

Producción de materiales superabsorbentes basados en proteína de soja mediante optimización del procesado térmico

E. Álvarez-Castillo, A.J. Del Toro, J. M. Aguilar, A. Guerrero y C. Bengoechea*

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Sevilla, Escuela Politécnica Superior.
Calle Virgen de África, 7, 41011 Sevilla (Spain)

Formation of soy protein-based superabsorbent materials through optimization of a thermal processing

Producció de materials superabsorbents basats en proteïna de soja mitjançant l'optimització del processat tèrmic

RECEIVED: 25 MAY 2018; REVISED: 1 JULY 2018; ACCEPTED: 4 JULY 2018

SUMMARY

Superabsorbent materials are used in a wide range of products (e.g. personal care, controlled-release of nutrients in agriculture). The present study pretends the development of biodegradable materials from a natural source, a soy protein isolate, which eventually would help to diminish the environmental issues associated to the use of common synthetic materials. Moreover, the present work focuses on the modulation of the water uptake exclusively through the modification of the parameters of the thermal processes carried out during the development of those materials. Firstly, the protein isolate is blended with the plasticizer (glycerol) in a 1/1 ratio. Then, the homogeneous blend is injected using different mould temperatures and, subsequently, the bioplastics obtained are submitted to a dehydrothermal treatment (t_{deshid}) consisting on the storage of the samples at 50 °C for a certain time (t_{deshid}). When the mould temperature is 70 °C, superabsorbent materials are always obtained at t_{deshid} , shorter than 12 h. Conversely, viscoelastic properties increase as DHT treatment is longer, reducing the swelling that takes place during water absorption, and resulting more compact matrices. Thus, the present study proves how thermal processing modulation can solely determine the superabsorbent ability of soy protein-based biodegradable materials.

Keywords: Biodegradable; bioplastic; cross-linking; porosity; water uptake.

RESUMEN

Los materiales superabsorbentes son aplicables en campos tan diversos como productos de higiene personal o liberación controlada de nutrientes en agricultura. El presente estudio pretende el desarrollo de materiales biodegradables a partir de una materia prima natural, un aislado de proteína de soja, cuya aplicación supondría una disminución en el uso de materiales sintéticos, repercutiendo beneficiosamente en el medio ambiente; y la modulación de su capacidad de absorción de agua, que se modificará exclusivamente variando las condiciones de los procesos térmicos a los que son sometidas durante su obtención. En primer lugar, el aislado se mezcla con glicerina (plastificante) en una proporción 1/1, para después inyectar la masa homogénea utilizando diferentes temperaturas de moldeo (T_{mold}). Posteriormente, son sometidas a un tratamiento deshidrotérmico, o almacenamiento a 50°C, durante cierto periodo de tiempo (t_{deshid}). Cuando la T_{mold} utilizada es 70°C, se obtienen siempre materiales superabsorbentes, cuando el t_{deshid} seleccionado sea menos de 12h. Por otra parte, las propiedades viscoelásticas aumentan con la duración del tratamiento deshidrotérmico, provocando un menor hinchamiento durante la absorción de agua, resultando matrices menos porosas. Así, el presente estudio permite comprobar cómo modulando exclusivamente las condiciones de procesado pueden conseguirse capacidades superab-

*Corresponding author: cbengoechea@us.es

sorbentes para materiales biodegradables basados en soja.

Palabras clave: biodegradable; bioplástico; absorción de agua; entrecruzamiento; porosidad

RESUM

Els materials superabsorbents són aplicables en camps tan diversos com productes d'higiene personal o alliberament controlat de nutrients en agricultura. El present estudi pretén el desenvolupament de materials biodegradables a partir d'una matèria primera natural i un aïllat de proteïna de soja, la aplicació del qual suposaria una disminució en l'ús de materials sintètics, repercutint beneficiosament en el medi ambient; i la modulació de la seva capacitat d'absorbir d'aigua, que es modificarà exclusivament variant les condicions dels processos tèrmics als quals són sotmeses durant la seva obtenció. En primer lloc, el producte aïllat es barreja amb glicerina (plastificant) en una proporció 1/1, per després injectar la massa homogènia utilitzant diferents temperatures d'emmotllament (Tmold). Posteriorment, són sotmeses a un tractament hidrotermal, o emmagatzematge a 50°C, durant cert període de temps (t_{deshid}). Quan la Tmold utilitzada és de 70°C, s'obtenen sempre materials superabsorbents, sempre que el t_{deshid} seleccionat sigui inferior a 12h. D'altra banda, les propietats viscoelàstiques augmenten amb la durada del tractament DHT, provocant un inflament reduït durant l'absorció d'aigua, resultant matrius menys poroses. Així, el present estudi permet comprovar com modulant exclusivament les condicions de processament es poden aconseguir capacitats superabsorbents per materials biodegradables basats en soja.

Paraules clau: Biodegradable; bioplàstic; absorció d'aigua; entrecreuament; porositat.

INTRODUCCIÓN

Los materiales plásticos son utilizados en aplicaciones variadas tanto de la industria alimentaria, ingeniería, agricultura o medicina, debido a su gran versatilidad y relativo bajo coste¹. Esta versatilidad, unida a su eficacia probada a la hora de reemplazar materiales tan diferentes como la madera, los metales o el cristal, hace que en las últimas décadas la industria de los plásticos haya crecido drásticamente. Según un informe de la Comisión Europea, la producción de plásticos fue de 322 millones de toneladas en 2015², con una tendencia creciente del 1,5 %. Por otra parte, el consumo masivo de estos productos supone un serio problema para el medio ambiente, ya que sólo un 7 % de los plásticos producidos son correctamente reciclados, depositándose el resto en vertederos

o vertiéndose directamente a los océanos³, lo que altera negativamente los ecosistemas marinos⁴. En cuanto al futuro, se prevé un crecimiento de la población mundial hasta los 9 billones para 2050, lo que propiciará un crecimiento continuo del consumo y posterior desecho de materiales plásticos; la baja degradabilidad de estos, sumada al carácter no renovable de los recursos fósiles utilizados en su producción, evidencia la necesidad de una alternativa más respetuosa con el medio ambiente que los plásticos convencionales⁵. Una alternativa señalada por muchos autores son los bioplásticos, basados en fuentes naturales y/o biodegradables⁶⁻⁸.

La producción industrial de bioplásticos se estimó en 1,7 millones de toneladas al año en 2014, lo que resulta una cifra bastante modesta si es comparada con la de los plásticos tradicionales. No obstante, se prevé que la producción de bioplásticos siga aumentando hasta alcanzar las 6,2 millones de toneladas al año a finales de 2018⁹.

Una de las desventajas de la producción de bioplásticos es su alto precio, por lo que muchos autores, con objeto de abaratar ese coste, han considerado el uso de residuos o subproductos¹⁰ como materias primas: almidón¹¹, gluten^{12,13} proteína de soja^{14, 15} o de guisante¹⁶.

Una función que bien podrían desarrollar los bioplásticos es la de superabsorbentes, siempre que sean capaces de absorber y retener hasta 10 veces su peso en agua o fluidos biológicos¹⁷ sin perder su integridad física. La mayoría de los materiales superabsorbentes usados comercialmente tienen en su composición derivados acrílicos¹⁸, aunque también algunos trabajos los han obtenido a partir de residuos naturales o subproductos^{17,19,20}. Así, Fernández-Espada et al.¹⁹ y Cuadri et al.^{17,21} han utilizado un aislado proteico de soja, subproducto de la industria del aceite de soja, para obtener materiales con una absorción de agua de hasta un 3600%.

Las condiciones de procesado de los superabsorbentes son cruciales para definir sus propiedades finales, de manera que se alcancen propiedades mecánicas y de capacidad de absorción de agua óptimas para el desempeño de sus funciones. De esta forma, si durante el procesado se favorece la formación de interacciones entre las cadenas del polímero, se conformará una estructura más compacta y rígida, lo que impedirá su hinchamiento, reduciéndose su capacidad absorbente^{13,22}.

En el presente estudio, se ha utilizado un aislado de proteína de soja para obtener materiales biodegradables mediante moldeo por inyección, seguido de un procesado deshidrotérmico consistente en un almacenamiento a una temperatura moderada de 50°C. Se han estudiado los efectos que tienen tanto los parámetros de moldeo por inyección (tiempo y temperatura) como la duración del posterior proceso deshidrotérmico sobre las matrices bioplásticas. Estos parámetros alteran la estructura de las matrices al modificar el grado de entrecruzamiento y, por tanto, la capacidad de absorción de agua. Por ello, este manuscrito pretende la

optimización de esos parámetros que ayudarían a modelar el grado de hinchamiento y absorción de los materiales obtenidos.

EXPERIMENTAL

Materiales

El aislado proteico de soja (APS) utilizado en este estudio es de la compañía *Protein Technologies International* (Bélgica) y fue suministrado por PROANDA (España). La composición y características de este aislado proteico se indican en la Tabla 1. Como plastificante se utilizó glicerol puro (GL), de grado farmacéutico de la casa comercial Panreac Química, S.A. (España).

Tabla 1. Composición y propiedades del APS

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

Preparación de las muestras

Las masas a inyectar se prepararon siempre con una composición del 50% de APS (materia activa) y el 50% de glicerina (plastificante), proporción con la cual se obtiene una masa con las características adecuadas para la obtención de probetas del potencial superabsorbente a través del proceso de inyección¹⁹. Para su correcta homogenización se utilizó un mezclador de laboratorio HAAKE POLYLAB, de la casa comercial ThermoScientific (Alemania), aprovechando el movimiento contra-rotatorio de sus rotores tipo delta. Se mantuvo una velocidad de mezclado de 50 rpm durante unos 10 minutos, a una temperatura aproximada de 25°C.

La mezcla obtenida se procesó posteriormente en una inyectora neumática de pistón HAAKE Mini Jet II, de Thermo Scientific (Alemania). En ésta, primero se introdujo la masa homogénea resultante del mezclado en el cilindro de inyección acondicionado a una temperatura de 40°C. A continuación, se ejerció una presión de 500 bar durante 10 s para inyectar la masa hacia un molde a una determinada temperatura de molde, T_{molde} (70, 90, 120 °C). La muestra se mantuvo entonces en el molde durante cierto tiempo de compactación, t_{comp} (50, 140, 290, 440, 590 s), manteniendo una presión de compactación de 500 bar. Tras el proceso de inyección se obtuvieron probetas rectangulares, con dimensiones 1x10x60 mm, que se introdujeron en un horno a 50 °C para eliminar la humedad que éstas pudieran contener durante un cierto tiempo, t_{deshid} , comprendido entre 0 y 24 h. La temperatura de 50 °C para la etapa de almacenamiento posterior a la inyección, o tratamiento deshidrotérmico, se seleccionó en base a trabajos anteriores^{15,17}

Absorción de agua

Las probetas fueron introducidas, tras el almacenamiento a 50 °C, en agua destilada durante un periodo de 24 horas. Para el cálculo de la cantidad de agua absorbida se utiliza la ecuación 1:

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

Donde w_1 es el peso de la muestra tras el almacenamiento a 50 °C y w_2 es el peso de la muestra tras haberla sumergido en agua 24 h.

Caracterización mecánica

Las probetas hinchadas, debido a la absorción de agua, se congelaron a -40 °C durante 2 horas, para posteriormente ser sometidas a liofilización. Durante este proceso, el agua que retienen es sublimada 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-plato (8 mm). Se realizaron barridos de frecuencia (0,1-100 Hz) dentro del intervalo viscoelástico lineal con una deformación constante de 1%. Para la determinación de este intervalo, previamente fueron realizados barridos de deformación (0,1-10%) a una frecuencia constante de 1 Hz.

Porosimetría

Se realizaron ensayos de porosimetría a baja presión para conocer el tamaño de poro de las muestras. Esta técnica está basada en la aplicación de cierta presión para hacer penetrar mercurio en los poros del sólido poroso, habiéndose realizado con un porosímetro Poremaster-60 GT del fabricante Quantachrome Instruments (EE.UU.), capaz de medir poros desde 0,6 hasta las 1000 μm .

Microscopía

Para evaluar la microestructura de las muestras se utilizó un microscopio de barrido electrónico JEOL 6460LV (Estados Unidos), disponible en el Servicio de Microscopía de la Universidad de Sevilla (CITIUS). Se utilizó un detector secundario de electrones con un voltaje de aceleración de 20 kV. Para su observación, las muestras se recubrieron con vapores de osmio con el objetivo de fijar la estructura de las matrices, seguido de un *sputtering* con oro.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del tratamiento deshidrotérmico

Se inyectaron las masas compuestas de soja y plastificante utilizando un tiempo de compactación t_{comp} igual a 300 s y tres temperaturas de mol-

de diferentes (70, 90, 120 °C), siendo almacenados posteriormente a 50 °C durante periodos de tiempo (t_{deshid}) comprendidos entre 0 y 24 horas.

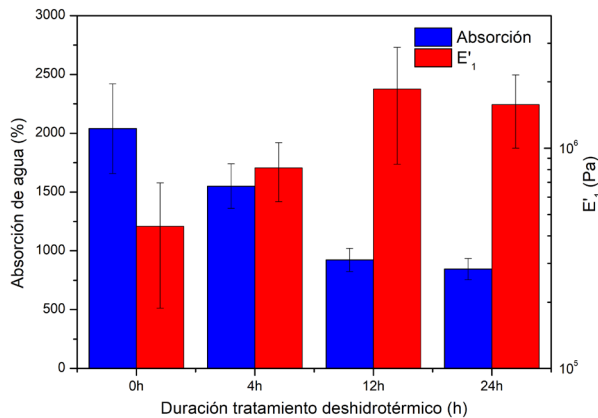


Figura 1. Evolución de la capacidad de absorción de agua y el módulo de almacenamiento a 1 Hz (E'_1) con la duración del tratamiento deshidrotérmico a 50 °C para un bioplástico de proteína de soja/glicerina 1/1 moldeado a 70 °C.

En la figura 1 se puede observar la evolución de la capacidad de absorción de agua y de los módulos de almacenamiento para una frecuencia de 1 Hz (E'_1) de las muestras inyectadas a 70°C. Puede observarse como se da un pronunciado descenso para la capacidad de absorción conforme la duración del tratamiento deshidrotérmico aumenta, alcanzando un valor aproximadamente constante a partir de las 12 h (en torno al 1000 %). Este descenso puede ser asociado a un reforzamiento de la estructura a lo largo del almacenamiento a 50 °C, debido a la formación de nuevas interacciones entre las cadenas proteínicas, provocando un aumento en la densidad de las mismas. Anteriormente distintos autores han utilizado distintas técnicas para conseguir estructuras más rígidas y con menor capacidad de hinchamiento y de absorción de agua²³. Puede observarse como parece que la muestra inyectada a esta temperatura, finaliza la formación de interacciones en torno a las 12 horas, lo que explicaría que no exista diferencia notoria entre los resultados de absorción de agua obtenidos en muestras introducidas en el horno durante 12 y 24 horas. Considerando que para que un material sea considerado como superabsorbente debe absorber al menos el 1000% de su peso en agua^{24,25}, sólo las probetas de APS/GL (1/1) inyectadas a 70°C y posteriormente sometidas a un periodo deshidrotérmico inferior a 12 horas alcanzan los niveles de absorción de agua requeridos para ser considerado como uno de estos materiales.

Cuando se utilizan temperaturas de molde superiores, ninguna probeta alcanzó las condiciones necesarias de absorción de agua para ser catalogada como material superabsorbente, con independencia de la duración del periodo deshidrotérmico al que fueron sometidos. A estas temperaturas

(90 y 120 °C), el almacenamiento a 50 °C parece no provocar ningún cambio notable en absorción, manteniéndose constante en torno a 800 y 225%, respectivamente. Esto podría estar relacionado con el hecho de que los procesos de agregación y reacciones de entrecruzamiento favorecidos a las condiciones a que son sometidas las muestras en el interior del molde provocan que casi la totalidad de la agregación y entrecruzamiento tuviera lugar en la etapa de molde y no durante el posterior almacenamiento a 50 °C. Los datos obtenidos tras 24 h de almacenamiento concuerdan con estudios anteriores¹⁹.

Todas las matrices obtenidas, tras ser introducidas en agua y liofilizadas, independientemente de las condiciones de procesado y acondicionamiento (inyección y duración del proceso deshidrotérmico) poseen un espectro viscoelástico en el que el módulo elástico (E') es siempre mayor al viscoso (E''), para el rango de frecuencias utilizado (0,1-100 Hz) como puede observarse en la figura 2. Resultado de esto es una tangente de pérdidas, $\tan \delta$, definida como el cociente = E''/E' , inferior a 1, lo que indicaría el carácter predominantemente elástico de las muestras ($E' > E''$). En la figura 2 es posible observar un aumento en E'_1 conforme aumenta la duración del tratamiento deshidrotérmico, este incremento puede visualizarse hasta las 12 horas donde al parecer los valores de E'_1 alcanzan un valor estacionario.

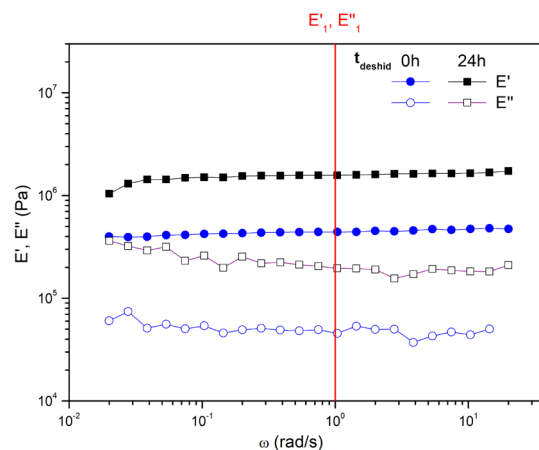


Figura 2. Espectros mecánicos de matrices porosas obtenidas a partir de bioplásticos de proteína de soja y glicerina moldeados por inyección a 70 °C; y sometidos o no a un proceso deshidrotérmico durante 24 h. Las matrices se obtienen tras inmersión en agua y posterior liofilización.

También habría que resaltar como parece haber una correspondencia entre los valores de absorción de agua y las propiedades viscoelásticas de las muestras, de modo que, cuanto mayor es el módulo de almacenamiento, menor es la cantidad de agua que las muestras pueden absorber y retener²⁶

Esto se podría explicar en base a una mayor estructuración de las probetas, favorecida a mayores temperaturas que podrían promover entrecruza-

miento y agregación, que finalmente resultan en una menor capacidad de hinchamiento.

Conforme se incrementa la temperatura en el moldeo (T_{molde}), se observa un aumento de E'_1 independientemente de la duración del tratamiento deshidrotérmico (tabla 2). Por otra parte, de manera análoga a lo que ocurriría con la capacidad de absorción de agua, las probetas procesadas a 90 o 120 °C no muestran una evolución significativa de E'_1 con t_{deshid} (Tabla 2), probablemente debido a que en el molde ya se ha alcanzado el mayor grado de entrecruzamiento que se podría alcanzar durante la etapa de almacenamiento a 50 °C.

Tabla 2. Modulo de almacenamiento a 1 Hz (E'_1) obtenido en modo de compresión, de matrices porosas obtenidas a partir de bioplásticos de proteína de soja y glicerina moldeados por inyección a 70, 90 o 120 °C; y sometidos o no a un proceso deshidrotérmico durante 24 h. Las matrices se obtienen tras inmersión en agua y posterior liofilización.

	t_{deshid} (h)	T_{molde} (°C)		
		70	90	120
E'_1 (MPa)	0 h	0,44 ± 0,25	1,26 ± 0,29	2,75 ± 0,80
	24 h	1,58 ± 0,53	1,57 ± 0,36	2,80 ± 0,14

Microscopía SEM

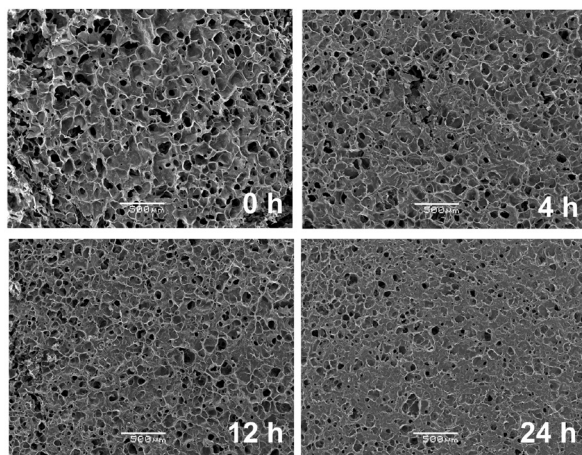


Figura 3. Microscopía de barrido electrónico SEM de matrices porosas obtenidas a partir de bioplásticos de proteína de soja y glicerina moldeados por inyección a 70 °C; y sometidos a un proceso deshidrotérmico durante 0, 4, 12 y 24 h. Las matrices se obtienen tras inmersión en agua y posterior liofilización.

En la figura 3 aparecen las micrografías obtenidas por microscopía SEM de las estructuras correspondientes a las probetas moldeadas a 70 °C tras la inmersión en agua y liofilización, con diferentes duraciones de la etapa deshidrotérmica.

En las imágenes SEM, se puede observar de forma evidente el progresivo descenso de porosidad superficial en función del duración del proceso

deshidrotérmico, fenómeno que es comparable al observado por otros autores^{24,27}. Además, hay una clara correspondencia entre la disminución del tamaño de los poros con el descenso en la capacidad de absorción de agua al aumentar la duración del procesado deshidrotérmico. A pesar de los buenos resultados obtenidos, no hay que olvidar que las condiciones en las que las muestras se han preparado para su observación (liofilización, recubrimiento con vapores de osmio) podrían alterar la estructura de las muestras.

Porosimetría

Durante el proceso de absorción de agua se produce el hinchamiento de la muestra que, sumado a la pérdida de glicerina provoca la creación de poros en la muestra posteriormente liofilizada. La pérdida del plastificante durante la inmersión en agua se ha constatado por medio de medidas de la pérdida de material soluble, puesto que ésta siempre ha sido igual o superior a la cantidad de glicerina introducida en la mezcla (50%). Sólo en aquellas probetas que se han obtenido en condiciones más suaves, se ha obtenido una pérdida de material soluble superior, lo que podría explicarse en base a pérdida de cierta cantidad de proteína, cuando no existe un alto grado de entrecruzamiento en la misma¹⁹) (Tabla 3).

Tabla 3. Pérdida de materia soluble (PMS) de bioplásticos de proteína de soja y glicerina moldeados por inyección a 70, 90 o 120 °C; y sometidos a un proceso deshidrotérmico durante 24 h.

	T_{molde} (°C)		
	70	90	120
PMS (%)	52,96 ± 0,27	52,16 ± 1,62	51,32 ± 1,55

La distribución y tamaño de estos poros se verá influenciada notablemente por el tratamiento y estructura de las muestras sometidas a absorción de agua.

En la Figura 4 pueden observarse los resultados obtenidos tras llevar a cabo ensayos de porosimetría de baja presión en las matrices liofilizadas. Una disminución en la porosidad total debida a la influencia de los tratamientos térmicos puede ser observada, independientemente del tratamiento utilizado (calentamiento en el molde o durante posterior almacenamiento). Cuando la duración del almacenamiento (t_{deshid}) fue incrementada desde las 0 horas hasta las 24 horas, se pudo visualizar un descenso en el volumen normalizado para todo el rango de diámetros ensayados, lo que permite concluir que para el mismo diámetro existe una menor cantidad de poro al incrementar la duración del tratamiento deshidrotérmico. Esta disminución de poros permite una menor inclusión del agua en la estructura, provocando un menor hinchamiento y por tanto, una menor absorción de agua.

De forma análoga se produce un menor hinchamiento de la muestra cuando es sometida a un mayor tiempo de moldeo, ya que durante éste las cadenas del polímero forman interacciones más fuertes, produciendo una estructura más resistente y menos deformable. Así, puede observarse cómo un aumento de t_{comp} resulta en una disminución del tamaño de poro, desencadenando en una estructura más compacta.

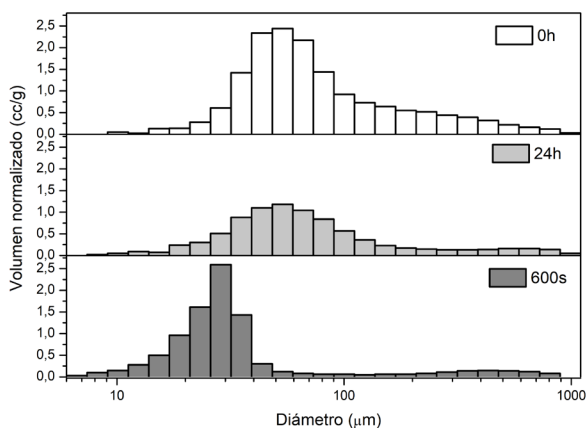


Figura 4. Histograma de volumen normalizado frente a tamaño de poro para matrices porosas obtenidas a partir de bioplásticos de proteína de soja y glicerina: arriba) moldeados durante 300 s y no sometido a un proceso deshidrotérmico; centro) moldeados durante 300 s y sometido a un proceso deshidrotérmico durante 24 h; abajo) moldeados durante 600 s y sometido a un proceso deshidrotérmico durante 24 h. Las matrices se obtienen tras inmersión en agua y posterior liofilización.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudia la influencia de diferentes parámetros de procesado de carácter térmico sobre las características mecánicas y de absorción de agua de los materiales biodegradables obtenidos a partir de proteína de soja. El tratamiento deshidrotérmico empleado, consistente en almacenamiento de las probetas a 50°C, sólo tiene una influencia significativa para las muestras moldeadas a 70 °C, durante las primeras 12 horas de tratamiento. Durante ese periodo, la absorción de agua desciende notablemente desde un 2040% hasta un 900% aproximadamente, manteniéndose en este valor para mayores tiempos de almacenamiento. Al mismo tiempo, y de manera inversa, el módulo elástico de las muestras sufre un aumento con el tiempo de almacenamiento, indicando como un reforzamiento de la estructura previene el hinchamiento de la misma, reduciendo la absorción de agua. Esta reducción de la capacidad de absorción de agua conforme el tratamiento térmico se hace más intenso resulta en una disminución de la porosidad total de la muestra. Cuando las muestras se moldean a temperaturas de moldeo mayores, la capacidad de absorción de agua disminuye, permaneciendo prácticamente constante a lo largo de todo

el almacenamiento deshidrotérmico. Esto puede deberse a que se alcanza un máximo en la densidad de entrecruzamiento para estas temperaturas.

Este trabajo evidencia la posibilidad de obtener materiales superabsorbentes biodegradables a partir de subproductos de la industria alimentaria mediante la optimización del procesado.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte de un Proyecto de investigación financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (Ref. CTQ2015-71164-P). Los autores agradecen el apoyo financiero recibido. Además, a los autores les gustaría agradecer al servicio de microscopía y de caracterización funcional del CITIUS (Universidad de Sevilla) por dar acceso y asistencia técnica a las técnicas de SEM y porosimetría.

BIBLIOGRAFÍA

1. Tokiwa Y, Calabia BP. Degradation of microbial polyesters. *Biotechnol Lett.* 2004;26(15):1181-1189.
2. European Commision. Green paper on a European strategy on plastic waste in the Environment. 2013:1-20.
3. Pathak S, Sneha C, Mathew BB. Bioplastics: Its Timeline Based Scenario & Challenges. *J Polym Biopolym Phys Chem.* 2014;2(4):84-90.
4. Varsha Y, Savitha R. Overview on Polyhydroxyalkanoates: A Promising Biopol. *J Microb Biochem Technol.* 2011;03(05):99-105.
5. Mekonnen T, Mussone P, Khalil H, Bressler D. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *J Mater Chem A.* 2013;1(43):13379.
6. Papong S, Malakul P, Trungkavashirakun R, et al. Comparative assessment of the environmental profile of PLA and PET drinking water bottles from a life cycle perspective. *J Clean Prod.* 2014;65:539-550.
7. Álvarez-Chávez CR, Edwards S, Moure-Eraso R, Geiser K. Sustainability of bio-based plastics: General comparative analysis and recommendations for improvement. *J Clean Prod.* 2012;23(1):47-56.
8. Saez-Orviz S, Laca A, Rendueles M, Díaz M. Approaches for casein film uses in food stuff packaging. *Afinidad.* 2017;75(577).
9. Mostafa NA, Farag AA, Abo-dief HM, Tayeb AM. Production of biodegradable plastic from agricultural wastes. *Arab J Chem.* 2014:4-11.
10. Piergiuseppe Morone, Valentina Elena Tartub PF. Assessing the potential of biowaste for bioplastics production through social network analysis. *J Clean Prod.* 2015;90:43-54.
11. IPrivas E, Leroux F, Navard P. Preparation and properties of blends composed of lignosul-

- fonated layered double hydroxide/pasticized starch thermoplastics. *Carbohydr Polym.* 2013;96(1):91-100.
12. Zárate-Ramírez LS, Romero A, Martínez I, Bengoechea C, Partal P, Guerrero A. Effect of aldehydes on thermomechanical properties of gluten-based bioplastics. *Food Bioprod Process.* 2014;92(1).
 13. IJerez A, Partal P, Martínez I, Gallegos C, Guerrero A. Rheology and processing of gluten based bioplastics. *Biochem Eng J.* 2005;26(2-3):131-138.
 14. Félix M, Romero A, Guerrero A. Development of albumen / soy biobased plastic materials processed by injection molding. *J Food Eng.* 2014;125:7-16.
 15. Fernández-Espada L, Bengoechea C, Cordobés F, Guerrero A. Protein/glycerol blends and injection-molded bioplastic matrices: Soybean versus egg albumen. *J Appl Polym Sci.* 2016;133(6).
 16. Perez V, Felix M, Romero A, Guerrero A. Characterization of pea protein-based bioplastics processed by injection moulding. *Food Bioprod Process.* 2016;97:100-108.
 17. Cuadri AA, Bengoechea C, Romero A, Guerrero A. A natural-based polymeric hydrogel based on functionalized soy protein. *Eur Polym J.* 2016;85.
 18. Ruiz-Hitzky E, Darder M, Fernandes FM, Wicklein B, Alcántara ACS, Aranda P. Fibrous clays based bionanocomposites. *Prog Polym Sci.* 2013;38(10-11):1392-1414.
 19. Fernández-Espada L, Bengoechea C, Cordobés F, Guerrero A. Thermomechanical properties and water uptake capacity of soy protein-based bioplastics processed by injection molding. *J Appl Polym Sci.* 2016;133(24):1-10.
 20. Khlestkin VK, Peltek SE, Kolchanov NA. Review of direct chemical and biochemical transformations of starch. *Carbohydr Polym.* 2018;181(September 2017):460-476.
 21. Cuadri AA, Romero A, Bengoechea C, Guerrero A. Natural superabsorbent plastic materials based on a functionalized soy protein. *Polym Test.* 2017;58.
 22. Bruyninckx K, Jansens KJA, Delcour JA, Smet M. The effect of cross-linking additives on the structure and properties of glassy wheat gluten material. *Ind Crops Prod.* 2016;81:38-48.
 23. Zheng P, Lin Q, Li F, Ou Y, Chen N. Development and characterization of a defatted soy flour-based bio-adhesive crosslinked by 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid. *Int J Adhes Adhes.* 2017;78:148-154.
 24. Chen S, Zhou B, Ma M, Wu B, Shi Y, Wang X. Multiporous microstructure for enhancing the water absorption and swelling rate in poly(sodium acrylic acid) superabsorbent hydrogels based on a novel physical and chemical composite foaming system. *J Appl Polym Sci.* 2016;133(46):1-6.
 25. Shi W, Dumont M-J, Ly EB. Synthesis and properties of canola protein-based superabsorbent hydrogels. *Eur Polym J.* 2014;54:172-180.
 26. Gómez-Heincke D, Martínez I, Stading M, Gallegos C, Partal P. Improvement of mechanical and water absorption properties of plant protein based bioplastics. *Food Hydrocoll.* 2017;73:21-29.
 27. Meng Y, Ye L. Synthesis and swelling property of the starch-based macroporous superabsorbent. *J Appl Polym Sci.* 2017;134(21).