministrar acceso y asistencia al servicio de porosimetría y microscopía.

BIBLIOGRAFÍA

- Bourny, V.; Perez-Puyana, V.; Felix, M.; Romero, A.; Guerrero, A. (2017). Evaluation of the injection moulding conditions in soy/nanoclay based composites. *European Polymer Journal*. (95). 539-546.
- Bruyninckx, K.; Janssens, K.J.A.; Goderis, B.; Delcour, J.A.; Smet, M. (2015). Removal of sulphide cross-links from wheat gluten and the effect thereof on the mechanical properties of rigid gluten bioplastic. *European Polymer Journal*. (68). 573-584.
- Cuadri, A.A.; Bengoechea, C.; Romero, A.; Guerrero, A. (2016). A natural-based polymeric hydrogel based on functionalized soy protein. *European Polymer Journal*. 85. 164-174.
- Cuq, B.; Gontard, N.; Guilbert, S. (1996). Thermoplastic properties of fish myofibrillar proteins: application to biopackaging fabrication. *Polymer*. 38. (16). 4071-4078.
- Felix, M.; Martín-Alfonso, J. E.; Romero, A.; Guerrero, A. (2014). Development of albumen/soy biobased plastic materials processed by injection molding. *Journal of Food Engineering*. (125). 7-16.
- Fernández-Espada, L.; Bengoechea, C.; Córdoba, F.; Guerrero, A. (2016). Thermomechanical properties and water uptake capacity of soy protein-based bioplastics processed by injection molding. *Journal of Applied Polymer*. (133). 43524.
- Gómez-Heincke, D.; Martínez, I.; Stading, M.; Gallegos, C.; Partal, P. (2017). Improvement of mechanical and water absorption properties of plant protein based bioplastic. *Food Hydrocolloids*. (73). 21-29.

- Li, S.; Donner, E.; Thompson, M.; Zhang, Y.; Rempel, C.; Lui, Q. (2017). Preparation and characterization of cross-linked canola protein isolate films. *European Polymer Journal*. (89). 419-430.
- Perez, V.; Felix, M.; Romero, A.; Guerrero, A. (2016). Characterization of pea protein-based bioplastics processed by injection moulding. *Food and Bioproducts Processing*. (97). 100-108.
- Privas, E.; Leroux, F.; Navard, P. (2013) Preparation and properties of blends composed of lignosulfonated layered double hydroxide/plasticized starch and thermoplastics. *Carbohydrate Polymers*. (96). 91-100.
- Zárate-Ramírez, L. S.; Romero, A.; Bengoechea, C.; Partal, P.; Guerrero, A. (2014). Thermo-mechanical and hydrophilic properties of polysaccharide/gluten-based bioplastics. *Carbohydrate Polymer*. (112). 24-31.