

P3

## ESTUDIO DE LA ETAPA DE MEZCLADO EN EL DESARROLLO DE BIOPLÁSTICOS A BASE DE PROTEÍNA DE GUISANTE

Perez-Puyana, Víctor; Ramos, María; Carvajal, Juan María; Felix, Manuel; Bengoechea, Carlos.

Tecnología y Diseño de Productos Multicomponentes (TEP-229). Departamento de Ingeniería Química. Escuela Politécnica Superior. Universidad de Sevilla

### RESUMEN

El desarrollo de bioplásticos podría ayudar a combatir el problema medioambiental derivado del uso masivo de plásticos procedentes del petróleo, contribuyendo a la producción de materiales de mayor degradabilidad. Todos los bioplásticos objeto de estudio del presente trabajo poseen una relación proteína/plastificante igual a 60/40. Los bioplásticos se obtuvieron en un proceso que consta de una primera etapa de mezclado, resultando una masa homogénea que fue sometida posteriormente a una segunda etapa de moldeo por inyección. El adecuado control de estas etapas es una parte fundamental en el proceso de elaboración de bioplásticos, por lo que el objetivo principal de este trabajo ha sido explorar la influencia de la velocidad de mezclado sobre las masas y los bioplásticos resultantes. Para ello, se realizó una caracterización de los mismos mediante el estudio de su capacidad de absorción de agua, ensayos mecánicos de tracción, y ensayos reológicos en modo dinámico. Entre los resultados obtenidos, puede destacarse que a bajas velocidades de mezclado resultan masas heterogéneas con variabilidad en sus propiedades.

**Palabras claves:** *proteína de guisante, moldeo por inyección, bioplásticos, capacidad de absorción de agua.*

### ABSTRACT

The development of bioplastics could avoid the environmental problem derived from the huge use of petroleum-based plastics and contribute to the production of more degradable materials. In this study, bioplastics have a protein/plasticizer ratio of 60/40 from pea protein and glycerol, respectively. They were manufactured in two stages. Firstly, a mixing stage, in which the resulting dough was use in the second stage, an injection molding. The control of these stages is a fundamental part in the process. The main objective of this work is to explore the influence of the speed of mixing on the dough and bioplastics. The characterization of bioplastics was performed by means of water absorption capacity and rheological dynamic tests. Among the results, it can be highlighted that a heterogeneous dough with variability in their properties appears at low mixing speeds.

**Keywords:** *pea protein, injection moulding, bioplastics, water uptake capacity.*

### INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En los años 50 el mercado de los materiales plásticos comenzó a crecer y debido a sus propiedades, versatilidad y precio, su uso sigue siendo elevado en la actualidad (Plastics Europe, 2008). Sin embargo, estos materiales están involucrados en los grandes problemas ambientales existentes ya que proceden de una fuente no renovable, como el petróleo, y de su utilización se obtienen una gran cantidad de residuos. Actualmente existe una mayor conciencia ambiental que hace necesario que aparezcan otras alternativas más respetuosas con el medio ambiente (Kurt y col., 2006; Tummala y col., 2006). Una prometedora solución son los bioplásticos, que provienen de fuentes renovables, son degradables, han demostrado tener excelentes cualidades físicas, así como, reducir los costes de producción. Para su fabricación, lípidos, polisacáridos o proteínas han sido objeto de estudio por muchos años. Se han utilizado proteínas animales, como las proteínas de la leche o el colágeno y en los últimos años especial atención han recibido las vegetales como maíz, gluten o soja. Otra posible materia prima es la proteína de guisante, la cual presenta un menor precio. Sin embargo, los concentrados de proteína generalmente se mezclan con un plastificante debido a las interacciones de enlaces disulfuro, enlaces de hidrógeno,

interacciones hidrofóbicas y fuerzas electrostáticas entre cadenas de proteínas que típicamente conducen a estructuras frágiles (Jerez y col., 2005), mejorando así su movilidad y reduciendo la temperatura de transición vítrea (Irissin-Mangata y col., 2001; Matveev y col., 2000). Los más comunes son el agua, la glicerina o una mezcla de ambos (Gómez-Martínez y col., 2011; Marie y col., 1999).

Entre las técnicas termomecánicas de procesado, el moldeo por inyección es una de las más apropiadas para los bioplásticos (González-Gutiérrez y col., 2011; Jerez y col., 2007). Pero previamente se necesita una etapa de mezclado en la que la mezcla de proteína y plastificante resulte homogénea. Tanto la proporción de proteína y plastificante como las condiciones de mezclado e inyección deben de ser estudiadas a depender de las características deseadas de los bioplásticos resultantes. Es decir, un control de ambas etapas es fundamental en el proceso de elaboración de bioplásticos.

El objetivo principal de este trabajo fue explorar la influencia de la velocidad de mezclado sobre las masas y los bioplásticos resultantes. Para ello, se realizó una caracterización de los mismos mediante el estudio de su capacidad de absorción de agua, ensayos mecánicos de tracción, y ensayos reológicos en modo dinámico. Entre los resultados obtenidos, puede destacarse que a bajas velocidades de mezclado resultan masas heterogéneas con variabilidad en sus propiedades.

## METODOLOGÍA

### *Materiales empleados*

En este trabajo se ha utilizado proteína de guisante procedente de ROQUETTE (Lestrem, Francia). Se trata de un aislado proteico según la clasificación de Pearson (Pearson, 1983), ya que presenta un 89,5% de proteínas. Hasta completar el 100%, el aislado se compone además de lípidos (1,4%), cenizas (3,5%), humedad (5,1%) y pequeñas cantidades de carbohidratos, generalmente almidón que no pudo separar durante el proceso de desarrollo del aislado (0,5%) (Pérez y col., 2016). El plastificante, glicerina, fue suministrado por Panreac Química, S.A. (España).

### *Preparación de los bioplásticos*

Todos los bioplásticos objeto de estudio del presente trabajo presentaron una relación proteína/plastificante igual a 60/40 (Felix y col., 2017). Para su fabricación una primera etapa de mezclado fue realizada, utilizando un equipo de mezclado HAAKE PolyLab. Las distintas condiciones de mezclado fueron estudiadas (10, 30 y 50 rpm durante 10 minutos) en condiciones isotérmicas (25 °C). Durante el mezclado, se obtuvieron y controlaron el torque y la temperatura de las masas. Éstas fueron sometidas a una posterior etapa de moldeo por inyección usando el equipo Minijet (ThermoHaake). Para la obtención de los bioplásticos, la temperatura de la cámara de preinyección fue de 130 °C y la del molde de 50 °C. El tiempo de inyección fue de 20 segundos a 500 bar de presión, mientras que el tiempo de molde fue de 200 segundos a 200 bar de presión (Perez y col., 2015).

Un parámetro a tener en cuenta a la hora de seleccionar la masa idónea fue la energía mecánica específica (SME), que es la energía proporcionada por la mezcladora por unidad de masa durante el tiempo de mezclado ( $t$ ):

$$SME = \frac{W}{m} \int_0^{t_{min}} M(t) dt \quad (1)$$

Donde  $W$  representa la velocidad de rotación (en rad/s) de la mezcladora,  $m$  es la masa total que se introduce (en kg) y el par de Torsión ( $M$ ) que varía con el tiempo ( $t$ ) hasta el tiempo seleccionado ( $t_{min}$ ).

### *Caracterización de masa*

#### *- Ensayos reológicos*

Un equipo de deformación controlada RSA3 (TA instruments, EEUU) se utilizó para medir las propiedades viscoelásticas de las masas y obtener los módulos elástico ( $E'$ ) y viscoso ( $E''$ ), así como la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ). Los sistemas sensores utilizados fueron de tipo compresión, con dos platos cilíndricos con un diámetro de 15 mm y una distancia entre placas (gap) de 2,5 mm. Barridos de frecuencia (0,02-20 Hz) fueron realizados, dentro del intervalo viscoelástico lineal a temperatura ambiente.

### - *Capacidad de absorción de agua (wic)*

La capacidad de absorción de agua (wic, siglas en inglés de water imbibing capacity) de la mezcla de proteína de guisante con glicerina fue determinado usando una modificación del sistema Baumann (Torgensen y col., 1977). Este dispositivo lo forma un embudo conectado a un tubo horizontal graduado. Se usó dos gramos de muestra en forma de polvo sobre un papel de filtro mojado unido a un filtro de vidrio, el cual estaba colocado encima del tubo horizontal lleno de agua. El método fue llevado a cabo a temperatura ambiente (20°C). La absorción de agua por parte de la muestra en equilibrio se podía medir en el tubo graduado y se expresó en milímetros de agua. Las mediciones se realizaron por duplicado.

### *Caracterización de bioplásticos*

#### - *Análisis mecánico dinámico (DMA)*

La caracterización reológica de los bioplásticos fue llevada a cabo con el RSA3 (TA instruments, EEUU). En este caso se empleó la geometría “*three point bending*”. Estos ensayos siguen la norma ASTM D5023 (ASTM, 2017) llevándose a cabo por triplicado empleando probetas de bioplásticos con dimensiones de 60×10×1 mm. Los barridos de frecuencia fueron realizados, dentro del intervalo viscoelástico lineal, con un intervalo de frecuencias que va desde 0,02 a 20 Hz y a temperatura ambiente.

#### - *Ensayo de tracción*

Para los ensayos de tracción hasta la ruptura se usó el equipo Insight 10kN (MTS, EEUU) se usó, de acuerdo a la norma ISO 527-2:1999 (ISO 527-2, 2012). Se analizaron al menos 4 especímenes por sistema. La velocidad extensional fue de 10 mm/min a temperatura ambiente. Se obtuvieron valores de deformación en la rotura ( $\varepsilon_{máx}$ ), el módulo de Young ( $E$ ) y el esfuerzo máximo ( $\sigma_{máx}$ ).

#### - *Absorción de agua*

La capacidad de absorción de agua de los bioplásticos se midió de acuerdo con la norma ASTM D570, 2001 (ASTM, 2005) método estandarizado para la determinación de absorción de agua en plásticos. Para tal fin se utilizaron probetas rectangulares de 60×10×1 mm. Éstas fueron sometidas a secado (acondicionamiento) en estufa a  $50 \pm 2^\circ\text{C}$  durante unas 2 horas y media para determinar su peso en seco, para a continuación ser introducidas en agua destilada. Su pesaje se realizó tras 2 y 24 horas de inmersión. Por último, se volvieron a someter a secado (re-acondicionamiento) y pesado para determinar la pérdida de material soluble, tras 21 horas en el horno. Todos los ensayos realizaron por triplicado a temperatura ambiente. La capacidad de absorción de agua y la pérdida de material soluble se determinaron mediante las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ Absorción Agua} = \frac{\text{Peso Húmedo} - \text{Peso Seco Inicial}}{\text{Peso Seco Inicial}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ Pérdida Soluble} = \frac{\text{Peso Seco Inicial} - \text{Peso Seco Final}}{\text{Peso Seco Inicial}} \cdot 100 \quad (3)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *Mezclas*

#### - *Mezclado*

La Figura 1 muestra la evolución del par de torsión y temperatura frente al tiempo para las distintas velocidades de mezclado a estudiar, 10, 30 y 50 rpm. Puede observarse como las subidas más pronunciadas se presentaron cuando la velocidad de mezclado fue mayor (30 y 50 rpm.), mientras que la disminución de revoluciones necesitó más tiempo para conseguir los mismos valores en el par de torsión (10 rpm.), hasta 3 horas para apreciar la mencionada subida sin llegar a reconocer el máximo. Los perfiles de temperatura mostraron el mismo comportamiento, de manera que superponiendo ambas gráficas, los incrementos de par de torsión y temperatura, son coincidentes. Esto indica que el tiempo y la velocidad de mezclado están altamente relacionados y son difíciles de separar.

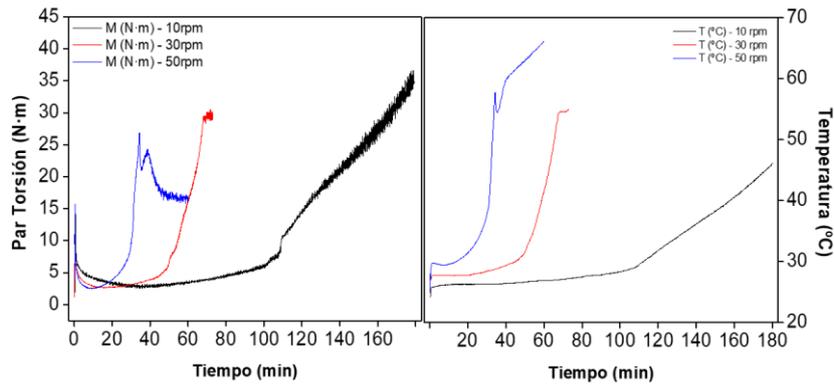


Figura 17: Evolución para los sistemas de 10, 30 y 50 rpm de (A) par de torsión en función del tiempo y (B) temperatura en función del tiempo.

A continuación, se calculó la Energía Mecánica Específica (SME) del proceso de mezclado, la cual se presenta en la Tabla 1. A mayores velocidades de mezclado se obtuvo mayor valor de SME. Para que el consumo energético no sea muy elevado se debería de evitar tiempos largos si fuesen necesario altas velocidades de mezclado.

Tabla 7: Valores de la energía mecánica específica en función de la velocidad de mezclado.

Velocidad de mezclado (rpm)	SME (kJ/kg)
10	53
30	368
50	3895

#### - Absorción de agua (wic)

En la Figura 2A se muestra la cinética de absorción de agua de las masas obtenidas. Como se puede observar, entre los sistemas de 10 y 30 rpm no existieron diferencias a tiempo iniciales, existiendo un pequeño descenso de la masa obtenida a 10 rpm tras 300 segundos. Para la obtenida a 50 rpm, esta cinética de absorción obtuvo valores inferiores alcanzando el mismo valor a los 450 segundos. En la Figura 2B aparecen los valores máximos de absorción para cada sistema, obteniéndose valores similares para los tres sistemas. Por lo tanto, la absorción de las masas no presentó diferencias si se varía la velocidad de mezclado.

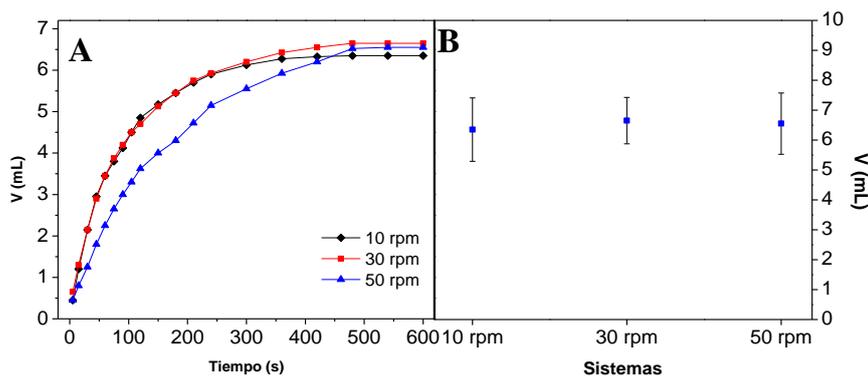


Figura 18: (A) Cinética de absorción de agua. (B) Valor máximo obtenido (mL).

#### - Propiedades reológicas

Los valores del módulo elástico ( $E'$ ) obtenidos a 1 Hz aparecen en la Figura 3. Como puede observarse, los valores más elevados de  $E'$  se obtuvieron a la mayor velocidad de mezclado (50 rpm). En los sistemas de 10 rpm 10 min y 30 rpm 10 min se obtuvieron valores similares entre sí, pero inferiores al de 50 rpm 10 min ( $2,5 \cdot 10^8$ ,  $6,0 \cdot 10^8$  y  $6,4 \cdot 10^8$  respectivamente). Por tanto, a mayores velocidades de mezclado se obtuvieron mayores valores de módulos elástico en las masas.

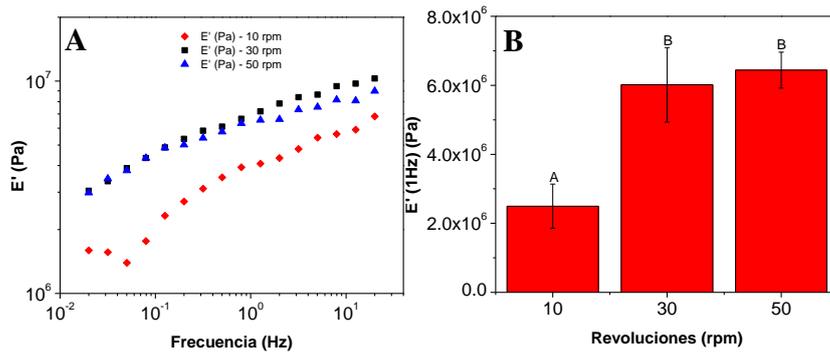


Figura 19: Estudio del módulo elástico: (A) Evolución del módulo elástico con la frecuencia y (B) Valor máximo a 1Hz.

## Bioplásticos

### - Propiedades reológicas

La Figura 4 muestra los valores del módulo elástico ( $E'$ ) a 1 Hz. En este caso, valores más elevados de  $E'$  se obtuvieron a la mayor velocidad de mezclado (50 rpm). En los sistemas de 10 rpm 10 min y 30 rpm 10 min se obtuvieron valores similares entre sí, pero inferiores al de 50 rpm 10 min ( $3,4 \cdot 10^8$ ,  $3,0 \cdot 10^8$  y  $5,1 \cdot 10^8$  respectivamente). En este caso, para obtener unas mejores propiedades reológicas fue necesario una mayor velocidad de mezclado.

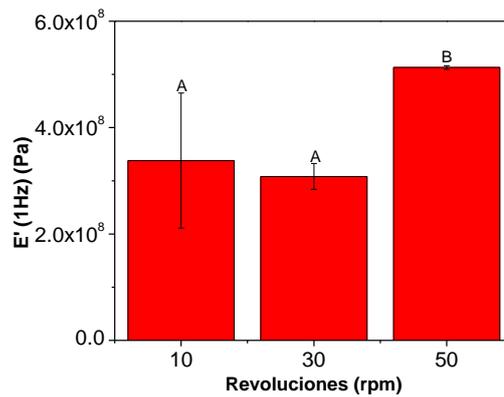
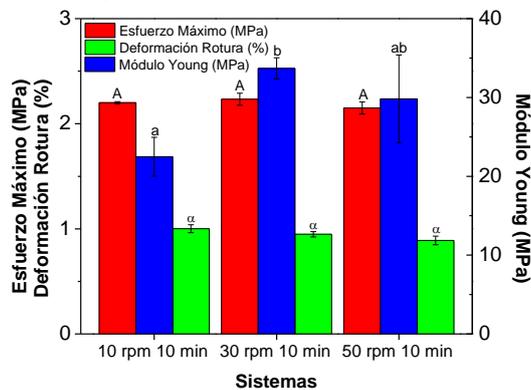


Figura 20: Ensayos dinámicos de flexión. Evolución del módulo de almacenamiento a 1 Hz con la velocidad de mezcla

### - Tracción

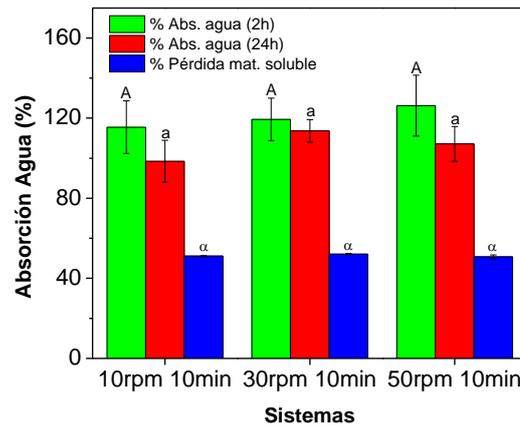
En la Figura 5 se presentan los resultados tras el ensayo de tracción. Los valores obtenidos para el esfuerzo máximo y para la deformación a la rotura fueron muy similares. En cambio, para el Módulo de Young destacó ligeramente el sistema a 30 rpm 10 min. Por tanto, no existieron diferencias significativas en las propiedades de tracción de las probetas desarrolladas.



**Figura 21:** Valores de Esfuerzo Máximo, deformación a la Rotura y Módulo de Young de los bioplásticos obtenidos a las diferentes velocidades de mezclado.

### - Absorción de agua

En la Figura 6 se representa los resultados con respecto a la absorción de agua (tras 2 y 24 h.), y la pérdida de material soluble de los bioplásticos obtenidos. A las 2h., las probetas absorbieron aproximadamente un 120% de agua, mientras que tras 24 horas disminuyó hasta 110%. Por último, la pérdida de material soluble también se mantuvo constante (51% aprox.). Por tanto, no existen diferencias significativas para la absorción de agua de los distintos sistemas, de forma que la velocidad de mezclado no influye sobre la absorción de agua como en la pérdida de material soluble.



**Figura 22:** Absorción de agua (tras 2 y 24 horas) y pérdida de material soluble de los bioplásticos para las diferentes velocidades de mezclado.

## CONCLUSIONES

- La velocidad de mezclado no influyó de manera significativa sobre la cinética de absorción de las masas, alcanzándose en todos los casos el estado estacionario a las 8 horas, con un valor máximo de absorción similar.
- El aumento de la velocidad de mezclado de 10 a 30 rpm resulta en un aumento proporcional de las propiedades viscoelásticas de las masas resultantes, aunque esas propiedades permanecen prácticamente invariables tras un mayor aumento de la velocidad de mezclado (50 rpm).
- La velocidad de mezclado no afecta ni a la absorción de agua ni a la pérdida de material soluble de los bioplásticos procesados a una temperatura de moldeo igual a 130°C.
- En cuanto a las propiedades mecánicas, tan sólo el módulo de Young se ve influido por la velocidad de mezclado en las condiciones de estudio, siendo mayor cuanto mayor sea ésta.
- El módulo de almacenamiento permanece constante a las menores velocidades de mezclado, aumentando cuando se procesa a 50 rpm.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero del proyecto recibido por parte del ministerio de economía, industria y competitividad (Ref: CTQ2015-71164P, MINECO/FEDER, UE), y a la Universidad de Sevilla por la beca predoctoral del V Plan Propio de Investigación (VPPI-US).

## BIBLIOGRAFÍA

- ASTM (American Society for Testing and Materials). (2017). "Standard Test Method for Measuring the Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (Three-Point Bending)".
- ASTM (American Society for Testing and Materials). (2005). "Standard Test Method for Plastic", Annual

Book of ASTM Standards Philadelphia. PA: American Society for Testing and Materials.

- Gómez-Martínez, D., Barneto, A.G., Martínez, I. and Partal, P. (2011). "Modelling of Pyrolysis and Combustion of Gluten–Glycerol-Based Bioplastics." *Bioresource Technology*. 102, (10). 6246–53.
- Felix, M., Perez-Puyana, V., A. Romero y Guerrero, A. (2017). "Production and Characterization of Bioplastics Obtained by Injection Moulding of Various Protein Systems." *Journal of Polymers and the Environment*. 25, (1). 91–100.
- González-Gutiérrez, J., Partal, P., García-Morales, M. y Gallegos, C. (2011). "Effect of Processing on the Viscoelastic, Tensile and Optical Properties of Albumen / Starch-Based Bioplastics." *Carbohydrate Polymers*. 84, (1). 308–15.
- Marie, He., Guilbert, A. y Ensa, M. (1999). "Rheological Properties of Gluten Plasticized with Glycerol: Dependence on Temperature, Glycerol Content and Mixing Conditions." *Rheol Acta*. 38, (4). 311–20.
- Irissin-Mangata, J., Bauduin, G., Boutevin, B. y Gontard, N. (2001). "New Plasticizers for Wheat Gluten." *European Polymer Journal*. 37, (8). 1533–1541.
- "ISO 527-2. (2012). *Plastics—Determination of Tensile Properties-Part 2: Test Conditions for Moulding and Extrusion Plastics*." 527–532.
- Jerez, A., Partal, P., Martínez, I., Gallegos, C. y Guerrero, A. (2005). "Rheology and Processing of Gluten Based Bioplastics." *Biochemical Engineering Journal*. 26, (2-3). 131–38.
- Jerez, A., Partal, P., Martínez, I., Gallegos, C. y Guerrero, A. (2007). "Protein-Based Bioplastics: Effect of Thermo-Mechanical Processing." *Rheol Acta*. 46, (5). 711–20.
- Matveev, Yu.I., Grinberg, V.Ya y Tolstoguzov, V.V. (2000). "The Plasticizing Effect of Water on Proteins, Polysaccharides and Their Mixtures. Glassy State of Biopolymers, Food and Seeds." *Food Hydrocolloids*. 14, (5). 425–37.
- Pearson, A.M. (1983). "Soy Proteins." *En Developments in Food Proteins*. Applied. Essex (England): Science Publishers LTD.
- Perez, V., Felix, M., Romero, A. y Guerrero, A. (2015). "Food and Bioproducts Processing Characterization of Pea Protein-Based Bioplastics Processed by Injection Moulding." *Food and Bioproducts Processing*. 97. 100–108.
- "Plastics Europe. (2008). *Safeguarding the Planet By, Reaching Out*." [www.plasticseurope.org](http://www.plasticseurope.org).
- "Plastics Europe, EUPC (the European Plastics Converters), EPRO (European Association of Plastics Recycling and Recovery Organisations) y EuPr (the European Plastics Recyclers). 2008. *The Compelling Facts about Plastics. An Analysis of Plastics Production*."
- Kurt, A., Rosentrater, y Otieno AW. (2006). "Considerations for Manufacturing Bio-Based Plastic Products." *Polymers of Polymers and the Environment*. 14, (4). 335–46.
- Torgersen, H., y Toledo, R. T. (1977). "Physical properties of protein preparations related to their functional characteristics in comminuted meat systems." *Journal of Food Science*. 42, (6). 1615–20.
- Tummala, P., Liu, W. Mohanty, A. y Misra, M. (2006). "Influence of Plasticizers on Thermal and Mechanical Properties and Morphology of Soy-Based Bioplastics." *Ind. Eng. Chem. Res*: 45, (22). 7491–96.