

Desarrollo de bioplásticos a partir de proteínas de residuos y subproductos de la industria agroalimentaria para aplicaciones sostenibles

Autoras: Inmaculada Martínez García, Isabel Diañez Amores.

Centro de Investigación en Tecnología de Productos y Procesos Químicos (Pro2TecS). ETSI. Universidad de Huelva, Huelva, 21071, Huelva, España.

imgarcia@uhu.es; Isabel.dianez@diq.uhu.es

Resumen

En la búsqueda de un desarrollo sostenible e integral en la actual crisis ecológica, todavía no se ha logrado adoptar un modelo circular de producción. Es necesario avanzar en líneas de acción que involucren la investigación científica y la industria para el cuidado de los ecosistemas. Un reto urgente, en este contexto, es el impacto ambiental que generan los residuos plásticos. Una solución integral no sería la de sustituir un tipo de plástico por otro, plásticos convencionales por bioplásticos. Sin embargo, el desarrollo de plásticos de base biológica y biodegradable puede ser una alternativa que minimice los riesgos ambientales de estos residuos.

En este artículo se presenta una investigación llevada a cabo sobre el desarrollo de materiales bioplásticos biodegradables obtenidos a partir de subproductos y residuos de la industria agroalimentaria con la intención de abarcar aplicaciones especializadas que permitan

una reducción de algunos de los impactos a lo largo del ciclo de vida de los plásticos.

Palabras Clave: Proteínas, bioplásticos, procesado, residuos agroalimentarios, valorización, sostenibilidad.

Abstract

In search for sustainable and integral development of the present ecological crisis, we have not yet managed to adopt a circular model of production. A commitment is essential from scientific research and industry to seek comprehensive solutions to protect the ecosystems. An urgent challenge in this context is the environmental impact of plastic waste. Replacing one plastic with another, conventional plastics for bioplastics without replacing the mentality, is not a comprehensive solution. However, the development of bio-based and biodegradable plastics may be an alternative to minimise the environmental risks of these wastes.

This article presents the research carried out on the development of biodegradable bioplastic materials obtained from by-products and waste from the agri-food industry with the intention of covering specialised applications that allow a reduction of some of the impacts throughout the product life cycle of plastics.

Keywords: Proteins, bioplastics, processing, biowaste, valorization, sustainability.

Introducción

El desarrollo y empleo de nuevos materiales plásticos biodegradables se ha convertido en uno de los retos más importantes de hoy día, tanto en el ámbito de la investigación como en el industrial, debido a que estos materiales son capaces de competir, en muchos casos, con los plásticos tradicionales derivados del petróleo, pero sin los graves inconvenientes medioambientales que acarrea el uso de estos.

Los plásticos derivados del petróleo son los materiales que más se utilizan para la fabricación de una amplia gama de productos debido a su versatilidad y bajo coste. Su producción mundial anual alcanzó los 368 millones de toneladas en 2019 y la tendencia es de constante crecimiento [1]. Sin embargo, se ha constatado que, desde el inicio de su comercialización, se han generado unas 6300 millones de toneladas de residuos plásticos, de las cuales el 9% se recicló, mientras que el 12% se incineró y el 79% acabó en vertederos o en el medio natural [2].

Esta baja reutilización y reciclaje de los plásticos ha generado un problema de acumulación que afecta al ecosistema terrestre, así como a los ecosistemas acuáticos y aéreos. Además, la producción de estos plásticos genera una elevada huella de carbono, sobre todo debido a su origen petrolífero, lo que contribuye a aumentar el calentamiento global. Todos estos problemas han llevado a que



cada vez más personas tomen conciencia de la responsabilidad que supone el uso de plásticos, planteándose su reducción a través de materiales alternativos como la madera, el vidrio o el aluminio. Sin embargo, debido a su mayor precio y a sus limitaciones en algunas aplicaciones, el plástico convencional sigue siendo el material más utilizado.

Esta situación ha llevado a los gobiernos europeos a trabajar por una economía de emisiones cero, desvinculada de los recursos fósiles, y centrada en la sostenibilidad y la circularidad. Como parte importante de este objetivo se plantean reformas en los procesos de producción, manipulación y eliminación de los productos plásticos. La Unión Europea está trabajando para alcanzar el objetivo de emisiones netas de 2050 y abordar la creciente crisis medioambiental y de sostenibilidad mediante la puesta en marcha del Pacto Verde Europeo [3].

La Unión Europea identifica una serie de retos urgentes relacionados con la producción, el (mal) uso y la contaminación de los plásticos: desde los artículos de un solo uso, el exceso de envases y la basura, hasta los microplásticos, la elevada huella de carbono y la falta de un etiquetado adecuado. La estrategia trazada para hacer frente a estos retos incluye el apoyo a la industria de plásticos de base biológica y el desarrollo de un marco para el uso de estos plásticos, “basado en la evaluación de los casos en que el uso de materias primas de base biológica produce verdaderos beneficios ambientales”, y para el uso de plásticos biodegradables o compostables, “basado en una evaluación de las aplicaciones en que dicho uso puede ser beneficioso para el medio ambiente” [4]. Estos plásticos, de base biológica o biodegradables (o ambas cosas), se denominan “bioplásticos” y son objeto de muchos trabajos y debates a nivel mundial desde hace tiempo. La disminución de los recursos fósiles impulsa fuertemente el desarrollo de productos de base biológica, mientras que la posibilidad de mitigar la contaminación ambiental o simplificar la recogida de residuos orgánicos sirve de motivación para el desarrollo de productos plásticos biodegradables y compostables. Los bioplásticos

ya tienen aplicaciones en el mercado, sobre todo como envases, bolsas de transporte y de compostaje; también se aplican en el sector de la agricultura y la horticultura, y en la industria automovilística y electrónica [5]. Además, los polímeros biodegradables se aplican desde hace tiempo en biomedicina [6]. Sin embargo, la producción de plásticos de origen biológico se limita al uno por ciento de la producción mundial de plásticos [1] y su adopción viene acompañada de incertidumbres, como se reconoce en la Comunicación de la Unión Europea “Una estrategia europea circular para los plásticos” [4].

En consecuencia, el futuro de la industria del plástico debe estar impulsado por cuestiones de sostenibilidad, en las que el sector de los bioplásticos se plantea como bloque de construcción crucial para un escenario de economía circular [7].

La definición más aceptada del término bioplástico, que ha sido controvertida entre las asociaciones industriales de plásticos y las organizaciones medioambientales, es la dada por la asociación European Bioplastics [1]. Según esta asociación, cualquier material plástico puede denominarse como bioplástico si es de base biológica, biodegradable o presenta ambas propiedades. En consecuencia, los bioplásticos abarcan toda una familia de materiales con diferentes propiedades y aplicaciones, que van desde los polímeros biodegradables de origen fósil, como el poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) o la policaprolactona (PCL), hasta los polímeros de base biológica no biodegradables, como las poliolefinas de base biológica (p. ej., bioPE y bioPP) o los poliésteres (p. ej., bioPET). Sin embargo, el grupo de los bioplásticos más ecológicos está formado por polímeros biodegradables y de base biológica. Este grupo comprende los poliésteres alifáticos biodegradables producidos por fermentación de la biomasa, incluidos los polilactatos (PLA), los poliglicolatos (PGA), el polihidroxi butirato (PHB), polihidroxi valerato (PHV), etc., y los polímeros extraídos de fuentes renovables, también conocidos como agropolímeros, que incluyen polímeros basados en polisacáridos (por ejemplo, almidón, celulosa y derivados

de la celulosa) y polímeros basados en proteínas que pueden extraerse de fuentes animales o vegetales. Actualmente, una gran cantidad de los alimentos producidos en todo el mundo (~30%) es desechado por la industria agroalimentaria, considerándose como subproductos o residuos. Estos biorresiduos alimentarios podrían reutilizarse como materia prima para el emergente sector de los bioplásticos ya que sus proteínas, carbohidratos, lípidos y otros compuestos pueden utilizarse para esta aplicación [8].

Por tanto, los bioplásticos se consideran como un ejemplo de cómo la bioeconomía puede contribuir al desarrollo sostenible, ya que pueden ser tan duraderos, ligeros, protectores y versátiles como los plásticos convencionales y, al mismo tiempo, se producen a partir de recursos renovables y base biológica en lugar del petróleo y, por lo tanto, pueden reducir la dependencia de los recursos fósiles, las emisiones de CO₂ y la contaminación por plásticos [9].

En consecuencia, los bioplásticos han empezado a ganar atención como una alternativa “ecológica” a los plásticos convencionales, con un crecimiento estimado del 36% en su mercado mundial para 2025 [10]. Con un crecimiento tan rápido es fundamental cuestionar si los bioplásticos ofrecen una solución tangible al problema de los residuos plásticos y si la industria de los bioplásticos, en rápido crecimiento, se está regulando adecuadamente.

En el lado negativo, existe la preocupación por la producción insostenible de recursos de base biológica para la producción de bioplásticos. En comparación con los plásticos de origen fósil, los bioplásticos pueden, por ejemplo, aumentar los potenciales de eutrofización y acidificación durante su producción debido al aporte actual de biomasa agrícola, cultivada con fertilizantes. También se ha calculado recientemente un riesgo considerable de mayores emisiones de gases de efecto invernadero por el cambio de uso del suelo provocado por la producción de bioplásticos [9].

Al igual que los plásticos convencionales, los bioplásticos no regulados y mal gestionados

podrían crear otro caos medioambiental. Por lo tanto, es un momento crucial para establecer normas aplicables a los bioplásticos, a las que las empresas puedan atenerse y en las que los clientes puedan confiar.

Desde el año 2003, el Grupo de Investigación de la Universidad de Huelva TEP-185 “Ingeniería de Fluidos Complejos”, con una amplia experiencia en la formulación, procesado y caracterización reológica y estructural de una gran variedad de productos complejos, inició la investigación sobre la formulación y procesado de bioplásticos a partir de proteínas vegetales y animales de subproductos y residuos de la industria agroalimentaria. El objetivo era desarrollar nuevos productos micro y nano estructurados con alto valor añadido a partir de subproductos y residuos procedentes de la industria agroalimentaria que presentaran características de biodegradabilidad y propiedades mecánicas apropiadas para representar una alternativa, en determinadas aplicaciones, a los materiales fabricados con polímeros sintéticos. Además, estos bioplásticos se procesarían empleando la misma maquinaria usada en la fabricación de los plásticos convencionales, por lo que la sustitución de los polímeros tradicionales por estos nuevos materiales sería profundamente beneficiosa, no solo desde el punto de vista medioambiental, sino también del económico.

Además, estos materiales plásticos presentan una gran variabilidad de propiedades que pueden ser ajustadas y modificadas gracias a las características físicas y químicas presentes en las proteínas y su biodegradabilidad en el agua, el suelo o el compost industrial, lo que se ha demostrado ampliamente en muchos estudios [11]. De esta forma, la importancia de estos bioplásticos radica en su promoción de la economía circular, ya que utilizan materias primas alternativas y ofrecen un ámbito más amplio de opciones de fin de vida de los productos plásticos.

Sin embargo, el uso comercial de bioplásticos basados en proteínas en 2020 es todavía residual (con una producción inferior a 30 kt) en comparación con otros agropolímeros, especialmente el almidón (casi 400 kt en 2020).

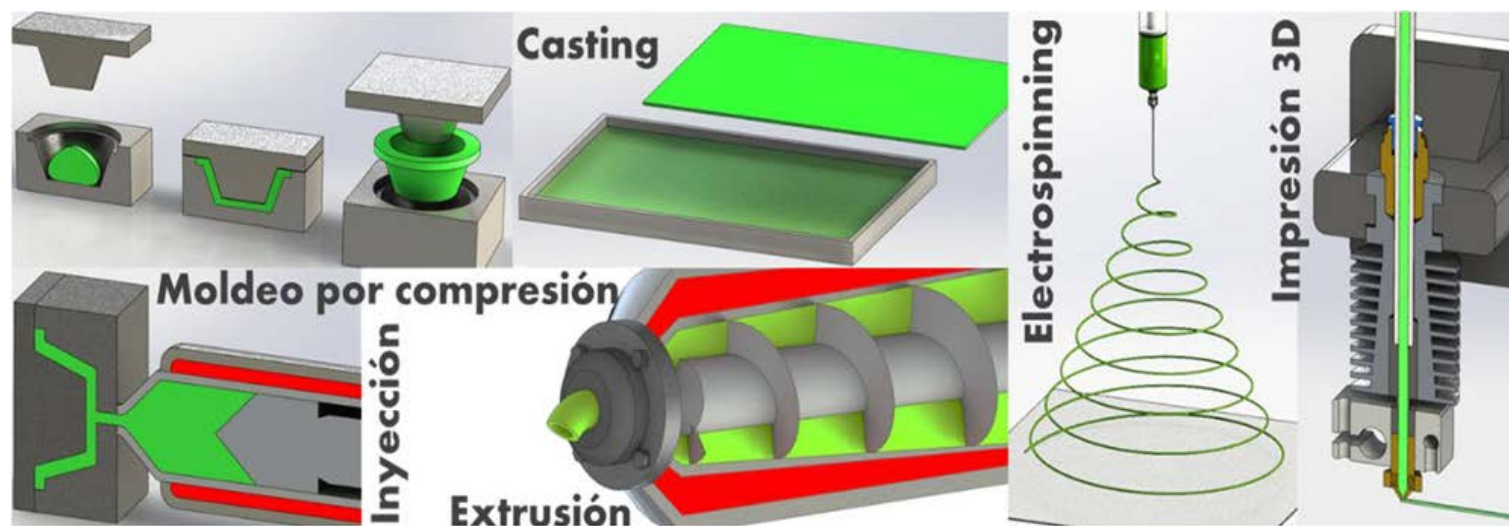


Figura 1. Formas de procesamiento para bioplásticos basados en proteínas.

Algunos autores han indicado que la producción de plásticos a partir de proteínas es económicamente viable, reduciendo los residuos asociados a los productos industriales [8].

Formulación y procesamiento de bioplásticos

Los bioplásticos basados en proteínas presentan un amplio intervalo de propiedades fisicoquímicas y mecánicas que dependen en gran medida de su formulación (tipo de biopolímero, plastificante, aditivos, etc.) y condiciones de procesamiento (cizalla, presión, temperatura, etc.). Por tanto, seleccionando la formulación y condiciones de procesamiento adecuadas, pueden obtenerse materiales poliméricos biodegradables de gran interés en aplicaciones de alto valor añadido, tales como la fabricación de envases activos, matrices de liberación controlada de fármacos, productos higiénico-sanitarios de gran capacidad absorbente y productos dirigidos a los sectores de la agricultura y horticultura para la liberación de nutrientes.

Las proteínas comprenden una gran variedad de compuestos poliméricos que proporcionan la estructura o actividad biológica en plantas y animales. Las principales fuentes de proteínas que se han utilizado para la producción de bioplásticos procedentes de residuos y subproductos de la industria agroalimentaria son: gluten de trigo, arroz, patata, zeína, soja, colza, girasol, proteínas, caseína, suero de leche, sangre, gelatina, colágeno, albúmi-

na, queratina, concentrados de proteínas de algas, plumas, residuos de pescado, etc.

Las proteínas son heteropolímeros compuestos por aminoácidos polares y apolares, capaces de formar un gran número de enlaces intermoleculares e interacciones de diferente naturaleza, lo que da lugar a una amplia variedad de propiedades funcionales. Por ejemplo, la presencia de aminoácidos de prolina e hidroxiprolina puede promover un efecto de rotura de las estructuras secundarias de las proteínas, dando lugar a una microestructura menos ordenada, lo que favorecería su procesamiento [12]. La presencia de aminoácidos polares aspárticos y glutámicos en la composición de la proteína imparte un mayor carácter hidrófilo a la proteína. Además, la presencia de aminoácidos de cisteína está directamente relacionada con la formación de enlaces disulfuro durante el procesamiento, que inducen agregados de alto peso molecular que refuerzan el material. La lisina también puede interactuar y dar lugar a agregados de proteínas, como ocurre en los tejidos ricos en colágeno, pero también se han utilizado para la funcionalización de proteínas [13]. En este caso, la reacción controlada entre una proteína rica en lisina (por ejemplo, la soja) y un anhídrido (por ejemplo, succínico) puede utilizarse para introducir grupos carboxílicos en la cadena de la proteína aumentando su polaridad.

En cuanto a su precio, las proteínas vegetales suelen ser más baratas (0,5-1 €/kg) que

las obtenidas de animales (2-10 €/kg) [8]. En cualquier caso, las proteínas ya se han utilizado en la producción de bioplásticos y su uso presenta la ventaja de sus menores costes de procesamiento, ya que requieren tiempos más cortos y temperaturas más bajas en comparación con polímeros comunes como el polietileno de alta densidad (HDPE) [14].

Los bioplásticos basados en biopolímeros generalmente son frágiles y quebradizos, debido a las altas interacciones entre cadenas de proteínas por medio de enlaces de hidrógeno, fuerzas electrostáticas, puentes hidrófobos, y efectos de entrecruzamiento por puentes de azufre. Los plastificantes añadidos, con un peso molecular relativamente bajo, compiten con las interacciones electrostáticas y enlaces de hidrógeno de las cadenas proteicas. El resultado de la adición de plastificante es la reducción de estas interacciones entre las cadenas de proteínas, modificando la temperatura de transición vítrea de estas y consiguiendo un aumento en la flexibilidad de los bioplásticos obtenidos, disminuyendo su módulo elástico. También consiguen un aumento en la elongación del bioplástico, y un descenso en la dureza de este. Por otro lado, los plastificantes generalmente también disminuyen la capacidad del bioplástico para actuar como barrera a la humedad, oxígeno, olores y aceites. Los plastificantes más utilizados para estos bioplásticos son la glicerina, agua, el sorbitol, propilenglicol, sacarosa, po-

lietilenglicol, ácidos grasos y monoglicéridos.

El procesamiento de bioplásticos basados en proteínas requiere tres etapas principales: rotura de los puentes intermoleculares (no covalentes o covalentes si es necesario), que estabilizan el polímero en su forma nativa, mediante el uso de agentes químicos o físicos; reordenamiento y orientación de las cadenas móviles de polímero en la forma deseada; y formación de nuevas interacciones intermoleculares que estabilicen la nueva red tridimensional obtenida.

Las técnicas de procesamiento y los parámetros seleccionados influyen en las propiedades finales y, por tanto, en la aplicación de los materiales poliméricos obtenidos. Los bioplásticos en base de proteínas se procesan mediante las técnicas tradicionales utilizadas para el plástico convencional en un rango diferente de parámetros de procesamiento debido a la diferente composición y propiedades de las proteínas. Una de las técnicas consistiría en dispersar y solubilizar la proteína en un disolvente adecuado y posteriormente eliminarlo mediante procesos de secado (casting o electrospinning). El procesamiento termomecánico implica el mezclado de las proteínas y los aditivos necesarios en condiciones de baja humedad y su conformación termomecánica mediante técnicas como moldeo por compresión, extrusión, moldeo por inyección e impresión 3D, etc., como las que se muestran en la **Figura 1**.

Con la intención de abarcar aplicaciones cada vez más exigentes y especializadas de los bioplásticos, se hace necesaria la obtención de prestaciones mejoradas e innovadoras, y una forma de conseguirlo es mediante la introducción de ciertos tipos de nanopartículas a la matriz del biopolímero, dando lugar a biomateriales compuestos conocidos como nanobiocompuestos. Estos nanoaditivos son, en muchos casos, partículas de arcilla, tales como la montmorillonita, que pueden usarse tanto en su estado natural como modificadas orgánicamente.

A continuación, se comentan resultados relevantes de algunos estudios realizados con proteínas vegetales y animales, residuos de

la industria agroalimentaria, que gracias a su composición y estructura química han permitido desarrollar nuevos materiales plásticos. Los ejemplos de aplicaciones que se presentan no pretenden dar una solución final sino abrir nuevas alternativas a la industria del plástico.

Aplicaciones de los bioplásticos obtenidos a partir de proteínas

Matrices absorbentes y controlantes de la difusión

La baja solubilidad de los bioplásticos basados en proteínas, combinada con su gran capacidad de absorción, hace que encuentren utilidad como matrices absorbentes y controlantes de la difusión en aplicaciones sanitarias, agrícolas y hortícolas (Figura 2), en las que la absorción y la retención de agua son esenciales [15]. Estos bioplásticos son hidrófilos de forma natural y, además, es posible modular este comportamiento para que se ajuste a una aplicación concreta. Tanto el procesado como la formulación tienen un efecto determinante en este sentido. Por ejemplo, para bioplásticos elaborados a partir de proteína de clara de huevo, la introducción de un 20% de goma de tragacanto hizo que la capacidad de absorción del material aumentara desde, aproximadamente, un 70 hasta más del 150%. Este valor, además, pudo aumentarse aún más, hasta un 235%, ajustando la proporción de glicerina y agua del plastificante [16, 17].

Para bioplásticos de gluten obtenidos mediante procesado termoplástico (mezclado y moldeo por compresión), se observó que la capacidad de absorción de agua podía llegar casi a duplicarse dependiendo de las temperaturas a las que se hubiesen llevado a cabo el mezclado y el termoconformado: desde un 47 hasta un 81% de absorción de agua cuando las temperaturas de mezclado y moldeo se reducían desde 90 y 130 °C, respectivamente, a 25 y 38 °C [18].

Por otro lado, también ha sido posible desarrollar materiales biodegradables con una alta resistencia al agua para envasado de alimen-

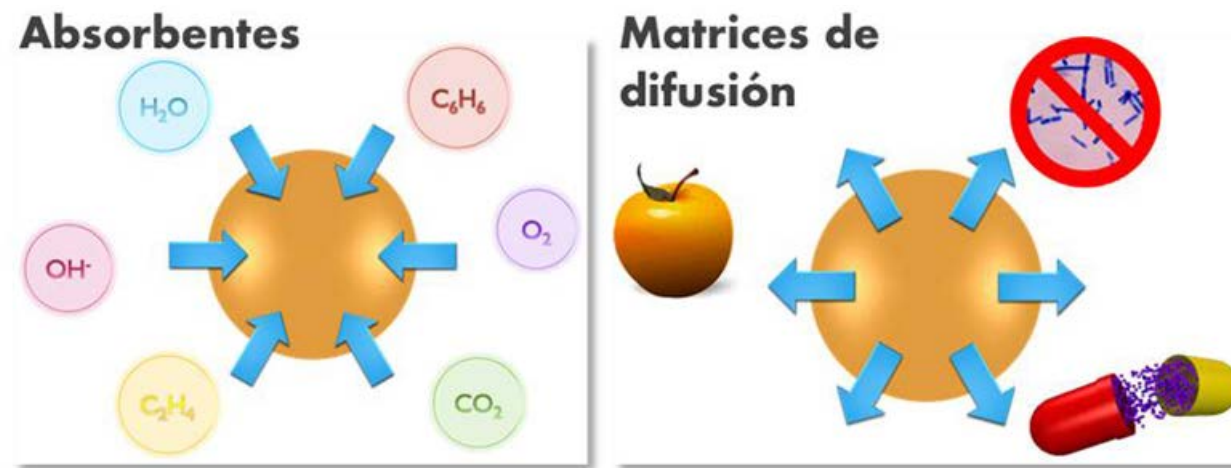


Figura 2. Absorbentes y matrices de difusión.

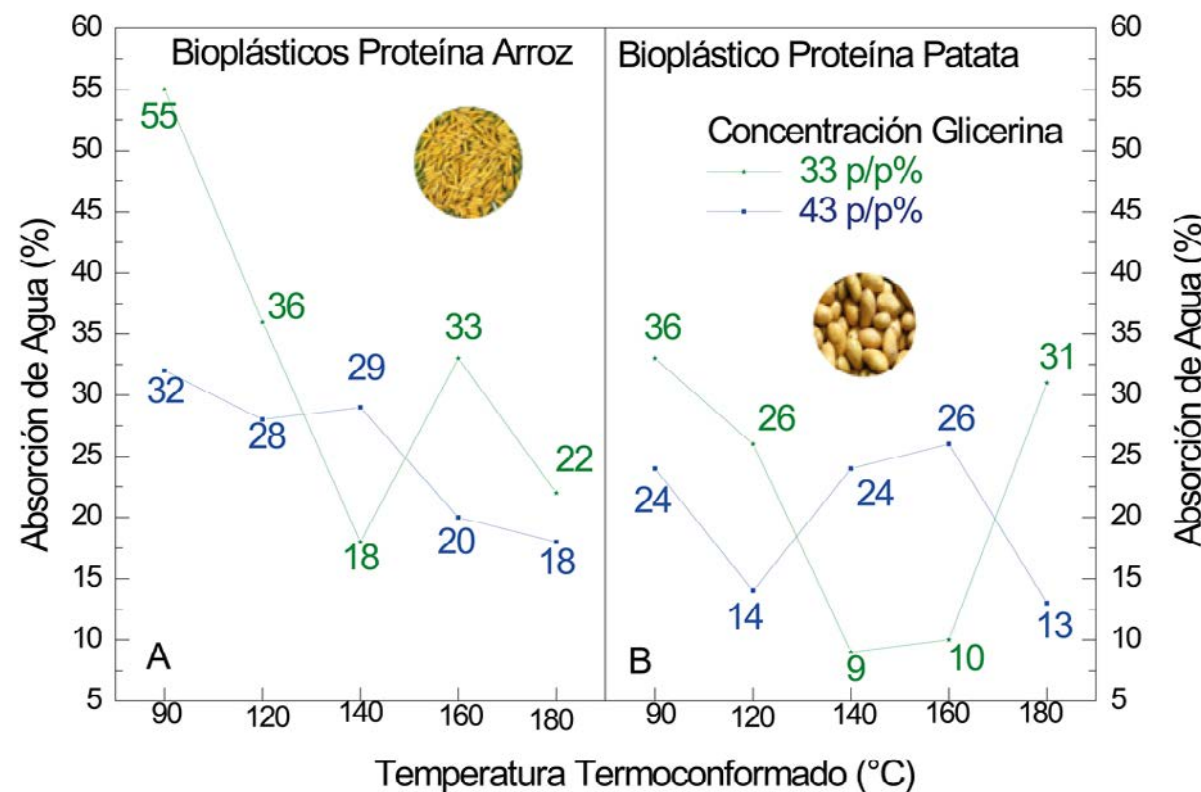


Figura 3. Absorción de agua para bioplásticos de proteína de arroz y patata con diferentes concentraciones de glicerol y temperaturas de termoconformado [19].

tos. Para esta aplicación se obtuvieron bioplásticos de aislados de patata y arroz, proteínas vegetales subproductos de la industria del almidón, que son naturalmente hipoalergénicos, y por tanto totalmente libres de cualquier tipo de gluten [19]. Estos bioplásticos de proteínas de la patata y arroz mostraron propiedades viscoelásticas y de absorción de agua adecuadas para su uso potencial como envase alimentario. Ambas proteínas mostraron valores de absorción de agua inferiores al 50 %. Estos valores son significativamente inferiores a los obtenidos para las mezclas de gluten de trigo. Cabe destacar el bajo valor, del 9 %, obtenido por el bioplástico de proteína de patata (Figura 3).

La Figura 4 muestra la evolución del módulo complejo (E*) con la temperatura para los bioplásticos a base de proteína de patata con un 43 % en peso de plastificante. Las propiedades viscoelásticas de estos materiales fueron muy similares a las del polietileno de baja densidad (LDPE) [19]. Estos resultados confirman que es posible ajustar las propiedades finales de estos materiales modificando su grado de reticulación y estructura dependiendo del tipo de proteína y parámetros de procesado.

Si la modificación de la formulación y el procesado por separado ya ofrecen resultados muy interesantes, la optimización de ambos aspectos de forma simultánea puede hacer que la mejora sea ya realmente llamativa. Es el caso de los bioplásticos de gluten a los que se añadió un 20% de trehalosa y cuyo procesado consistió en una primera etapa de mezclado por extrusión y una segunda de moldeo por inyección. Bajo estas condiciones, se obtuvieron bioplásticos con una capacidad de absorción cercana al 1200% pudiendo ya considerarse materiales superabsorbentes [20].

Hay ciertas aplicaciones para las que, además de una gran capacidad de absorción, también es necesario que los materiales tengan la capacidad de liberar sustancias de forma controlada. Un ejemplo claro se encuentra en el sector agrícola. Los fertilizantes químicos utilizados en la agricultura convencional son

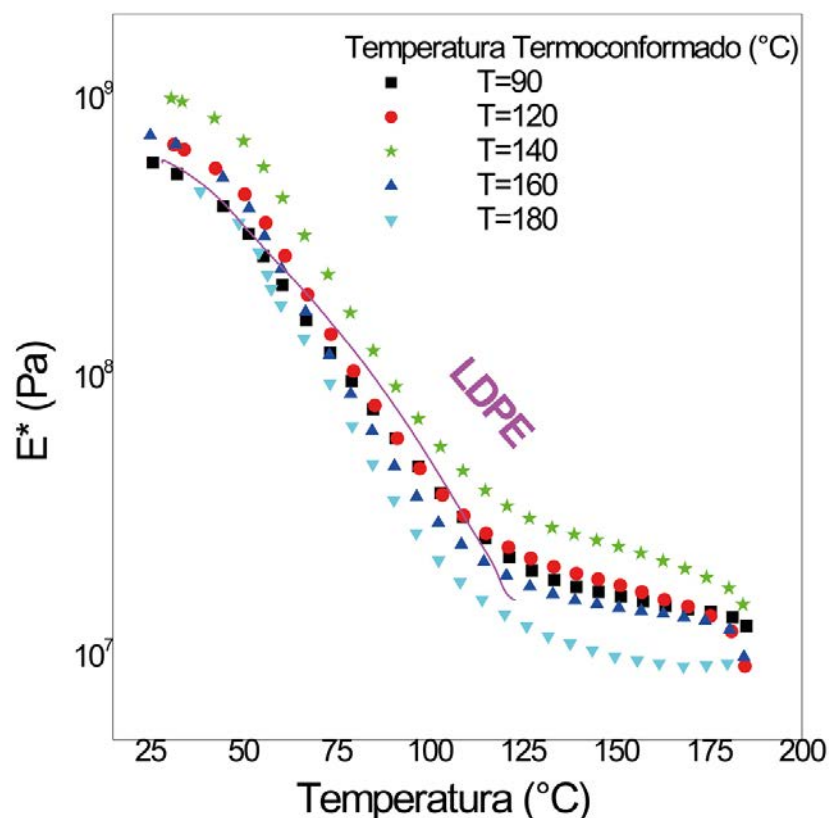


Figura 4. Módulo complejo E^* para bioplástico basado en proteína de patata con 43 % en peso de glicerol a diferentes temperaturas de termoconformado [19].

bien conocidos por su capacidad de contaminar el medio ambiente, especialmente las aguas subterráneas. Atrapar, encapsular o dispersar el fertilizante en matrices poliméricas podría ser una buena manera de minimizar estos efectos, puesto que el uso de polímeros biodegradables implicaría la liberación controlada del fertilizante sin ningún residuo adicional en el suelo. Por otra parte, las matrices basadas en proteínas también pueden servir como fuente de nitrógeno adicional después de su degradación [15].

El gluten se ha probado también como matriz de difusión controlada para un agente activo, el KCl, fuente de micronutrientes esenciales para la agricultura. En este caso, se comprobó que las propiedades higroscópicas de los bioplásticos pueden modificarse dependiendo de la naturaleza del plastificante, de aditivos y del procesado, afectando tanto a la capacidad de absorción como al perfil de liberación del KCl. Además, la adición de ácido cítrico como aditivo, condujo a un aumento de la capacidad de absorción del 84 al 164% y a una

notable disminución de la velocidad de liberación del agente activo, permitiendo la difusión de hasta un 99% del KCl durante un tiempo prolongado de una semana (**Figura 5**), siendo ambas propiedades adecuadas para aplicaciones agrícolas [15, 21].

Bioplásticos con actividad antimicrobiana

Los materiales con actividad antimicrobiana pueden ser de utilidad para infinidad de aplicaciones, como la fabricación de material médico o sanitario. Sin embargo, uno de sus principales usos es, sin duda, el envasado de alimentos. El envasado antimicrobiano reduce, inhibe o retrasa el crecimiento de microorganismos patógenos en los alimentos envasados mediante agentes activos que se incorporan en el interior o la superficie del material. Se han propuesto diversos compuestos, como ácidos orgánicos, enzimas y antimicrobianos naturales (como las especias) para el envasado activo de alimentos. Sin embargo, los aceites esenciales, que contienen altas concentraciones de compuestos

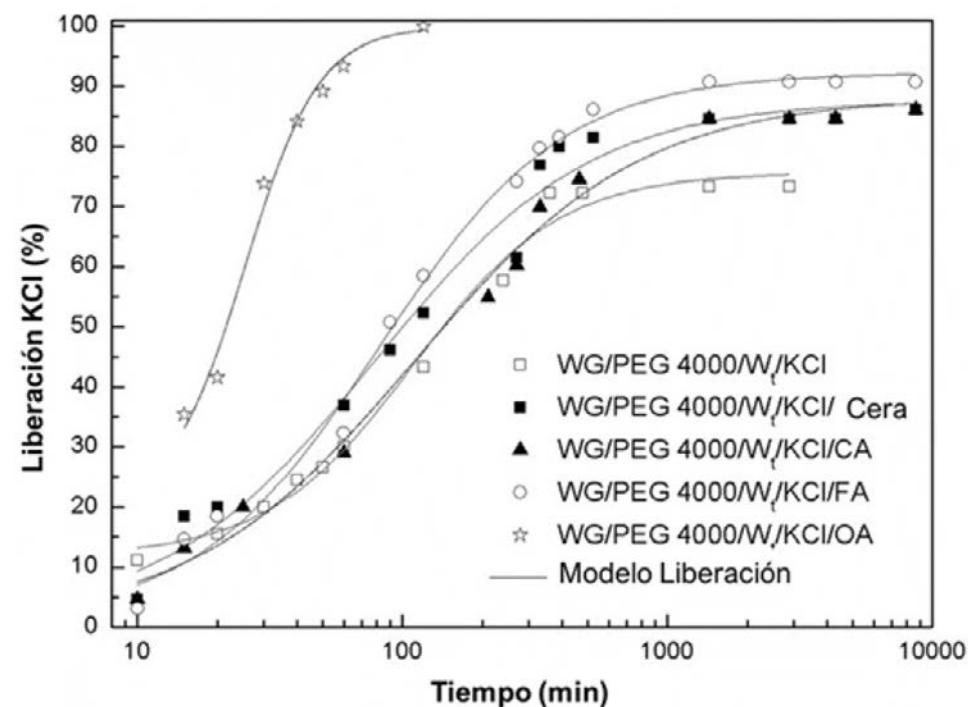


Figura 5. Comportamiento de la liberación de KCl de bioplásticos con gluten (WG) que contienen como plastificante polietilenglicol (PEG4000) y un agente modificador (ácido cítrico (CA), fórmico (FA) y octanoico (OA), o cera) [21].

fenólicos como el carvacrol, el eugenol y el timol, muestran la actividad antibacteriana más fuerte contra los patógenos transmitidos por los alimentos.

Aunque con ciertas peculiaridades, los materiales con actividad antimicrobiana pueden considerarse también matrices para liberación controlada. Es por esto que son las mismas propiedades que se señalaban en el apartado anterior (baja solubilidad y alta capacidad de absorción) las que hacen que los bioplásticos obtenidos a partir de proteínas, como el gluten, el guisante o la proteína de clara de huevo, sean también buenos candidatos para la elaboración de materiales con actividad biocida. De hecho, se ha probado la actividad antimicrobiana de bioplásticos de gluten a los que se habían incorporado diferentes biocidas: ácido fórmico, aceites esenciales de tomillo rojo y tomillo blanco, orégano, canela, clavo y, también, carvacrol y cinamaldehído (agentes activos de los aceites esenciales) [22-24]. La **Figura 6** muestra de forma evidente la actividad antimicrobiana de

bioplásticos de gluten con un 10% de cinamaldehído.

Otro aspecto especialmente interesante de estos materiales es su capacidad para crear atmósferas con actividad antimicrobiana, de forma que el crecimiento de patógenos se inhibe sin necesidad de que haya contacto directo con el bioplástico, como puede observarse en la **Figura 7**, en la que se comparan el bioplástico con actividad antimicrobiana y un polietileno de baja densidad (LDPE).

Y no solo los bioplásticos de gluten han demostrado ser aptos para esta función. También se han estudiado en este sentido los bioplásticos elaborados a partir de proteína de clara de huevo, comprobándose su actividad antimicrobiana al incorporar a su formulación aceite esencial de orégano o ácido fórmico como agentes biocidas [22].

Nanobiocompuestos y propiedades barrera

Como se comentaba anteriormente, los bioplásticos basados en proteínas son, en gene-

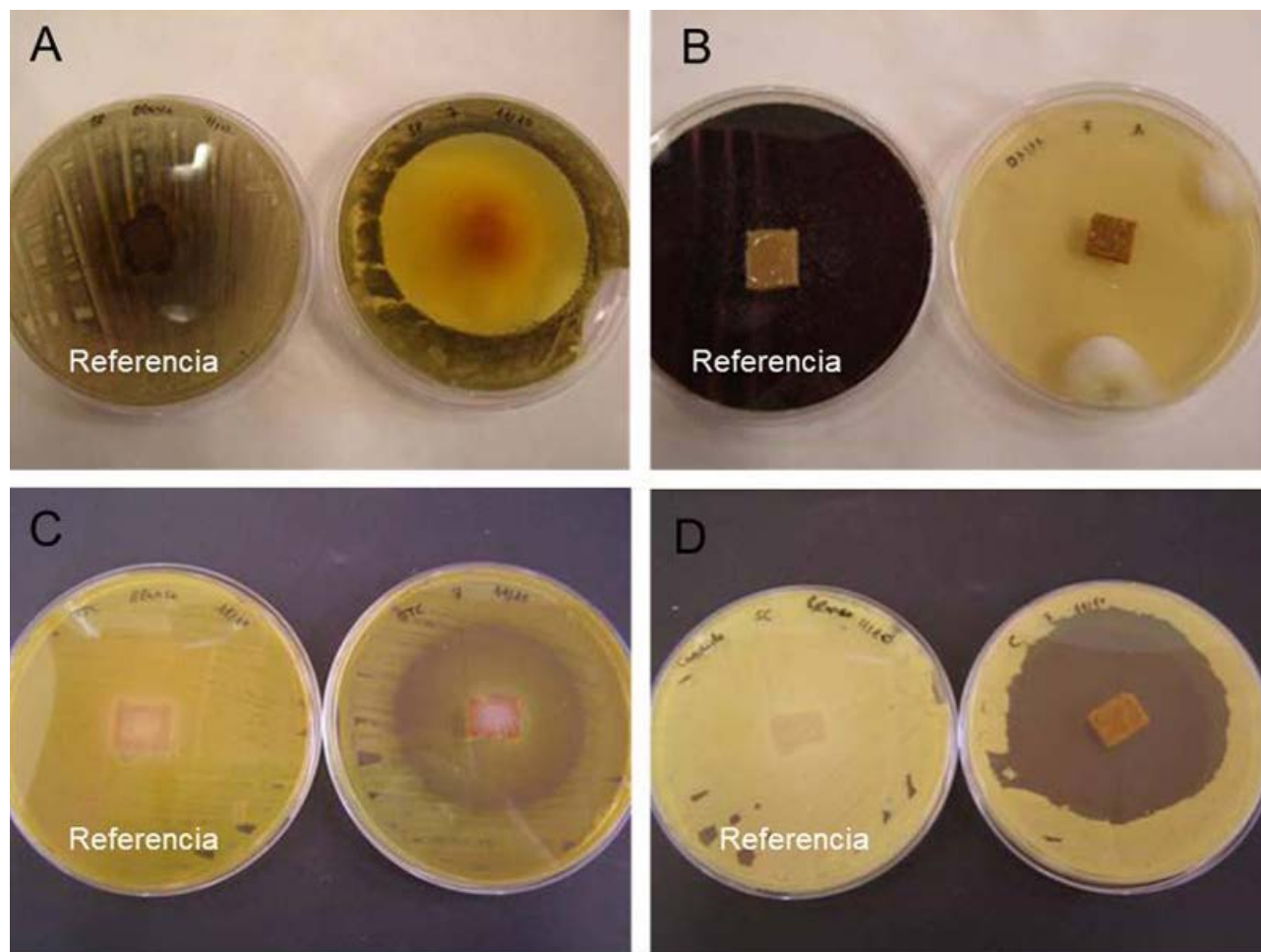


Figura 6. Imágenes de pruebas microbiológicas. Bioplásticos de gluten/glicerol con un 10% de cinamaldehído sobre (A) *E. coli*, (B) *A. niger*, (C) *S. aureus* y (D) *C. albicans*. Todas las muestras estaban en contacto con el medio de cultivo [24].

ral, hidrófilos. Sin embargo, también pueden adaptarse para desempeñar funciones en las que se requiera una baja absorción y/o buenas propiedades barrera mediante la adición de nanopartículas a los bioplásticos, para obtener nanobiocompuestos basados en proteínas. Este efecto pudo comprobarse, por ejemplo, para bioplásticos de gluten obtenidos por extrusión, para los que la incorporación de tan sólo un 1% de nanopartículas de arcilla (montmorillonita natural, MMT- Na^+) sirvió para reducir hasta un 30% su capaci-

dad de absorción. Se observó, además, que el efecto de las nanopartículas, tanto en las propiedades mecánicas como en la capacidad de absorción de los bioplásticos de gluten, variaba en función de la composición del plastificante y el pH de la mezcla [25]. También se estudió el efecto de la adición de nanopartículas de arcilla a bioplásticos de proteína de clara de huevo obtenidos mediante mezclado y moldeo por compresión. En este caso, aunque no se observó reducción de la absorción a las 48h de inmersión (llegando

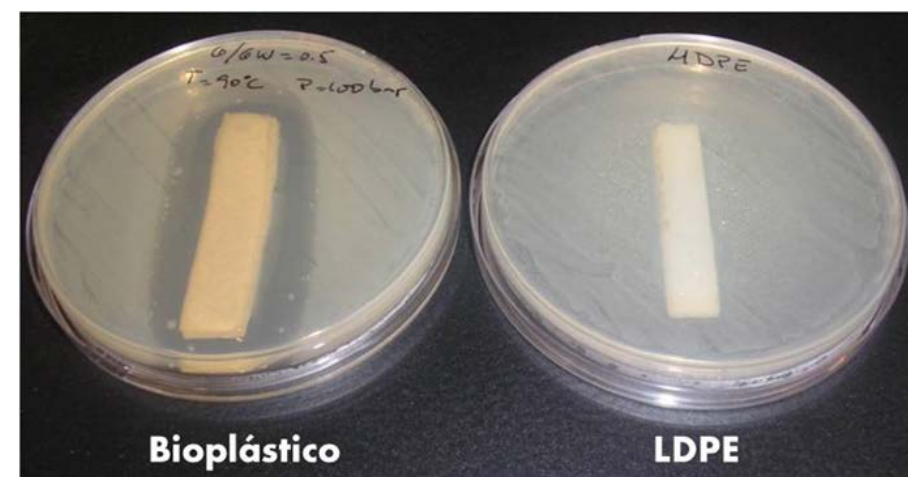


Figura 7. Muestra de bioplástico de gluten con un 10% de aceite esencial de orégano y LDPE sobre *E. coli* (ambos sin contacto con el medio de cultivo) [22].

incluso a aumentar para algunas de las formulaciones), sí se observaron valores más bajos a las 2 h, denotando un cambio en la cinética de absorción, lo que podría ser de utilidad también para controlar la velocidad de liberación en aplicaciones como matriz de difusión. Este efecto aumentaba al combinar dos tipos diferentes de nanopartículas (naturales y orgánicamente modificadas), lo que evidencia la influencia de la naturaleza de las nanopartículas y las interacciones existentes, tanto entre ellas como con la matriz polimérica [26]. La afinidad entre nanopartículas y matriz afecta, además, a las propiedades mecánicas del material, como puede observarse en la **Figura 8**. La combinación de ambos tipos de nanopartículas dio lugar a nanobiocompuestos con mejores propiedades que los que solo incorporaban nanopartículas de uno de los tipos, con una mayor carga máxima que el bioplástico original y una resistencia y elongación cercanas a las de un plástico con tantas aplicaciones como el polietileno de baja densidad (LDPE).

Más allá de la capacidad de absorción, la adición de nanopartículas permite modificar también las propiedades barrera de los bioplásticos frente a los gases (**Figura 9**).

Para bioplásticos de proteína de clara de huevo, la misma combinación de nanopartículas de arcilla naturales y modificadas (al 3 y 0,5%, respectivamente), junto con la optimización de la mezcla de plastificantes redujo en un 4% la permeabilidad al CO_2 y en hasta

un 30% al O_2 [27].

En todos los casos, el efecto de la adición de nanopartículas a matrices de proteínas depende enormemente de la naturaleza de todos los componentes (proteínas, nanopartículas, plastificantes, etc.) y también de las condiciones de procesado. De hecho, el mismo tipo de nanopartículas que provocaban una reducción de la absorción en los casos comentados anteriormente, la aumentaron al introducirlas en una matriz a base de proteína de soja [28]. Esto ofrece una enorme variedad de posibilidades de modificación, lo cual puede ser determinante para ampliar el abanico de aplicaciones para los bioplásticos obtenidos a partir de proteínas.

Conclusiones

El desarrollo de materiales bioplásticos basados en proteínas ofrece beneficios tanto tecnológicos como económicos, además de los ambientales ya comentados. Se ha comprobado que estos materiales presentan un amplio intervalo de propiedades fisicoquímicas y mecánicas que dependen en gran medida de su formulación (tipo de biopolímero, plastificante, aditivos, etc.) y condiciones de procesado (cizalla, presión, temperatura, etc.). Por tanto, seleccionando la formulación y condiciones de procesado adecuadas pueden obtenerse materiales poliméricos biodegradables de gran interés potencial en aplicaciones de alto valor añadido.

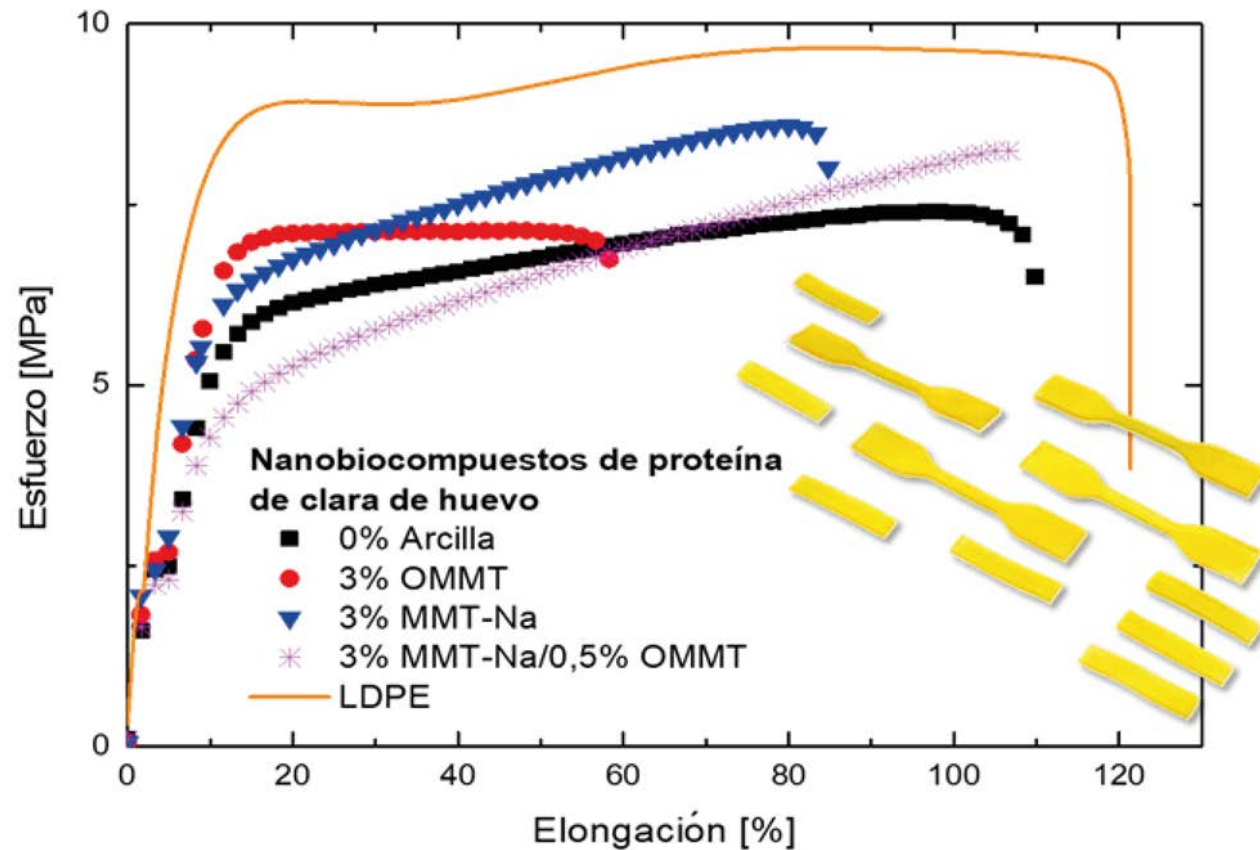


Figura 8. Ensayos de tracción de bioplásticos basados en proteína de clara de huevo reforzados con nanopartículas de arcilla Cloisite® Na+ (MMT-Na), montmorillonita natural y Cloisite® 30B (OMMT), modificada orgánicamente [26].

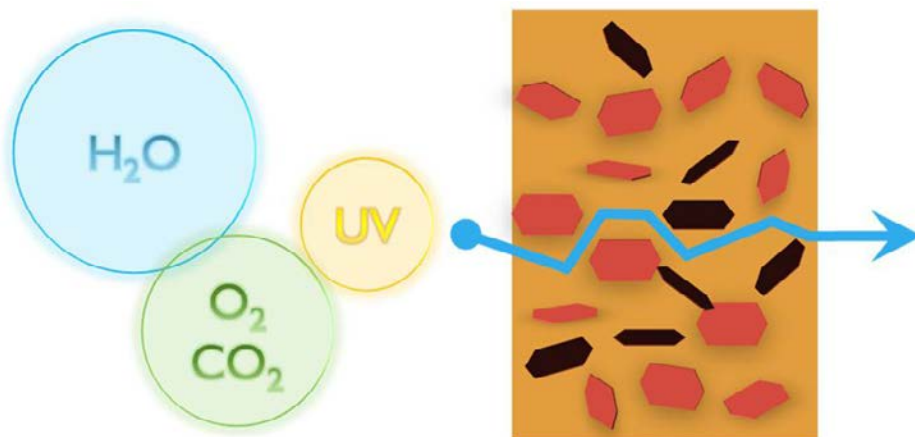


Figura 9. La adición de nanopartículas es una forma de mejorar las propiedades barrera de los bioplásticos.

Sin embargo, a pesar de su gran potencial, el desarrollo de materiales bioplásticos basados en proteínas, para que puedan competir o puedan presentarse como alternativa a los plásticos convencionales, requiere todavía un gran esfuerzo de investigación que validen su comportamiento en aplicaciones tecnológicas, así como una evaluación adecuada de la sostenibilidad de estos materiales que permitan una regulación y fomento de su uso.

Referencias

1. Plastic Europe - Association of Plastics Manufactures, "Plastics – the Facts 2020," *Plastic Europe*, 2020.
2. R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 7, 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700782.
3. E. Commission, "Communication on the European Green Deal," *Brussels: European Commission*, 2019.
4. E. Commission, "COM(2020) 98 final - A new Circular Economy Action Plan for a cleaner and more competitive Europe," *Communication from the Commission*, 2020.
5. A. George, M. R. Sanjay, R. Srisuk, J. Parameswaranpillai, and S. Siengchin, "A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 154, pp. 329–338, 2020, doi: 10.1016/J.IJBIO-MAC.2020.03.120.
6. S. Pilla, "Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications," *Handb. Bioplastics Biocomposites Eng. Appl.*, 2011, doi: 10.1002/9781118203699.

7. E. Álvarez-Castillo, C. Bengoechea, M. Felix, and A. Guerrero, "Protein-Based Bioplastics from Biowastes: Sources, Processing, Properties and Applications," *Bioplastics Sustain. Dev.*, pp. 137–176, 2021, doi: 10.1007/978-981-16-1823-9_5.
8. E. Álvarez-Castillo, M. Felix, C. Bengoechea, and A. Guerrero, "Proteins from Agri-Food Industrial Biowastes or Co-Products and Their Applications as Green Materials," *Foods 2021*, Vol. 10, Page 981, vol. 10, no. 5, p. 981, 2021, doi: 10.3390/FOODS10050981.
9. W. Jander, "Advancing bioeconomy monitorings: A case for considering bioplastics," *Sustain. Prod. Consum.*, vol. 30, pp. 255–268, 2022, doi: 10.1016/J.SPC.2021.11.033.
10. European Bioplastics Report, "Bioplastics Market Development". *European Bioplastics*, 2020.
11. S. Domenek, P. Feuilloley, J. Gratraud, M. H. Morel, and S. Guilbert, "Biodegradability of wheat gluten based bioplastics," *Chemosphere*, vol. 54, no. 4, pp. 551–559, 2004, doi: 10.1016/S0045-6535(03)00760-4.
12. C. Bengoechea, A. Arrachid, A. Guerrero, S. E. Hill, and J. R. Mitchell, "Relationship between the glass transition temperature and the melt flow behavior for gluten, casein and soya," *J. Cereal Sci.*, vol. 45, no. 3, pp. 275–284, 2007, doi: 10.1016/J.JCS.2006.08.011.
13. A. A. Cuadri, A. Romero, C. Bengoechea, and A. Guerrero, "Natural superabsorbent plastic materials based on a functionalized soy protein," *Polym. Test.*, vol. 58, pp. 126–134, 2017, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2016.12.024.
14. A. Jerez, P. Partal, I. Martínez, C. Gallejos, and A. Guerrero, "Egg white-based bioplastics developed by thermo-

- mechanical processing," *J. Food Eng.*, vol. 82, no. 4, pp. 608–617, 2007, doi: 10.1016/J.JFOODENG.2007.03.020.
15. D. Gómez-Martínez, P. Partal, I. Martínez, and C. Gallegos, "Rheological behaviour and physical properties of controlled-release gluten-based bioplastics," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 5, pp. 1828–1832, 2009, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2008.10.016.
 16. M. L. López-Castejón, C. Bengoechea, M. García-Morales, and I. Martínez, "Effect of plasticizer and storage conditions on thermomechanical properties of albumen/tragacanth based bioplastics," *Food Bioprod. Process.*, vol. 95, pp. 264–271, 2015, doi: 10.1016/J.FBP.2014.11.002.
 17. M. L. López-Castejón, C. Bengoechea, M. García-Morales, and I. Martínez, "Influence of tragacanth gum in egg white based bioplastics: Thermomechanical and water uptake properties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 152, pp. 62–69, 2016, doi: 10.1016/J.CARBOL.2016.06.041.
 18. L. S. Zárate-Ramírez, I. Martínez, A. Romero, P. Partal, and A. Guerrero, "Wheat gluten-based materials plasticized with glycerol and water by thermoplastic mixing and thermomoulding," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 91, no. 4, pp. 625–633, 2011, doi: 10.1002/JSFA.4224.
 19. D. Gómez-Heincke, I. Martínez, M. Stading, C. Gallegos, and P. Partal, "Improvement of mechanical and water absorption properties of plant protein based bioplastics," *Food Hydrocoll.*, vol. 73, pp. 21–29, 2017, doi: 10.1016/J.FOODHYD.2017.06.022.
 20. E. Álvarez-Castillo, M. Ramos, C. Bengoechea, I. Martínez, and A. Romero, "Effect of blend mixing and formulation on thermophysical properties of gluten-based plastics," *J. Cereal Sci.*, vol. 96, p. 103090, 2020, doi: 10.1016/J.JCS.2020.103090.
 21. D. Gómez-Martínez, P. Partal, I. Martínez, and C. Gallegos, "Gluten-based bioplastics with modified controlled-release and hydrophilic properties," *Ind. Crops Prod.*, vol. 43, no. 1, pp. 704–710, 2013, doi: 10.1016/J.INDCROP.2012.08.007.
 22. I. Martínez, P. Partal, M. García-Morales, A. Guerrero, and C. Gallegos, "Development of protein-based bioplastics with antimicrobial activity by thermomechanical processing," *J. Food Eng.*, vol. 117, no. 2, pp. 247–254, 2013, doi: 10.1016/J.JFOODENG.2013.02.014.
 23. D. Gómez-Martínez, P. Partal, I. Martínez, A. Guerrero, and C. Gallegos, "Gluten-based bioplastics for a controlled-release of active agents," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 24, pp. 895–900, 2011, doi: 10.3303/CET1124150.
 24. D. Gómez-Heincke, I. Martínez, P. Partal, A. Guerrero, and C. Gallegos, "Development of antimicrobial active packaging materials based on gluten proteins," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 96, no. 10, pp. 3432–3438, 2016, doi: 10.1002/JSFA.7525.
 25. E. Cortés-Triviño and I. Martínez, "Wheat gluten/montmorillonite biocomposites: Effect of pH on the mechanical properties and clay dispersion," *Express Polym. Lett.*, vol. 12, no. 7, pp. 616–627, 2018, doi: 10.3144/EXPRESSPOLYMLET.2018.52.
 26. I. Díaz, I. Martínez, and P. Partal, "Synergistic effect of combined nanoparticles to elaborate exfoliated egg-white protein-based nanobiocomposites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 88, pp. 36–43, 2016, doi: 10.1016/j.compositesb.2015.10.034.
 27. I. Díaz, I. Martínez, and P. A. Gómez, "Effect of plasticiser on the morphology, mechanical properties and

permeability of albumen-based nanobiocomposites," *Food Packag. Shelf Life*, vol. 24, p. 100499, 2020, doi: 10.1016/j.fpsl.2020.100499.

28. M. Felix, I. Martínez, A. Romero, P. Partal, and A. Guerrero, "Effect of pH and nanoclay content on the morphology and physicochemical properties of soy protein/montmorillonite nanocomposite obtained by extrusion," *Compos. Part B Eng.*, vol. 140, pp. 197–203, 2018, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2017.12.040.



Isabel Díaz Amores

finalizó sus estudios de Ingeniería Química en 2013, cursando el año siguiente un Máster Oficial en Formulación

y Tecnología del Producto. El Trabajo Fin de Máster defendido tenía como título "Nanobiocompuestos basados en proteínas de clara de huevo", tema en el que estuvo trabajando durante varios años, adquiriendo experiencia tanto en el procesado como en la caracterización de materiales poliméricos y nanocompuestos. Toda su actividad investigadora se ha desarrollado en el grupo de investigación "Ingeniería de Fluidos Complejos" de la Universidad de Huelva, participando como investigadora en varios proyectos con diferentes objetivos: desarrollo de materiales para envasado, procesado y caracterización de emulsiones para nutrición parenteral y, finalmente, impresión 3D de materiales tipo gel con propiedades reológicas controladas para el tratamiento nutricional de la disfagia. Este último fue, además, el tema de su Tesis Doctoral ("3D printing of hydrogels and thickened fluids for dysphagia management: in situ mixing and gelling"), finalizada en 2021.



Inmaculada Martínez

García es Profesora Titular en Ingeniería Química del Grado, Máster en Ingeniería

Química y Programa de doctorado en Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental por la Universidad de Huelva. Pertenece al grupo de investigación "Ingeniería de Fluidos Complejos" (TEP-185) del Centro de Investigación en Tecnología de Productos y Procesos Químicos (Pro2TecS). Actualmente investiga sobre materiales poliméricos biodegradables para la liberación de fármacos, envases inteligentes, encapsulación, matrices superabsorbentes, y adhesivos entre otros. Así mismo, desarrolla productos con características de gel para la nutrición enteral, mediante la aplicación de la tecnología de impresión en 3D. Ha publicado 40 trabajos científicos, entre ellos es coautora de 32 artículos en revistas indexadas, 29 de ellos publicados en revistas del primer cuartil (Q1). A estos hay que sumar 11 capítulos de libro y editora de 1 libro. Además, ha participado en 52 comunicaciones presentadas a congresos nacionales e internacionales. Ha dirigido 2 Tesis Doctorales. Esta labor investigadora se deriva de la participación en 19 proyectos de investigación con financiación pública, y 20 contratos de investigación con empresas. Como resultado de la actividad de transferencia es coinventora de 12 patentes presentadas por las empresas financiadoras. Desde el 2018 pertenece a la Red Iberoamericana VALORAL (Investigación en Valorización de Residuos y Subproductos de Origen Alimentario) de la AUIP.