

## C4

### DESARROLLO DE MATERIALES SUPERABSORBENTES BIODEGRADABLES PROCESADOS A PARTIR DE SUBPRODUCTOS AGROINDUSTRIALES

Cordobés, F. ([fcordobe@us.es](mailto:fcordobe@us.es)); Aguilar, J.M. ([jmaguilar@us.es](mailto:jmaguilar@us.es)); Bengoechea, C. ([cbengoechea@us.es](mailto:cbengoechea@us.es)); de la Fuente, J. ([jfferia@us.es](mailto:jfferia@us.es)); López, M.L. ([llcastejon@us.es](mailto:llcastejon@us.es)); Romero, A. ([alromero@us.es](mailto:alromero@us.es)); Ruiz, M. ([manuela@us.es](mailto:manuela@us.es)) y Guerrero, A. ([aguerrero@us.es](mailto:aguerrero@us.es))  
TEP229: Tecnología y Diseño de Productos Multicomponentes.

#### RESUMEN

Actualmente se admite la necesidad cada vez más apremiante de desarrollar nuevos materiales con mayor sostenibilidad. Los materiales superabsorbentes constituyen un claro ejemplo, lo cual implica que estén basados en materias primas renovables, de menor coste e impacto ambiental. A pesar de ello, la comercialización de productos superabsorbentes basados en materias primas de origen natural, que sean biocompatibles y biodegradables se encuentra aún bastante limitada, existiendo una evidente necesidad de impulsar la investigación en el sector.

El trabajo pretende contribuir a satisfacer esa necesidad, estableciéndose como objetivo principal desarrollar nuevos materiales que presenten gran capacidad de absorción de agua (absorbentes y superabsorbentes), que puedan ser procesados mediante técnicas de eficacia contrastada en la industria de fabricación de plásticos. Todo ello a partir de fuentes naturales renovables tales como proteínas procedentes de subproductos de la industria agroalimentaria. Además de su capacidad absorbente estos materiales deben presentar propiedades mecánicas y biodegradabilidad apropiadas para que puedan suponer una alternativa a los fabricados con polímeros sintéticos.

Como resultado del trabajo se pretende adquirir el conocimiento científico y establecer las bases tecnológicas necesarias para conseguir matrices absorbentes y superabsorbentes biodegradables. Asimismo, se evaluará su potencial en productos SAB para higiene personal y para horticultura.

**Palabras clave:** *Superabsorbentes, Biopolímeros, Biodegradable, Mezclado, Inyección*

#### ABSTRACT

There is an increasing need to shift towards the development of sustainable and environmentally friendly materials in the world market nowadays. Superabsorbents polymers (SAP) are a good example of this new type of materials, being based on renewable natural components with a lower cost. Notwithstanding, the production

and commercialization of biocompatible and biodegradable SAP are still very limited, which makes the need of research on this field pretty clear.

This work pretends to cover that need establishing as its main objective the development of new materials that display a great water absorption capacity (absorbents and superabsorbents). These materials will be produced from natural renewable sources (proteins obtained as agro-food industry byproducts) through techniques commonly used in the plastic industry. These materials not only should possess a great water absorption capacity but they should present proper mechanical properties and biodegradability, so they could represent an attractive choice to those obtained from synthetic polymers.

Eventually, the acquisition of scientific knowledge and the establishment of the technological base needed for the success in the development of those biodegradable SAP matrixes will be pursued with the different activities. Moreover, the potential of SAP materials produced for hygienic and horticulture applications will be studied.

**Keywords:** *Superabsorbent, Biopolymers, Biodegradable, Mixing, Injection*

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La obtención de materiales poliméricos con capacidad superabsorbente (SAP) presenta un gran interés derivado de su excelente potencial en una gran variedad de aplicaciones (Zohuriaan-Mehr et al., 2009) entre las que cabe destacar las de productos de higiene personal (Kamat y Malkani, 2003) y las de agricultura y horticultura (Teodorescu et al, 2009). Su desarrollo comercial, íntimamente ligado a los pañales desechables, tuvo lugar a partir de los años 80. A finales del siglo XX la producción de SAP alcanzó 1 Mton/año, superando los 2,2 Mton/año en 2013, con previsiones de alcanzar los 2,8 Mton/año a finales de 2016, con un crecimiento anual del 5%. Su relevancia económica se refleja en el volumen de mercado global de SAP que superó los 8000 M€ en 2013.

Los materiales SAP están formados por un entramado hidrófilo, polimérico, con capacidad de absorber y retener agua del medio sin disolverse, experimentando un notable cambio de volumen. Para que ser considerado superabsorbente su capacidad de absorción debe superar 10 veces su peso, pudiendo alcanzar un valor de 1000 (Zohuriaan-Mehr y Kabiri, 2008). El mercado de materiales SAP está dominado por polímeros sintéticos que proceden de dos monómeros básicos, ácido acrílico y acrilamida. Este tipo de SAP, además de presentar problemas de toxicidad, baja biodegradabilidad y procedencia de fuentes no renovables, resulta de un precio muy elevado. Por tanto, la necesidad de desarrollar materiales SAP sostenibles, basados en materias primas de origen natural y renovable, con mayor eficacia de costes y con menor impacto ambiental (mayor biodegradabilidad) resulta cada vez más apremiante. A pesar de ello, el mercado de materiales poliméricos superabsorbentes basados en materias primas de origen natural y renovable con buena biocompatibilidad y biodegradabilidad se encuentra todavía bastante limitado (Kabiri et al, 2011).

Entre los materiales de origen natural se encuentran los basados en polisacáridos y en proteínas. Los primeros han sido más estudiados, destacando aquellos basados en derivados de celulosa. Sin embargo, su elevado coste supone una barrera para la sustitución de SAP acrílicos (Hubbe et al., 2013). Otros polisacáridos con un buen potencial se basan en quitina, almidón, goma xantana, guar, alginatos, etc., pero su eficacia es menor que la de los SAP sintéticos y su tecnología no está suficientemente desarrollada.

El desarrollo de materiales SAB basados en proteínas presenta beneficios tecnológicos y económicos, además de los ambientales ya comentados. Así, existe un potencial considerable para modular sus propiedades debido a su gran variabilidad en la composición aminoacídica, al amplio intervalo de formulaciones potenciales y a la gran variedad de técnicas de procesado aplicables (Guilbert et al., 2006). Por otro lado, las proteínas son la materia prima más desaprovechada y subvalorada con respecto a sus aplicaciones industriales, cuyo uso como materiales SAB implica un alto valor añadido (Damodaran et al., 2010). Existen estudios con proteína de soja, pescado o colágeno y más recientemente colza o gluten de trigo. Sin embargo, a pesar de su gran potencial, el desarrollo de materiales SAB basados en proteínas, capaces de competir con los SAP comerciales, requiere investigar nuevas alternativas de formulación y procesado, y validar su comportamiento en aplicaciones tecnológicas.

Para conseguir una elevada capacidad absorbente, se necesita una proteína altamente hidrofílica, como la proteína de soja, que en combinación con un plastificante ha mostrado su habilidad en la formación de plásticos biodegradables (Liu et al., 2007) de uso potencial en productos tales como cucharas, juguetes y envasado de alimentos (Jane y Wang, 1996). Precisamente, su aplicabilidad en materiales plásticos presenta limitaciones debido a su alta absorción de humedad y a su baja resistencia. Por ello, se ha mantenido como proteína de referencia para la búsqueda de matrices SAB, la proteína de soja, planteándose en el trabajo la obtención de aislados de otras proteínas, procedentes de subproductos de escaso valor, para el procesado de matrices SAB.

El salvado de arroz es un subproducto de la industria arrocera, del que se obtienen 0,18-0,21 Kg/kg de arroz, lo que genera grandes cantidades de excedentes. El salvado de arroz contiene un 10-16% en proteínas que puede aumentar hasta un 80% mediante extracción (enzimática o alcalina). Sus proteínas tienen un contenido considerable en aminoácidos polares como ácido glutámico o aspártico, que le convierten en potencial ingrediente de materiales SAB. Además, su procesabilidad termomecánica para obtención de materiales bioplásticos en forma de films o láminas ha sido comprobada.

La proteína de colza tiene una composición con un 20% de napina y un 60% de cruciferina. El alto contenido de globulina le asemeja a la proteína de soja. Como subproducto de la extracción del aceite de colza se obtiene una torta rica en proteína (34%-50%), que resulta útil en la elaboración de aislados proteicos. Sin embargo, los altos niveles de ácido erúxico y glucosinolatos encontrados en la semilla de colza reducen su interés alimentario. Ello unido a que la UE es el primer productor mundial

de colza (29 Mton en 2013) y a la existencia de algunos resultados prometedores de capacidad de absorción de harina y de films con aislado de colza hacen de esta proteína un buen candidato para obtener matrices SAB.

La semilla de algodón constituye un subproducto de la producción de fibra de algodón que, tras extracción del aceite, da lugar a una material residual de alto contenido en proteínas (en torno al 47%). Sin embargo, su uso en alimentación es limitado ya que contiene un aldehído polifenólico tóxico (gosipol). Sin embargo, el cultivo del algodón en España constituye una singularidad, siendo junto a Grecia los únicos países de la UE que lo producen. Todo ello, ha permitido iniciar estudios sobre su uso en materiales SAB, mediante copolimerización con ácido acrílico.

Una de las ventajas del uso de proteínas para la obtención de materiales superabsorbentes biodegradables radica en su procesabilidad, máxime tras la incorporación de algún plastificante. Ello permite el uso de técnicas de procesado termomecánico de probada eficacia en la obtención de plásticos sintéticos (Verbeek y van der Berg, 2010). Entre los métodos de procesado termomecánico para producir matrices biopoliméricas pueden destacarse la extrusión, el moldeo por compresión o el moldeo por inyección. Estas últimas requieren una etapa de mezclado previa de sus ingredientes. Para obtener materiales con la forma deseada, la mezcla puede ser sometida a procesos de termoconformado o de moldeo por compresión. El procesado termoplástico de matrices basadas en proteínas también puede llevarse a cabo mediante un proceso de extrusión, empleando preferentemente una extrusora de doble husillo para facilitar la mezcla de biopolímero y plastificante (Verbeek y van der Berg, 2010). Otra alternativa muy extendida en procesado de polímeros por su gran versatilidad para la obtención de productos 3D de formas y tamaños diversos es la de moldeo por inyección.

La obtención de matrices porosas con características superabsorbentes requiere la inducción previa (durante el procesado termomecánico) de una segregación de fases (v. g. entre polímero y plastificante) y la extracción de la fase segregada (plastificante) con un disolvente (agua/etanol), que se retira posteriormente por evaporación o sublimación. La fase proteica forma un esqueleto y el espacio que ocupaba el disolvente forma los poros. La morfología de la matriz depende de la composición de ambas fases (polimérica y segregada), del disolvente empleado y de las condiciones de procesado. Una adecuada selección de estas últimas permite controlar la arquitectura de la matriz. Esta técnica, además de su gran versatilidad, tiene la ventaja de su excelente combinación con técnicas de procesado termomecánico para la obtención de matrices con la forma deseada.

Son numerosas las matrices basadas en biopolímeros que presentan un buen potencial para absorber agua, con el consiguiente hinchado de las mismas. Esta capacidad unida a su baja solubilidad los convierte en excelentes materiales absorbentes de potencial aplicación en productos para el cuidado personal y la agricultura, si bien no suelen alcanzar los niveles necesarios para ser considerados superabsorbentes. Existen diferentes alternativas para aumentar la capacidad absorbente de los materiales que evitan la vía de polimerización de la acrilamida, formando, además, materiales de naturaleza biodegradable y de bajo coste.

Una forma de conseguirlo, para abarcar aplicaciones cada vez más exigentes, consiste en incorporar ciertos tipos de nanopartículas en la matriz biopolimérica, dando lugar a los denominados 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. Tanto la afinidad entre sus componentes como las condiciones de procesamiento determinarán la morfología final y, en consecuencia, el comportamiento del material. La adición directa de nanoarcillas junto al resto de componentes, para obtener nanocompuestos por procesamiento termomecánico, podría facilitar considerablemente la automatización del proceso y, simultáneamente, su aplicabilidad industrial.

Otra alternativa de mejora de propiedades absorbentes que evita la vía de la acrilamida consiste en la incorporación de nanofibras a la matriz biopolimérica que aportan un notable aumento de superficie específica, una mayor flexibilidad de la funcionalidad superficial y un comportamiento mecánico superior. Entre los distintos métodos de procesamiento de fibras la técnica de electrohilado es la que conduce de la forma más simple y efectiva a la obtención de nanofibras de diámetros menores y uniformes y gran diversidad en cuanto a composición. El electrohilado consiste en hacer pasar una solución polimérica concentrada a través de una aguja cargada eléctricamente, formando un chorro de líquido que se conduce electrostáticamente hacia una superficie conductora conectada a tierra. El disolvente se evapora, quedando una lámina compuesta de fibras de diámetros variables entre décimas de nanómetros y pocos micrómetros. Así, se piensa que es posible la incorporación de nanofibras biopoliméricas en matrices basadas en algunas de las proteínas propuestas en la presente solicitud (soja, colza, semilla de algodón o salvado de arroz) para alcanzar niveles correspondientes a materiales SAB.

Otra de las vías para la mejora de la capacidad de absorción consiste en la funcionalización de la matriz proteica, aumentando su hidrofilia, utilizando para ello diversos reactivos químicos (EDTA dianhidro, SDS, urea...). En todos estos casos se considera importante evaluar como afecta la funcionalización a la biodegradabilidad del material resultante.

Dentro del sector de aplicaciones higiénico-sanitarias, la industria de los pañales de bebé, necesita materiales seguros y libres de toxicidad. En este sentido, los materiales SAB a desarrollar, por su origen natural, biodegradable y elevada capacidad de absorción, serían unos candidatos a tener en cuenta en su fabricación.

El segundo sector en importancia en el uso de SAP, el agrícola, afronta un gran reto relacionado con el suministro de agua para una población cada vez mayor, que restringe su disponibilidad para sistemas de cultivo de regadío. Así, ya existen diversos SAP comerciales que se añaden al terreno que pueden almacenar agua y liberar micronutrientes de forma controlada. La sustitución de estos polímeros por las matrices SAB a desarrollar, aportaría claras ventajas en cuanto a su nula toxicidad y alta biodegradabilidad, además de suponer un aporte extra de nutrientes tras su degradación.

Como **objetivos generales** se pueden establecer dos, uno primero centrado en adquirir los conocimientos científico-tecnológicos necesarios para el desarrollo de materiales superabsorbentes biodegradables que puedan ser procesados a partir de fuentes naturales renovables (biopolímeros) mediante técnicas de eficacia contrastada en la industria de fabricación de plásticos, y un segundo objetivo, centrado en establecer la influencia de las condiciones de procesado (temperatura, presión, cizalla, etc.), de formulación (proteína, polisacárido, plastificante, nanoarcillas, nanofibras, aditivos) y del medio de partida (pH, fuerza iónica) sobre la microestructura (morfología, superficie específica, porosidad) y propiedades finales (reológicas, mecánicas, capacidad de absorción, biodegradabilidad) de estos materiales que permitan evaluar su uso potencial en aplicaciones que requieran una gran capacidad de absorción, tales como la de productos destinados a la higiene personal, y a la horticultura.

## METODOLOGÍA

Los materiales que se usarán para la consecución de los objetivos del proyecto son: aislado de proteína de soja, harinas de colza, arroz y algodón, plastificante (glicerina), almidón, nanoarcillas, alcohol de polivinilo (PVA) y diferentes reactivos químicos.

A continuación, se describe la metodología empleada para la obtención de los objetivos:

1. Preparación y caracterización de aislados proteicos a escala de laboratorio y planta piloto. Se prepararán aislados proteicos de las proteínas de arroz, colza y algodón, y se procederá a su caracterización fisicoquímica (determinación del contenido proteico, microanálisis, solubilidad, ...) y termomecánica (calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termomecánico dinámico por compresión (DMTA)). Por último, se seleccionará el aislado con mejores propiedades para el desarrollo de matrices superabsorbentes y se fabricará en escala planta piloto.

2. Desarrollo y selección de matrices superabsorbentes biodegradables (SAB) basadas en proteínas, obtenidas mediante procesado termomecánico. La preparación de matrices absorbentes se lleva a cabo en tres etapas: Mezclado, para la obtención de mezclas biopolímero/plastificante/aditivos (masas); Procesado termomecánico de masas, para la obtención de materiales plásticos (bioplásticos); Extracción con disolvente (agua/etanol) para la obtención de matrices porosas. Posteriormente, a la obtención de las masas, bioplásticos y masas porosas, se efectúa una caracterización de dichos sistemas. Así, en el caso de las masas se efectuará una caracterización reológica (ensayos oscilatorios lineales y de compresión) y térmica (DSC y análisis termogravimétrico (TGA)). Por su parte, los bioplásticos se caracterizarán desde el punto de vista reológico (ensayos DMTA), fisicoquímico (capacidad de absorción de agua) y microestructural (microscopía electrónica (SEM)). Por último, las masas porosas serán sometidas a caracterización reológica, fisicoquímica y microestructural, al igual que los bioplásticos, y morfológica (determinación de la densidad aparente y de la porosidad). Finalmente,

se seleccionará aquel aislado y aquellas condiciones de procesado más favorables para la obtención de matrices porosas.

3. Desarrollo y selección de matrices SAB basadas en mezclas de proteínas y polisacáridos, obtenidas mediante procesado termomecánico. En este caso, el procesado de matrices basadas en proteína y almidón se llevará a cabo en dos etapas: extrusión de las mezclas proteína almidón en una extrusora de doble husillo y, posteriormente, se efectuará una extracción sólido-líquido del plastificante. Posteriormente, se producirá una caracterización de las masas, bioplásticos y masas porosas obtenidas, y se seleccionarán las condiciones tanto de composición como de procesado más adecuadas para la mejora de la capacidad absorbente.

4. Desarrollo y selección de matrices SAB nanocompuestas (con nanoarcillas o nanofibras) para la mejora potencial de la capacidad de absorción de agua. El método seleccionado en este proyecto para introducir nanopartículas o nanofibras es la intercalación en fundido. Las partículas se mezclan con el biopolímero, en extrusoras u otros sistemas de mezclado, empleando la cizalla y el tiempo de residencia como parámetros para la dispersión de las nanopartículas. Las matrices SAB nanobiocompuestas se obtendrán mediante el empleo de un proceso en tres etapas, al igual que las matrices SAB anteriores. En el caso de matrices con nanofibras, éstas tendrán que ser fabricadas previamente, mediante un proceso de electrohilado, aplicando un campo eléctrico de alto voltaje (10-25 kV) sobre una disolución con objeto de formar un filamento proyectado hacia el colector. Se aplicarán los mismos procedimientos de caracterización (físicoquímica, reológica, térmica, microestructural, morfológica y de biodegradabilidad) descritos anteriormente para la caracterización de masas, bioplásticos y matrices SAB con nanocompuestos y, finalmente, se seleccionarán aquellas condiciones de composición y procesado que permitan optimizar la capacidad absorbente de las matrices con nanoarcillas o nanofibras, manteniendo una consistencia adecuada para su uso en las condiciones de aplicación.

5. Evaluación de la funcionalización de proteínas para la mejora potencial de la eficacia de materiales superabsorbentes biodegradables (SAB), como alternativa a los materiales SAP acrílicos en aplicaciones higiénico-sanitarias. La sustitución de materiales SAP acrílicos no biodegradables, presentes entre 10 y 15% en productos higiénico-sanitarios desechables, requiere elevados niveles de capacidad de absorción de las matrices. Una opción interesante para aumentar considerablemente la capacidad de absorción consiste en funcionalizar las cadenas polipeptídicas introduciendo un gran número de grupos carboxílicos para mejorar sus propiedades hidrofílicas<sup>13</sup>. Dicha funcionalización debe hacerse previamente en el aislado, usando reactivos orgánicos como el EDTA o el glutaraldehído. Dicho "nuevo aislado" ya funcionalizado debe ser caracterizado, y posteriormente usado para la obtención de masas, bioplásticos y matrices SAB, que deben ser caracterizadas. Finalmente, se seleccionarán aquellas condiciones de reacción más favorables que permitan optimizar la capacidad absorbente de las matrices para su uso en las condiciones de aplicación higiénico-sanitaria, así como unas buenas características de biodegradabilidad.

6. Evaluación del potencial de aplicación de matrices SAB en horticultura mediante la incorporación de micronutrientes y su liberación en sustratos. La incorporación de cada micronutriente se llevará a cabo de forma independiente y con posterioridad al procesado de aquellas matrices porosas que presenten mejores propiedades entre las seleccionadas en las etapas anteriores. Dicha carga se realiza mediante inmersión en una disolución acuosa concentrada del mismo, controlando el peso y dimensiones de la matriz durante la absorción. Posteriormente, se caracterizará las propiedades de absorción, reológicas, microestructurales y morfológicas (densidad aparente y porosimetría) de cada uno de los sistemas, así como su biodegradabilidad, para evaluar el efecto de la carga sobre las matrices porosas. Por último, se evaluará la cinética de liberación de cada micronutriente, por lo que cada tipo de matriz se mezcla con un sustrato estándar en proporciones adecuadas y se coloca en un decantador. Con la batería de decantadores formada se utilizará el procedimiento descrito en bibliografía<sup>114</sup>, que simula la operación de riego en aplicaciones de horticultura.

7. Evaluación de la sostenibilidad de la obtención de matrices SAB para materiales higiénico-sanitarios y para liberación controlada de micronutrientes. Se evaluará el impacto social, económico y ambiental del uso de matrices SAB biodegradables seleccionadas en las etapas anteriores, en relación al uso de materiales SAP no biodegradables para las dos aplicaciones tecnológicas concretas descritas anteriormente.

## CONCLUSIONES

La obtención de materiales poliméricos con capacidad superabsorbente (SAP) presenta un gran interés derivado de su excelente potencial en una gran variedad de aplicaciones, destacando las de productos de higiene y horticultura. Dichos materiales están formados por un entramado hidrófilo, polimérico, con capacidad de absorber y retener agua del medio sin disolverse, experimentando un notable cambio de volumen. Dichos materiales SAP están constituidos por polímeros de alta toxicidad y baja biodegradabilidad, existiendo la necesidad de desarrollar materiales SAP procedentes de materiales renovables, con un menor impacto ambiental y eficacia de costes.

Entre los materiales de origen natural se encuentran los basados en proteínas y polisacáridos, los cuales ya han demostrado su valía para la fabricación de materiales SAB, que puedan sustituir a los originales SAP.

El objetivo del trabajo es describir la metodología adecuada para la búsqueda de una proteína procedente de residuos agroindustriales con adecuadas propiedades para la fabricación de matrices SAB. Dichas matrices se compararán con las obtenidas con proteína de soja, la cual ya ha demostrado excelentes propiedades para la obtención de matrices SAB.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España, la concesión del proyecto “Desarrollo de Materiales Superabsorbentes Biodegradables procesados a partir de subproductos Agroindustriales (SABio)” (CTQ2015-71164-P).

## BIBLIOGRAFÍA

Damodaran, S., Parkin, K.L., Fennema, O.R. (2010). *Fennema: química de los alimentos*. Madrid. Acribia.

Guilbert, S., Morel, M.H., Gontard, N., Cuq, C. (2006). *Feedstocks for the Future*. ACS.

Hubbe, M.A. Ayoub, A., Daystar, J.S., Venditti, R.A., Pawlak, J.J. (2013). Review of cellulosic absorbents. *Bioresources* 8 (4), 6556-6629.

Jane, J., Wang, S. Patent No. US5523293-A. (1996).

Kabiri, K., Omidian, H., Zohuriaan-Mehr, M.J., Doroudiani, S. (2011). Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review. *Polym Composites* 32 (2), 277-289.

Kamat, M., Malkani, R. (2003). Disposable diapers: a hygienic alternative. *Indian J pediatrics* 70 (11), 879-881.

Liu, W., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Misra, M. (2007). Influence of processing methods and fiber length on physical properties of kenaf fiber reinforced soy based biocomposites. *Composites Part B-Eng* 38 (3), 352-359.

Teodorescu, M., Lungu, A., Stanescu, P.O., Neamtu, C. (2009). Preparation and properties of novel slow release NPK agrochemical formulations based on poly(acrylic acid) hydrogels and liquid fertilizers. *Ind Eng Chem Res* 48 (14), 6527-6534.

Verbeek, C.J.R., van den Berg, L.E. (2010). Extrusion Processing and Properties of Protein-Based Thermoplastics. *Macromol Mater, Eng* 295 (1), 10-21.

Zohuriaan-Mehr, M.J., Kabiri, K. (2008). Superabsorbent Polymer Materials: A Review. *Iranian Polym J* 17 (6), 451-477.

Zohuriaan-Mehr, M.J., Pourjavadi, A., Salimi, H., Kurdtabar, M. (2009). Protein- and homo poly(amino acid)-based hydrogels with super-swelling properties. *Polym Adv Technol* 20 (8), 655-671.

