



Universidad de Sevilla.
Escuela Politécnica Superior de Sevilla.
Departamento de Ingeniería Química Industrial.

Caracterización y uso de agro-residuos para el desarrollo de bioplásticos

Trabajo Fin de grado en Ingeniería Química Industrial.

Autor: Ignacio López Uribe

Tutores: Dr. Alberto Romero García

Mercedes Jiménez Rosado

Dr. Antonio Guerrero Conejo

Junio 2020

Índice

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 2. ANTECEDENTES..... | 5 |
| 2.1. Agro-residuos..... | 5 |
| 2.2. Bagazo..... | 6 |
| 2.2.1. Origen y definición..... | 6 |
| 2.2.2. Características..... | 7 |
| 2.2.3. Bagazo de cerveza..... | 8 |
| 2.3. Bioplásticos..... | 10 |
| 2.3.1. Definición..... | 10 |
| 2.3.2. Clasificación..... | 11 |
| 2.3.3. Componentes..... | 12 |
| 2.3.4. Procesado..... | 16 |
| 2.3.5. Propiedades..... | 23 |
| 2.3.6. Aplicaciones de bioplásticos..... | 27 |
| 3. OBJETIVOS..... | 30 |
| 4. EXPERIMENTAL..... | 31 |
| 4.1. Materiales empleados..... | 31 |
| 4.1.1. Bagazo de cerveza..... | 31 |
| 4.1.2. Glicerina..... | 31 |
| 4.2. Caracterización del bagazo de cerveza..... | 31 |
| 4.2.1. Humedad..... | 31 |
| 4.2.2. Cenizas..... | 32 |
| 4.2.3. Lípidos..... | 32 |
| 4.2.4. Proteínas..... | 33 |
| 4.2.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)..... | 36 |
| 4.2.6. Análisis termogravimétrico (TGA)..... | 37 |
| 4.3. Procesado de bioplásticos..... | 37 |
| 4.3.1. Preparación de la harina..... | 38 |
| 4.3.2. Mezclado..... | 39 |
| 4.3.3. Moldeo por inyección..... | 40 |

| | | |
|--------|--|----|
| 4.4. | Caracterización de la masa: Rampa de temperatura | 42 |
| 4.5. | Caracterización del bioplástico..... | 42 |
| 4.5.1. | Ensayos a tracción | 43 |
| 4.5.2. | Ensayos a flexión..... | 44 |
| 4.5.3. | Absorción de agua..... | 45 |
| 4.6. | Análisis estadístico..... | 46 |
| 5. | RESULTADOS Y DISCUSIONES..... | 47 |
| 5.1. | Caracterización del bagazo de cerveza | 47 |
| 5.1.1. | Solubilidad | 48 |
| 5.1.2. | Calorimetría diferencial de barrido (DSC)..... | 49 |
| 5.1.3. | Análisis termogravimétrico (TGA) | 50 |
| 5.2. | Procesado de bioplásticos | 51 |
| 5.2.1. | Mezclado | 51 |
| 5.2.2. | Caracterización de la masa: Rampa de temperatura..... | 52 |
| 5.2.3. | Inyección..... | 54 |
| 5.3. | Caracterización del bioplástico..... | 55 |
| 5.3.1. | Ensayos a tracción | 55 |
| 5.3.2. | Ensayos a flexión..... | 58 |
| 5.3.3. | Capacidad de absorción de agua | 60 |
| 6. | CONCLUSIONES | 62 |
| 7. | BIBLIOGRAFÍA | 63 |

1. INTRODUCCIÓN

Desde principios del siglo XX, el empleo de plásticos y sus derivados ha experimentado un crecimiento exponencial. Hoy en día, desde la carcasa de un teléfono móvil hasta los asientos de un avión, se pueden encontrar plásticos en una innumerable lista de objetos cotidianos, y no tan cotidianos, muchos de los cuales tan solo tienen un uso, por un tiempo muy inferior a su tiempo de vida media, tras el cual son desechados (García, 2009). Tardíamente la sociedad se concienció del grave problema que supone un uso descontrolado de los plásticos, pues a diferencia del papel, la madera o algunos otros materiales, la mayoría de los plásticos convencionales tardan cientos o hasta miles de años en degradarse en condiciones naturales, y son muchas las ocasiones en las que acaban abandonados en el medio ambiente. Esto sumado a la no concienciación de la sociedad actual y a la mala gestión de muchas industrias ha provocado que en torno a 150 millones de toneladas de plásticos se encuentren dispersos en mares y océanos, los cuales perdurarán siglos hasta su degradación (Parlamento Europeo, 2018). Además, su reciclaje se complica por la desmesurada cantidad de plásticos que se producen diariamente. Por otro lado, la mayoría de los plásticos proceden de una fuente no renovable, como es el petróleo, el cual se va agotando peligrosamente cada vez más la obtención de plásticos. Por todo ello es conveniente la búsqueda de alternativas a los plásticos convencionales, que procedan de fuentes renovables y que tengan un tiempo de vida media más acorde a su uso.

Otros de los grandes problemas actuales en la industria es la generación de residuos. En cualquier tipo de industria se generan residuos en mayor o menor medida los cuales, por lo general, acaban siendo desechados. Nada más que en España se generaron 132 millones de toneladas de residuos en 2017 (INE, 2019). Normalmente estos residuos acaban en centros de reciclado o en incineradoras y en muy pocas ocasiones son revalorizados como subproductos. Esto supone un desperdicio de productos que por falta de innovación e investigación restan un posible valor añadido a la empresa, y además se suman a la problemática de contaminación mundial. Entre esos residuos caben destacar los de la industria agroalimentaria, la cual está

bastante avanzada en este aspecto. A día de hoy ya son muchas las empresas que tratan de aprovechar dichos residuos generando subproductos de segunda categoría, como por ejemplo puré de patatas a partir de patatas no comercializables por su aspecto o por ciertos defectos así como el cada vez más extendido empleo de dichos residuos como alimentación animal directamente. El bagazo, constituido por las partes sólidas de productos vegetales prensados para la obtención de mosto o jugos, son parte importante de estos residuos, siendo su uso tras su salida de la industria principalmente para alimentación animal por su alto contenido en fibras. El bagazo de cerveza, por ejemplo, alcanzó cifras de producción de 600.000 toneladas en 2017, del cual, parte se empleó para la generación de biogás (10 millones de m³ en 2017) en lugar de como alimento animal (Esteban-Torrente, 2019). Gracias a nuevas investigaciones y técnicas desarrolladas, se están encontrando métodos para generar bioplásticos a partir de dichos residuos, solucionando así dos grandes problemáticas: la contaminación por plásticos y la no revalorización de residuos, proporcionándoles así un alto valor añadido a los mismos. Así, con una buena gestión, se puede lograr una economía circular en la que a partir de los desechos agrícolas se generen bioplásticos degradables que tras su uso pueden ser compostados para convertirse en una fuente de nutrientes (compost) para el mismo sector agrícola, cerrando así el ciclo si la generación de residuos.

El concepto de bioplástico puede entenderse desde dos aspectos diferentes, por un lado, haciendo referencia a su origen, siendo este natural, fundamentalmente a partir de proteínas y polisacáridos, y por otro lado haciendo referencia a su biodegradabilidad, que les confiere la capacidad de ser degradados en condiciones naturales o de compostaje en periodos cortos de tiempo (Pilla, 2011). De esta forma, se pueden encontrar bioplásticos procedentes de origen no natural pero biodegradables o, todo lo contrario, bioplásticos procedentes de origen natural pero no biodegradables. Además, hay bioplásticos que cumplen ambos requisitos, siendo así procedentes de materias naturales y siendo biodegradables. Estos últimos son los más interesantes porque abarcan las dos características deseadas para sustituir los plásticos convencionales. Ejemplos que se están usando hoy en día de este

tipo de bioplásticos son el PLA, PGA o los bioplásticos realizados a partir de fécula de patata, los cuales se están usando en aplicaciones como embalaje o higiene. No obstante, son muchos los estudios que están probando otras materias primas más asequibles y baratas para estos fines, mejorando la competencia con los plásticos convencionales (Neila, 2016). Existen diferentes materia primas para la generación de bioplásticos: Biomasa incluyendo hidrolizados enzimáticos (polisacáridos o proteínas), compuestos sintetizados por microorganismos, bioderivados de monómeros o a partir de monómeros sintéticos derivados del petróleo, entre otros (Ashter, 2016). Es común la adición de aditivos para modificar las propiedades de los bioplásticos, pues en la mayoría de las ocasiones, sin ellos, los bioplásticos obtenidos tendrían malas propiedades y su empleo estaría muy limitado. Entre ellos caben destacar los plastificantes, colorantes, antioxidantes, lubricantes, agentes nucleantes, estabilizadores de calor y viscosidad, etc. los cuales se emplean dependiendo de las propiedades que se quieran conseguir (Ashter, 2016). En función del tipo de bioplástico que se desee generar y de las propiedades que se deseen obtener en él, además de tener en cuenta los aditivos, se emplea uno u otro tipo de procesado. Inicialmente los bioplásticos se fabricaron por el método de secado por casting para el desarrollo de películas (films). Sin embargo, hoy en día, entre los métodos de procesado más comunes se encuentran la inyección, la extrusión y el termoconformado, aunque existen muchos otros como el molde por soplado, el moldeo rotacional o el moldeo por compresión. Mientras que en el termoconformado se aplica temperatura y presión a la materia de forma estática en el interior de un molde, los dos primeros (inyección y extrusión) son métodos parecidos en los que el material se hace fluir en estado viscoso a través de una boquilla mientras se le aplica presión. (Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis, 2012). El uso de estos métodos facilita la incorporación de estos bioplásticos al mercado, ya que son los usados para la fabricación de plásticos, no necesitando hacer grandes modificaciones en las industrias para la fabricación de bioplásticos.

En este contexto, el objetivo de este estudio fue valorizar un subproducto de la industria cervecera, como es el bagazo de cerveza, como materia prima para la elaboración de bioplásticos, con la finalidad de aumentar su valor añadido.

Para ello, en primer lugar, se realizó una caracterización de la materia prima, determinando así sus propiedades fisicoquímicas. Después, se mezcló junto a un plastificante (glicerina), evaluando las características de la masa para optimizar las condiciones de procesado. Posteriormente, se procesaron mediante moldeo por inyección a diferentes temperaturas de procesado. Los bioplásticos finales se evaluaron tanto una caracterización mecánica mediante ensayos reológicos, como una caracterización funcional mediante el estudio de su capacidad de absorción de agua. De los resultados obtenidos, se determinó la posibilidad de desarrollar matrices bioplásticas, que, si bien en un principio presentaron propiedades poco aptas para su uso como bioplástico en la industria, dejaron abiertas posibilidades a la mejora de dicha propiedades mediante posibles modificaciones en su extracción, en las condiciones de procesado o mediante el empleo de aditivos como reforzantes.

2. ANTECEDENTES

2.1. Agro-residuos

Al igual que el resto de las industrias, la industria agraria y agroalimentaria generan un gran volumen de residuos. Aunque cabe pensar que dichos residuos pueden ser menos contaminantes que los de otras industrias, como la química o la metalúrgica, lo cierto es que la gestión de dichos residuos es fundamental, pues pueden suponer graves problemas en su liberación al medio ambiente. Por ejemplo, la quema de materia vegetal genera grandes cantidades de gases contaminantes (como el CO₂) que acaban en la atmósfera, o el vertido de residuos vegetales en el campo puede ser fuente de plagas y enfermedades. A esto se le suma la contaminación odorífera generada por la descomposición de materia orgánica (MAAM, 2012).

Se entiende por agro-residuo aquel material proveniente de la industria agrícola o agroalimentaria, que se genera como residuo del consumo o producción de un producto primario y que es susceptible de ser empleado para generar otro producto con mayor valor añadido. Algunos agro-residuos comunes son las cáscaras de frutas, paja de arroz, cebada o centeno, mostos o bagazos de diferentes industrias, entre otros. Al ser su origen tan variado, su composición puede ser muy diversa y esto marcará las posibilidades para la valorización de este (Saval, 2012).

En Andalucía la industria agraria, junto con el turismo, supone una de las principales industrias y fuente económica. Desde Huelva hasta Almería se encuentran innumerables áreas destinadas a este sector, por lo que la generación de residuos agrícolas afecta a toda la comunidad. Las principales fuentes de residuos son la industria de la aceituna, del cereal, de frutas y de vino. No obstante, Andalucía se considera una de las comunidades autónomas más punteras en el área de tratamiento de residuos agrícolas, pues tanto empresas privadas como públicas han puesto un gran énfasis en él (MAAM, 2012).

A estos residuos se le suman los de la industria agroalimentaria, pues en muchas ocasiones parte del producto vegetal se extrae de la cadena productiva por ser inservible como alimento (cáscaras o ciertas partes de los vegetales) o

por poseer irregularidades o imperfecciones estéticas que impiden su venta en dichas condiciones. El principal uso de estos residuos es su aprovechamiento para la generación de sustratos y compost, generación de subproductos, como pastas, pures o similares en los que no importa la apariencia de la materia prima, en caso de residuos aptos para el consumo humano (Barragán, Téllez y Laguna, 2008) y uso en la alimentación animal, en caso de no ser apto para el consumo humanos (Vargas-Corredor y Pérez-Pérez, 2018). No obstante, generalmente este aprovechamiento no genera un gran valor añadido. Por este motivo, en la actualidad se investigan nuevas formas de revalorización de dichos residuos, como la extracción de compuestos de alto valor añadido (como polifenoles, proteínas o celulosa), generación de biodiesel o generación de bioplásticos a partir de biomasa (Area y Park, 2017).

2.2. Bagazo

2.2.1. Origen y definición

Según la Real Academia Española (RAE) se entiende por bagazo: “Residuo fibroso resultante de la trituración, presión o maceración de frutos, semillas, tallos, etc., para extraerles su jugo, especialmente el de la vid o la caña de azúcar”. Atendiendo a esta definición cabe esperar que los posibles orígenes del bagazo sean muy variados, y por lo tanto también sus propiedades.

En la Figura 1 se observan diferentes tipos de bagazo. El bagazo de la uva (A), por ejemplo, es un subproducto de la fabricación de vino y derivados, y está compuesto principalmente por tallos, piel, pulpa y racimos (Cordeiro, Álvarez-Casas, Lores y Domínguez, 2013). El bagazo de caña (B), subproducto de la obtención de azúcar, se compone esencialmente de fibras (Pernalet, Piña, Suárez, Ferrer y Aiello, 2008) y el bagazo de cebada (C), subproducto de la industria cervecera, se compone del germen, albumen, cascarilla, pericarpio, epicarpio y testa del grano de cebada (Casp, 2014). Además de estos existen muchos otros bagazos de diversos orígenes. Es por esta diversidad de composición por lo que las alternativas de uso de los mismos son tan amplias.



Figura 1. A: Bagazo de uva, B: bagazo de caña y C: bagazo de cebada.

Fuentes: A: (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mthomebrew_pomace.JPG)

B: (<https://www.residuosprofesional.com/bagazo-cana-azucar-papel-reciclado/>)

C: (<https://www.contextoganadero.com/ganaderia-sostenible/bagazo-de-cebada-una-alternativa-para-alimentar-al-ganado>)

Como agro-residuo que es, el bagazo ha sido empleado generalmente para compostaje o para alimentación de ganado. Sin embargo, ciertos tipos de bagazo son desaconsejables para este propósito por su compleja estructura, la cual los hace indigesto y requieren de tratamientos físico-químicos para poder ser empleados con este fin (Martín, 2009). No ha sido hasta hace poco con los avances tecnológicos, que se descubrió el potencial del bagazo para la obtención de compuestos de alto valor añadido como compuestos fenólicos, celulosa o lignina (Chaves, Terranova y Chaparro, 2017). Ante esto, cada vez son más los estudios realizados para la revalorización del bagazo y la obtención de dichos compuestos, ya que generan un mayor beneficio a la industria.

2.2.2. Características

La Tabla 1 muestra la composición de varios tipos de bagazo. En general, se puede observar que todos muestran altos contenidos en fibra, celulosa y lignina, lo cual se debe a su procedencia vegetal. No obstante, en la mayoría de los bagazos también se pueden encontrar proteínas, lípidos y carbohidratos (Vega, Brizuela, Togo y Rodríguez, 2019).

Tabla 1. Composición química en peso de varios bagazos procedentes de diferentes fuentes

| Bagazo | Humedad (%) | Proteínas (%) | Grasas (%) | Fibras (%) | Cenizas (%) |
|--------------------|--------------------|----------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Caña de azúcar | 44,60 | 1,14 | 0,52 | 27,85 | 2,95 |
| Maguey aguamielero | 7,63 | 4,74 | 5,57 | 27,82 | 9,71 |
| Piña | 58,66 | 8,86 | 1,63 | 27,82 | 3,92 |
| Destilería de uva | 18,45 | 36,48 | 1,39 | 33,87 | 8,71 |
| Uva | 65,39 | 2,63 | 5,32 | 9,05 | 3,10 |

Fuente: Adaptado de Vega y col., 2019, página 179.

En función de su origen, cada tipo de bagazo será rico en unos u otros compuestos. Por ejemplo, en el bagazo de uva se puede encontrar un alto contenido en compuestos fenólicos, los cuales tienen propiedades antioxidantes y otras características muy beneficiosas para el cuerpo humano, pudiendo prevenir problemas del corazón y cáncer (Baydar, Özkan y Sağdıç, 2004). El bagazo de caña representa un buen ejemplo de la definición dada de bagazo por su alto contenido en fibras, celulosa, hemicelulosa y lignina (Domínguez–Domínguez, Álvarez-Castillo, Granados-Baeza y Hernández-Campos, 2012). En el orujo de la industria oleícola se puede encontrar un alto contenido en pectinas, empleadas como estabilizantes y gelatinizante en otras industrias, y grasas (Valiente, Arrigoni, Corrales, Esteban y Amado, 1995). Además, en la mayoría de los casos, se observa un alto contenido en agua, lo que obliga a un pretratamiento de secado para su estabilización previa conservación o transporte.

2.2.3. Bagazo de cerveza

La cerveza es a nivel mundial una de las bebidas más consumidas tanto en la hostelería como en el hogar. Según un informe de *Cerveceros de España* junto al *Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA)*, en 2018, en España, el consumo total de cerveza superó los 40 millones de hectolitros, dato que permite imaginar el tamaño de producción de cerveza anual y por lo tanto

la generación de residuos que conlleva (Cerveceros de España y MAPA., 2018).

El bagazo de cerveza (Figura 2) es el residuo que se obtiene en el proceso de elaboración de cerveza, al separar mediante prensado el mosto tras la sacarificación de la cebada. Está compuesto por cáscara del grano de cebada principalmente y en menor proporción por fracciones de pericarpio y fragmentos de endospermo (Mussatto, Dragone y Roberto, 2006), con un contenido entorno al 23% en composición en proteínas, como se observa en la Tabla 2. Además, en el bagazo se puede encontrar celulosa, hemicelulosa, lignina, cenizas, polifenoles y un alto contenido en agua, entorno al 75% en materia húmeda. (Aliyu y Bala, 2011).

Tabla 2. Contenido seco aproximado (en peso) del bagazo de cerveza.

| Componente | Contenido (%) |
|-------------------|----------------------|
| Proteínas | 23 |
| Celulosa | 20 |
| Hemicelulosa | 27 |
| Lignina | 24 |
| Cenizas | 3 |
| Polifenoles | 3 |

Fuente: Adaptado de Aliyu y Bala, 2011.

En la actualidad el uso principal del bagazo de cerveza es alimentación animal, al igual que otros bagazos, como se ha visto anteriormente (Ferrari, Villagra, Claps y Tittone, 2017). Por sus características nutritivas (alto contenido en fibras) cabe pensar que, a falta de otro uso, la alimentación animal sea una buena forma de aprovechamiento. Sin embargo, tras muchos estudios por diferentes entidades y gracias a las nuevas tecnologías, se ha determinado que con ciertos tratamientos el bagazo de cerveza puede pasar de ser mero alimento animal a ser una fuente de extracción de compuestos de alto valor añadido como los polifenoles o antioxidantes, revalorizando y aumentando su valor.

A día de hoy, la utilización de dichos procesos de extracción no ha sido del todo optimizada o supone un gasto económico poco rentable, de ahí la importancia de seguir indagando en dicho campo y la búsqueda de nuevas soluciones.



Figura 2. Bagazo de cerveza.

Fuente: Revista Técnica de Medioambiente. (<https://www.retema.es/noticia/damm-transforma-el-100-del-bagazo-de-la-fabricacion-de-cerveza-en-alimento-para-ganad-pqHfP>)

2.3. Bioplásticos

2.3.1. Definición

Los bioplásticos surgen como una solución necesaria al problema de los plásticos convencionales, es decir, su degradabilidad, y a la escasez de materias primas no renovables, como las de origen fósil. Por lo general un plástico convencional puede tardar hasta mil años en degradarse en la naturaleza, pues por su estructura y composición no son atacados por microorganismos, llevando esto a un grave problema acumulativo. Con la aparición de los bioplásticos los años necesarios para la degradación completa del material desciende hasta incluso a unos pocos meses para ciertos bioplásticos (Ashter, 2016).

Se entiende por bioplástico a un conjunto de cadenas poliméricas, derivadas de productos vegetales, que al mezclarse con un plastificante y ser sometido a un determinado procesado, (por lo general calor más presión), adquiere propiedades similares a las de un plástico (De Almeida, Ruíz, López y Pettinari, 2004).

2.3.2. Clasificación

Los bioplásticos pueden clasificarse en tres grupos en función de su origen y características. A grandes rasgos se puede diferenciar entre bioplásticos procedentes de biomasa, como aceites, semillas o restos vegetales, y bioplásticos degradables en condiciones naturales o compostables. Los diversos bioplásticos existentes pueden tener alguna de las dos características indicadas o ambas (Ashter, 2016).

En la Figura 3, se puede distinguir entre tres tipos de bioplásticos según su origen y degradabilidad, además, se observan los plásticos convencionales en uno de los cuadrantes, indicando que su origen es fósil y no son biodegradables:

- De base biológica (*bio-based*) y no biodegradables: el término *bio-based* hace referencia al origen del bioplástico, e indica que procede de biomasa, es decir, materiales no fosilizados y biodegradables. Aun siendo su procedencia biodegradable, por las características que adquiere durante su procesado, el bioplástico final no es biodegradable, ya que no existen microorganismos que puedan digerirlo. (Ejemplos: tereftalato de polietileno (PET), poliamida (PA) y tereftalato de politrimetileno (PTT)) (Kabasci, 2014).
- Origen fósil y biodegradable: son bioplásticos que, al igual que los plásticos convencionales, provienen de materiales fósiles como el petróleo, sin embargo, pueden ser degradados en la naturaleza por microorganismos debido a su estructura molecular. Al ser degradados general metano, dióxido de carbono y agua (Ejemplos: tereftalato de polibutileno adipato (PBAT) y policaprolactona (PCL)) (Kabasci, 2014).
- De base biológica y biodegradables: son los de mayor interés, pues tienen un origen natural, como maíz, caña de azúcar o celulosa, y pueden ser degradados por microorganismos en la naturaleza (Ejemplos: Ácido poliláctico (PLA), polihidroxialcanoatos (PHA), succinato de polibutileno (PBS) o mezclas de almidones) (Kabasci, 2014).

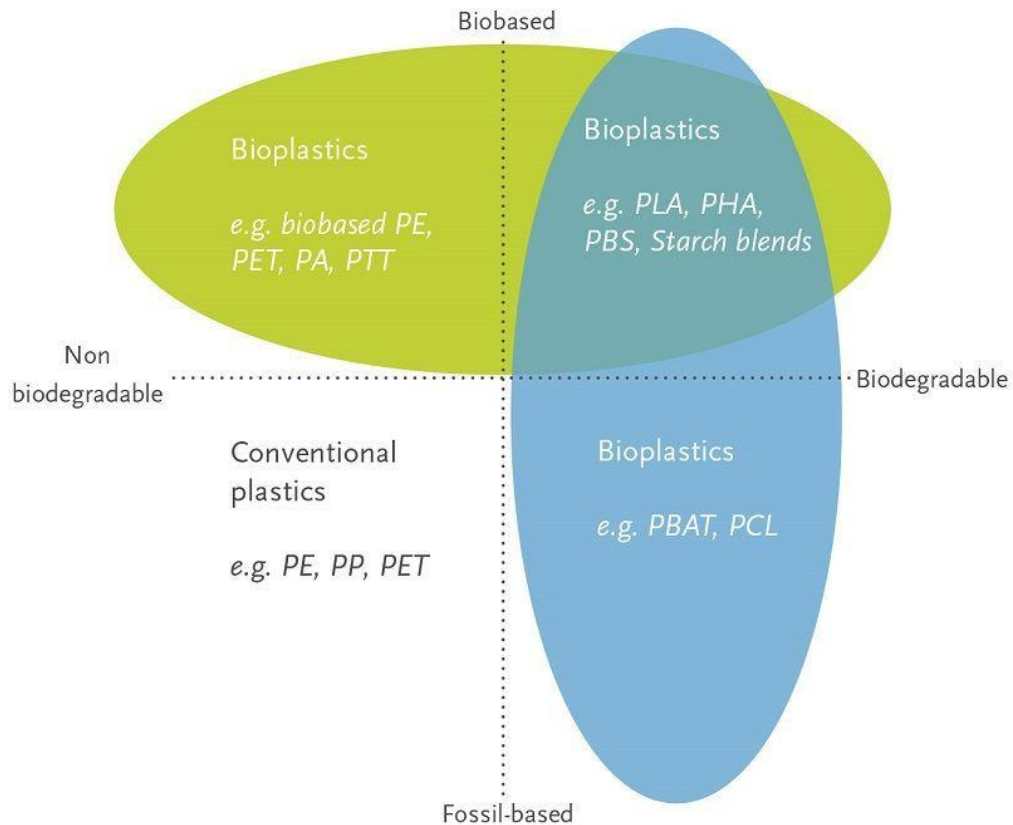


Figura 3. Clasificación de bioplásticos según su origen y degradabilidad, con ejemplos.

Fuente: European Bioplastic (2013).

(<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>)

2.3.3. Componentes

Generalmente, los bioplásticos se componen de una matriz biopolimérica, la cual es la encargada de hacer de estructura, y un plastificante, que facilita la procesabilidad del bioplástico. En muchas ocasiones, también se incluyen aditivos, con la finalidad de mejorar principalmente sus propiedades mecánicas, estabilidad y funcionales dependiendo de su aplicación final.

2.3.3.1. Biopolímeros

Como se ha visto anteriormente, gran parte de los bioplásticos desarrollados en la actualidad proceden de biomasa. De dicha biomasa, en función del bioplástico a generar, pueden interesar unos u otros componentes, destacando principalmente los biopolímeros. Los biopolímeros más utilizados para este fin son:

- Proteínas: Se componen por diferentes aminoácidos unidos entre sí mediante enlaces peptídicos. Por su configuración en cadenas, las

proteínas tienen la capacidad de generar grandes interacciones intermoleculares que favorecen la viscosidad, necesaria para el procesamiento de bioplásticos. Estas uniones pueden verse reforzadas mediante entrecruzamiento por puentes disulfuro, elevando así su temperatura de transición vítrea. Por contra, las proteínas se ven muy afectadas por las altas temperaturas, las cuales pueden provocar su desnaturalización y la ruptura de sus uniones. Teniendo en cuenta que el procesamiento de bioplásticos requiere en la mayoría de los casos la aplicación de temperatura, el control de esta debe ser estricto y en muchos casos requiere el empleo de plastificantes que contrarresten dicho efecto (Albacete-Rodríguez, 2013).

- **Polisacáridos:** Los polisacáridos son uniones de monosacáridos o disacáridos, que pueden ser del mismo tipo o no, mediante enlaces glucosídicos (Peña, Arroyo y Gómez, 2004). Los polisacáridos más comunes que se emplea para la generación de bioplásticos son el almidón y la celulosa. Ambos son fáciles de obtener en la naturaleza, pues el almidón es un glúcido de reserva de muchos vegetales y la celulosa constituye las paredes celulares de las plantas, y además tienen un alto grado de degradabilidad en el medio ambiente. El almidón suele ser mezclado con otros polímeros sintéticos por su baja resistencia a la hora de generar bioplásticos y aun así abarca un amplio sector de dicho mercado. La celulosa ha sido empleada durante mucho tiempo en la industria para la generación de rayón, celofán, papel, etc. y en la actualidad se emplea para la generación de bioplásticos por su fácil procesamiento, alta disponibilidad y características intrínsecas que permiten generar bioplásticos con propiedades similares a las de otros polímeros comerciales (Fernández, 2018).

2.3.3.2. Plastificantes

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) “un plastificante es una sustancia que se incorpora a un material plástico o elastómero para aumentar su flexibilidad y facilitar su transformación. Un plastificante puede reducir la viscosidad del fundido, rebajar la temperatura de

transición vítrea o disminuir el módulo elástico del fundido”. Por lo general, los bioplásticos, al igual que los plásticos convencionales, requieren su adicción para poder ser procesados y adquirir buenas propiedades.

El empleo de plastificantes viene respaldado por diversas teorías, como la *Teoría del volumen libre* de Sears y Darby o el *Modelo de Moorshead* (Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis, 2012), y todas ellas se basan en la idea de que el plastificante penetra en el interior de la masa polimérica separando sus cadenas y disminuyendo así las fuerzas de atracción. Existen ciertos casos en los que por la microestructura del polímero los plastificantes no cumplen la función anteriormente descrita, ya que las fuerzas de atracción existente entre sus cadenas son superiores a las ejercidas por el plastificante. Tal es el caso de polímeros muy reticulados o altamente cristalinos, en los que las fuerzas covalentes y fuerzas de asociación, respectivamente, impiden la ruptura de sus cadenas (Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis, 2012).

Entre los plastificantes más empleados se encuentra el agua. El agua es un gran disolvente que tiene la capacidad de reducir la temperatura de transición vítrea y aumentar el volumen libre de biopolímeros, además de ser abundante y barata. Además del agua, los plastificantes más comunes son los polioles y los oligosacáridos, como la glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, manitol, etc. (Vieira, Da Silva, Dos Santos y Beppu, 2011).

2.3.3.3. Aditivos

Por lo general, a la hora de procesar un bioplástico, se agregan aditivos para mejorar sus cualidades y aportarle propiedades similares a las de otros polímeros convencionales, no obstante, no es obligatorio su uso (Herrera, Carreño y Velasco, 2018). Algunos beneficios del uso de aditivos son:

- Mejorar la estabilidad térmica y la resistencia a la fusión.
- Lubricar el biopolímero durante su procesado.
- Mejorar ciertas propiedades como la resistencia al impacto o al calor.
- Estabilización del biopolímero frente a la degradación a altas temperaturas durante su conformado.

- Y muchos otros, tanto para mejorar sus propiedades como su aspecto, como los colorantes (Figura 4).



Figura 4. Colorantes naturales.

Fuente: Mundo Verde (<https://www.diariohispaniola.com/noticia/39579/mundo-verde/tecnologia-verde-colorantes-naturales.html>)

En función de las propiedades que se desee obtener en el bioplástico convendrá el uso de unos u otros aditivos (Ashter, 2016). La Tabla 3 expone los aditivos más usados y las funciones que ejercen, encontrándose bastante variedad en ellos.

Tabla 3. Tabla resumen de tipos de aditivos y sus funciones.

| Tipo de aditivo | Función del aditivo |
|--|---|
| Estabilizantes Lubricantes | Aditivos que facilitan el procesado |
| Plastificantes Cargas reforzantes Modificadores de impacto | Aditivos que modifican las propiedades mecánicas |
| Cargas Diluyentes y extendedores | Aditivos que disminuyen costos de las formulaciones |
| Agentes antiestáticos Aditivos antideslizamiento Aditivos antidesgastantes Promotores de adhesión | Modificadores de propiedades superficiales |
| Pigmentos y colorantes Agentes de nucleación | Modificadores de propiedades ópticas |
| Estabilizantes contra luz UV Fungicidas | Aditivos contra el envejecimiento |
| Agentes espumantes Retardantes de llama | Otros |

Fuente: Adaptada de Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis (2012).

Es importante además de elegir los aditivos correctos para el fin que desee lograrse, buscar aquellos que no supongan una contaminación para el medio ambiente o para el propio ser humano, es decir que no sean tóxicos, o por lo menos que sean seguros para su aplicación concreta.

2.3.4. Procesado

Al ser los bioplásticos sustitutos de los plásticos convencionales, las técnicas empleadas para su procesado son similares a las de estos, ya que en la mayoría de los casos el producto final busca ser similar al que se podría obtener a partir de polímeros sintéticos. Además, esto facilita la inclusión de los bioplásticos a escala industrial, ya que se necesitan pocas adaptaciones de los equipos que ya se usan habitualmente.

Cuando se trabaja con bioplásticos, normalmente se parte de materias primas biopoliméricas sólidas, a las que se le aplican tratamientos de calor y presión para darle su forma final. Esta materia prima puede darse como pellets, polvos, láminas o preformas (Figuras 5 y 6).



Figura 5. Pellets de bioplástico.

Fuente: Ecoticias. (<https://www.ecoticias.com/residuos-reciclaje/182216/Bioplasticos-basicos-cumplimiento-objetivos-reciclaje>)



Figura 6: Láminas de bioplástico de cactus.

Fuente: (<https://plasticstar.io/bioplastic-derived-from-cactus-leaves/>)

Entre los métodos más empleados de procesamiento de bioplásticos en la industria se encuentran los siguientes:

- **Extrusión:**

La extrusión es uno de los métodos más ampliamente empleados, tanto para plásticos convencionales como para bioplásticos debido a su facilidad para el procesamiento en continuo (Ashter, 2016). En este proceso se hace circular la materia prima (pellets o polvo) a través de una extrusora hasta una boquilla de forma continua. Para ello se le aplica calor en el interior de la extrusora (Figura 7) de forma que la materia pasa a ser un fluido viscoso, permitiendo que fluya. Al ser la boquilla fija, se obtiene un producto de sección constante que puede ser producto final o intermedio, ya que en ocasiones sirve para la mezcla de los diferentes componentes.

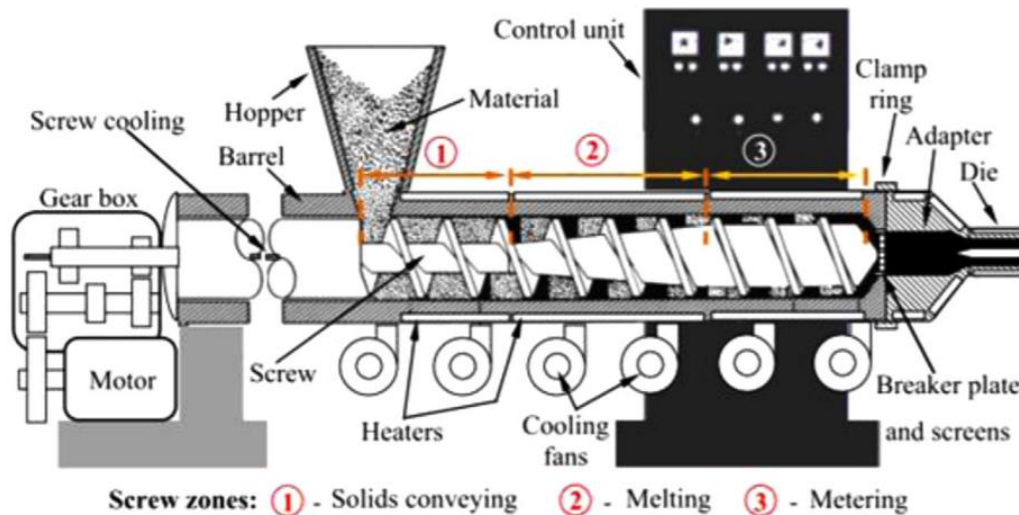


Figura 7. Esquema de una extrusora convencional.

Fuente: Ashter (2016).

En la Figura 7 se observa una extrusora convencional cuenta con tolva de alimentación, tornillo, calentadores y boquilla, pudiendo llegar a distinguir en el interior tres zonas:

1. Zona de transporte de sólidos (*Solids conveying*): en esta parte el material sólido se introduce en la extrusora y empieza a calentarse.
 2. Zona de calentamiento (*Melting*): el sólido inicial pasa a ser un fluido viscoso, fácilmente moldeable.
 3. Zona de medida (*Metering*): en esta zona se controla el material para que tenga las características adecuadas para su salida por la boquilla.
- . El proceso de extrusión está constituido por una serie de acciones:
- A través de la tolva se introduce la materia prima que caerá por gravedad hasta el tornillo sin fin.
 - El tornillo al girar provoca el avance del material a la vez que se le aplica calor para que éste funda, circulando, así, como un fluido viscoso. Habrá que tener en cuenta la fricción provocada por el tornillo sobre el material polimérico, pues esta provocará un aumento de temperatura y efecto cizalla, que deben ser controladas para evitar degradación del material.

- El material avanza hasta la boquilla atravesándola y adquiriendo la forma de la misma. La forma de la boquilla dependerá del propio material empleado, el tornillo y la forma final deseada.
- Tras la boquilla se puede encontrar un baño de agua fría y algún elemento de corte.

Aunque parezca sencilla, la extrusión es un método complejo con multitud de parámetros los cuales requieren un control total de los mismo para conseguir el producto deseado (Ashter, 2016).

- **Inyección:**

La inyección es un método similar a la extrusión, pero con ciertas diferencias. En una inyectora el material se introduce y se calienta hasta pasar a estado líquido. Una vez en el interior de la cámara de inyección, un pistón lo empuja a través de una boquilla hacia un molde, en el que el material comienza a enfriarse ya con una forma predeterminada. Este proceso es más complicado realizarlo en continuo, realizándose normalmente de forma semicontinua (Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis, 2012).

Existen tres tipos de inyectoras, las cuales se utilizan dependiendo de la materia prima y cantidad de producción deseada:

1. Inyectora de pistón: la materia prima alimentada entra directamente a la cámara donde se ubica el pistón que, tras ser fundido el material, lo empuja hacia el molde.
2. Inyectora de pistón con pre-plastificación: la materia prima alimentada llega primero a una cámara en la que funde, pasando posteriormente a otra cámara en la que se encuentra el pistón que empujará dicho material hacia el molde.
3. Inyectora de husillo: el proceso es similar a una extrusora. La materia prima introducida llega a la cámara en la que se encuentra el husillo (tornillo sin fin) que al girar provoca el avance de la materia y una vez fundida es empujada por el mismo husillo a modo de pistón hacia el molde.

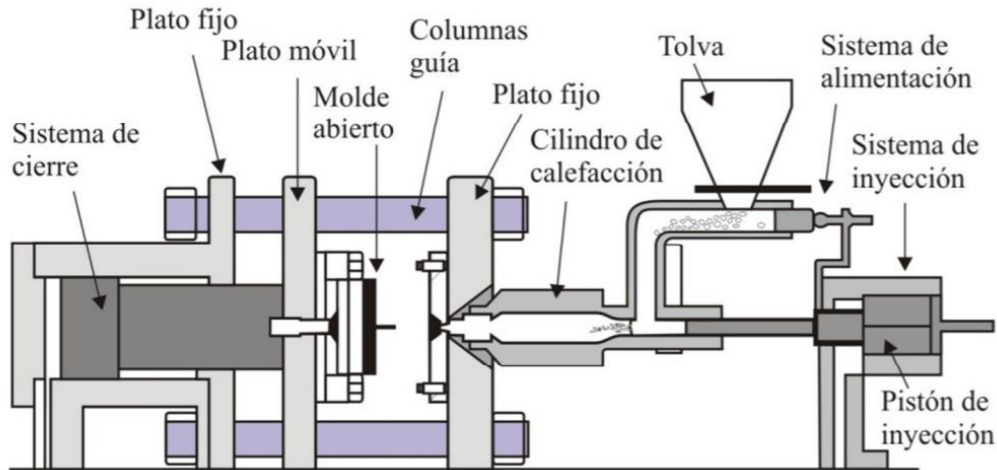


Figura 8. Esquema de una inyectora de pistón.

Fuente: Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis (2012).

Un equipo de inyección (Figura 8) cuenta de forma genérica con una unidad de inyección, un sistema de cierre y un molde. La unidad de inyección está conformada por el pistón o husillo, que es accionado por un motor, una tolva de alimentación, un calentador, la boquilla y la cámara que contiene al pistón. En ella se introduce el material por la tolva y este funde gracias a los calentadores, el pistón se encarga de hacerlo fluir a través de la boquilla hacia el molde aplicando presión. El molde tiene una forma predeterminada y se encuentra unido al sistema mediante una platina fija y otra móvil, generalmente. A éste llega el material fundido y una vez en su interior se enfría progresivamente a la vez que es sometido a una determinada presión. Una vez enfriado se extrae la pieza ya conformada. El sistema de cierre se encarga de mantener la presión en el interior del molde una vez este haya sido alimentado (Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis, 2012).

Para el uso de un sistema de inyección existen varios parámetros sobre los que habrá que tener especial control por su gran influencia sobre el resultado final (Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis, 2012):

- Temperatura de inyección: es la temperatura a la que se encuentra el material previa inyección en el molde. Esta es aportada por la cámara que contiene al pistón. Por lo general conviene que sea superior a la temperatura de transición vítrea del material para lograr una mejor fluidez, aunque no debe ser muy alta ya que puede degradar al material.

- Temperatura del molde: es la temperatura a la que se encuentra el molde en el momento de la inyección. Debe permitir el enfriamiento del material y, dependiendo de si se trata de un termoplástico, termoestable o elastómero, puede que deba ser algo superior que la temperatura de inyección. Será determinante en las propiedades mecánicas del material.
- Presión de llenado: es la presión a la que el fluido pasa de la cámara del pistón al molde. Es ejercida por el pistón al empujar el fluido a través de la boquilla. Esta presión debe ser alta y aplicada rápidamente para que el llenado se produzca en el menor tiempo posible.
- Presión de compactación: es la presión a la que el fluido, en proceso de enfriamiento, se mantiene en el molde. Asegura una densidad homogénea del material en el molde, de forma que se obtenga una pieza con propiedades uniformes en todos sus puntos.

- **Termocompresión:**

La termocompresión es una de las técnicas más sencillas y antiguas empleadas para el molde de polímeros. Este método se emplea para el conformado de termoestables y termoplásticos. En él, el material de partida se introduce en el molde, previamente calentado en la prensa (Figura 9), y se cierra de forma que ambas partes del molde ejerzan presión sobre el polímero. Esto produce el entrecruzamiento y conformación de la pieza. Finalmente se extrae y se enfría consiguiendo así la pieza rígida vacía (Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis, 2012).

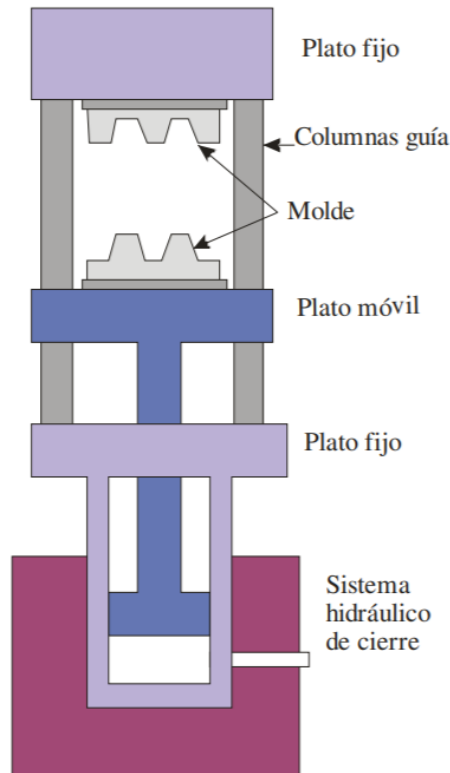


Figura 9: Prensa para moldeo por termocompresión.

Fuente: Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis (2012).

El proceso de moldeo por termocompresión se resume en:

- Calentamiento del molde.
- Introducción del material de partida con los aditivos necesarios.
- Cierre del molde y aplique de presión.
- Apertura del molde y extracción de la pieza
- Enfriamiento de la pieza.

En este método los parámetros más importantes a controlar serán la presión ejercida y la temperatura del molde. Además, por tener el molde un volumen fijo, será necesario añadir la cantidad adecuada de material para que todos los huecos queden cubiertos y no existan zonas menos densas o vacías (Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis, 2012).

- **Otros métodos de procesado:**

Aunque se podrían profundizar en otros métodos de procesado cabe destacar:

- Soplado: se emplea para la obtención de botellas, bidones y otros productos huecos y de bajo espesor. En el soplado se parte de una preforma a la que se le aplica calor, llevándola a un estado pastoso. Una vez caliente se introduce en un molde y se le aplica aire a presión adquiriendo así la forma de las paredes del molde al expandirse (Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis, 2012).
- Moldeo rotacional: se emplea para piezas huecas de diversos tamaños, principalmente termoplásticas. En él se introduce la materia prima (en forma de polvo principalmente) en el interior de un molde de forma simple, se aplica calor de forma que el material funda y el molde gira en todos los sentidos de forma que el material se adhiera a las paredes de este, con un posterior enfriamiento, obteniéndose así una pieza hueca (Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis, 2012).

Existen otros métodos de procesado como el calandrado, empleado para hacer películas o láminas, o el moldeo por transferencia. Sin embargo, estos no son tan ampliamente usados para el procesado de bioplásticos como los comentados anteriormente.

2.3.5. Propiedades

A pesar del empleo de los mismos métodos de procesado para bioplásticos y plásticos convencionales, los primeros suelen adquirir peores propiedades mecánicas principalmente por la materia prima empleada (biomasa), pues los derivados del petróleo o de fuentes fósiles no tienen tantas limitaciones a la hora de ser procesados; como por ejemplo la temperatura a la hora de trabajar con proteínas, la cual puede provocar la desnaturalización de estas. No obstante, con el avance de la ciencia y la investigación se ha logrado producir bioplásticos muy útiles y con propiedades similares a la de los plásticos, incluso mejorando algunas como la degradabilidad o funcionalidad (absorción de agua, biocompatibilidad, etc.) (Pilla, 2011).

Como se ha visto, al producir un bioplástico intervienen muchos factores que influirán en el producto final, como el material de partida, método de procesado, aditivos empleados, forma final del bioplástico (pellets, laminas, formas sólidas, etc.). Con todo esto es de esperar que no existan unas propiedades únicas

para definir los bioplásticos, sin embargo, los métodos empleados para determinar dichas propiedades sí están establecidos. Aunque hay muchas propiedades diferentes, se destacan a continuación algunas de las propiedades más relevantes a considerar:

- **Propiedades mecánicas:**

Las propiedades mecánicas de un bioplástico hacen referencia a las fuerzas que este es capaz de soportar en sus diferentes direcciones espaciales. Para determinar las propiedades mecánicas de un bioplástico, o polímero en general, se emplean ensayos mecánicos. Estos, entre otras pruebas, consisten en someter al bioplástico a esfuerzos normales y tangenciales midiendo así la relación entre la fuerza por unidad de área y el módulo elástico. Los ensayos más usualmente empleados son ensayos de tracción y flexión, pudiéndose realizar de forma estática o dinámica, es decir, aplicando el esfuerzo continuo u oscilatorio. Entre los parámetros más destacados se determinan el módulo de Young y el módulo viscoso y elástico respectivamente. El módulo de Young relaciona el esfuerzo y deformación unitaria en el rango elástico (Rayas, Rodríguez-Vera y Martínez, 2003); el módulo elástico hace referencia a la componente elástica del material y es proporcional a la energía almacenada por el material en un ciclo de deformación; y el módulo viscoso hace referencia a la viscosidad y es proporcional a la energía disipada en un ciclo de deformación (Talens-Oliag, 2018).

Además, existen otros ensayos como los de cizalla, con los que se determina la resistencia a esfuerzos horizontales, o ensayos de dureza, para determinar la resistencia del material a ser rallado o penetrado.

En la Figura 10 se observa una gráfica de un ensayo de tracción en estático en la que el eje vertical indica el esfuerzo aplicado a tracción estática y el eje horizontal la deformación provocada. Al ir aplicando un esfuerzo el cuerpo pasa por diferentes puntos. Primero se observa una zona elástica, en la que el cuerpo es capaz de volver a su forma original si se deja de aplicar esfuerzo. Al superar el límite elástico el cuerpo no es capaz de recuperar su forma original y quedará deformado al dejar de aplicar esfuerzo. A esta zona se le denomina zona plástica. Si se continúa sometiendo la pieza a un esfuerzo se llegará a la

zona de estricción, en la que el cuerpo comienza a estirarse y perder grosor, hasta llegar finalmente al punto de ruptura (Gómez-Martínez, 2013).

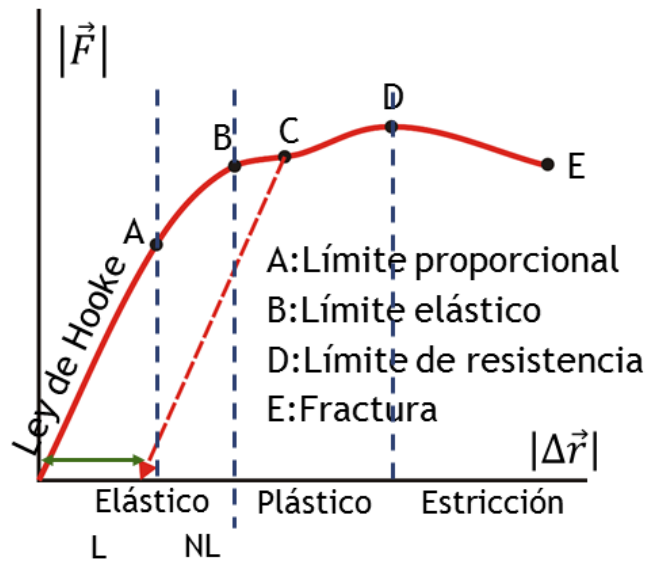


Figura 10: Diagrama esfuerzo-deformación.

Fuente: Departamento de Física aplicada 3, Universidad de Sevilla, (<http://laplace.us.es/wiki/index.php/Archivo:Regimenes-resorte.png>)

- **Propiedades microestructurales:**

Las propiedades microestructurales hacen referencia a la morfología atómica y molecular del material. Debido a la diversidad de bioplásticos, las propiedades microestructurales de estos pueden ser muy variadas en función de los compuestos que lo constituyan. Por lo general, aquellos bioplástico reforzados con fibras u otros aditivos tendrán mejores propiedades microestructurales (Penagos, 2013). El estudio de las propiedades microestructurales permite hacerse una idea de porqué un material tiene unas propiedades mecánicas o funcionales determinadas. Además, permite conocer la distribución de los constituyentes que lo forman, ya que se pueden repartir homogéneamente o no.

Uno de los métodos más empleados para la determinación de la microestructura de un bioplástico es la microscopía electrónica de barrido (SEM), mediante la cual se obtiene una imagen de la microestructura de un material. Este método se basa en un haz de electrones, emitido por el equipo, que se reflejan sobre la superficie del bioplástico y los detectores del equipo interpretan la topografía y composición del material (Penagos, 2013). Además,

se pueden emplear otras técnicas de microscopía tales como la microscopía electrónico de transmisión (TEM), microscopía confocal o microscopía de fuerza atómica (AFM).

- **Biodegradabilidad:**

La biodegradabilidad es una de las propiedades más características de los bioplásticos. A pesar de que no todos los bioplásticos son biodegradables, como se ha visto anteriormente, esta propiedad es la que marca la mayor diferencia con los plásticos convencionales. Se entiende como material biodegradable aquel capaz de fragmentarse o desintegrarse sin generar residuos tóxicos o perjudiciales para el medioambiente. Durante la biodegradación, las moléculas más grandes se van transformando en compuestos más pequeños atacados por enzimas y ácidos producidos naturalmente por microorganismos. Una vez alcanzado el tamaño adecuado la sustancia es absorbida a través de las paredes celulares del organismo donde se metabolizan y producen energía (Pilla, 2011).

La biodegradación puede producirse de manera aeróbica o anaeróbica, es decir, con oxígeno o sin oxígeno. Por lo general, el oxígeno ayuda a desintegrar más rápido el material y en el proceso se genera, además de biomasa y agua, CO₂, mientras que en condiciones anaeróbicas se genera metano. En ciertas ocasiones, que un bioplástico tenga una biodegradabilidad muy alta puede ser un problema si su vida útil no ha terminado antes de que este proceso comience a ocurrir, ya que puede perder sus propiedades mecánicas o funcionales antes de tiempo. Por ello es importante conocer bien cómo de biodegradable es un bioplástico y que factores afectan a su biodegradabilidad. Actualmente no existe una normativa para determinar la biodegradabilidad de los bioplásticos por lo que se recurre a otras normativas estandarizadas para plásticos convencionales como las normas ISO (UNE-EN ISO 14855, UNE-EN ISO 17556, UNE-EN ISO 14853, etc.), CEN (EN 13432 o EN 14995), AFNOR (AC T51-808), BS (BS 8472), etc., cada una específica de un país o región y con ciertas condiciones establecidas (Ashter, 2016).

2.3.6. Aplicaciones de bioplásticos

Ya por los años 90 comienzan a aparecer los primeros bioplásticos de forma industrial. Estos se realizaban, principalmente, a partir de almidón y PLA, principalmente, y se creaban para un solo uso, como envases (vasos, films, botellas, etc.). Con el paso de los años aparecieron nuevos materiales y técnicas que permitieron un vasto desarrollo en el sector de los bioplásticos, haciendo de ellos un material aplicable en un amplio abanico de campos. En función de sus propiedades su empleo es más conveniente en unos u otros. Por ejemplo, un bioplástico cuya degradabilidad es muy alta, puede ser conveniente en ciertos usos agrícolas, sin embargo, no conviene su uso en la construcción (NaturePlast, 2016).

Entre las industrias en las que se emplean bioplásticos caben destacar (NaturePlast, 2016):

- Envases: desde el sector agroalimentario hasta el sector cosmético el empleo de envases a base de bioplástico es cada vez más extenso. Por lo general los envases son de un solo uso y en muchas ocasiones estos acaban en mares y océanos, por lo que la sustitución de plásticos convencionales por bioplásticos, en este campo, es clave.
- Agricultura y horticultura: en estos sectores el empleo de plásticos está a la orden del día. En mayas de sombreo, invernaderos, y un sinnúmero de aplicaciones más, su sustitución por bioplásticos permite que el abandono de dichos elementos en el campo, voluntaria o involuntariamente, no suponga una contaminación de este, sino que incluso pueden llegar a ser fertilizante para las propias plantas.
- Papelería: Los métodos por los que se generan bioplásticos actualmente (inyección y extrusión principalmente) los hacen ideales para este sector, pues ya de por sí la mayoría de los elementos, como bolígrafos o los envases de sus tintas, se fabrican por estos métodos, y su tiempo de vida por lo general no es muy largo.
- Medicina: El empleo de bioplásticos en la medicina ha sido un hecho revolucionario, pues ha permitido generar ciertos productos que pueden ser introducidos en el cuerpo humano siendo degradados con el tiempo,

permitiendo esto simplificar mucho ciertas operaciones de riesgo. Caben destacar las matrices con células madre para la regeneración de órganos.

- Textiles: en muchas ocasiones los textiles se fabrican a partir de fibras sintéticas. Su sustitución por bioplásticos (en forma de fibras) es ideal para ciertos productos como toallitas desechables o bolsas.

Existen muchos otros campos en los que los bioplásticos se han ido acomodando poco a poco (construcción, animales, juguetes, etc.) y se espera la inclusión de nuevos sectores con el paso de los años (NaturePlast, 2016).

En las Figuras 11 y 12 se aprecian las producciones en miles de toneladas de bioplásticos de base biológica (*bio-based*) y bioplásticos biodegradables, respectivamente, en 2019 frente a la producción estimada en 2024.

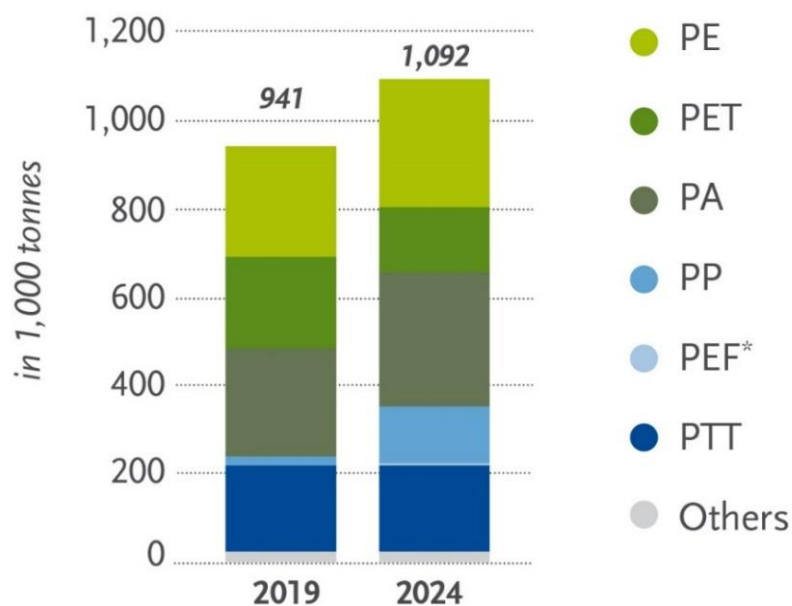


Figura 11: Producción en miles de toneladas de diferentes *bio-based* en 2019 frente al pronóstico en 2024.

Fuente: European Bioplastics, Nova Institute (2019).
(<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/biobased/>)

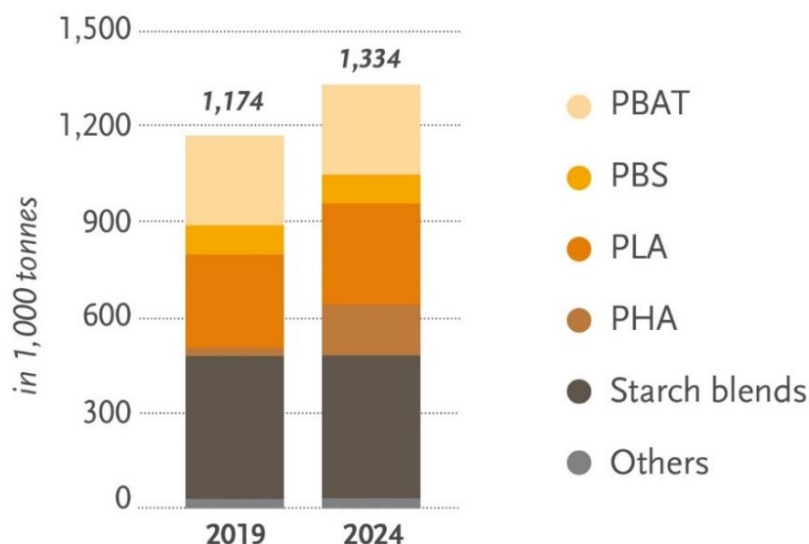


Figura 12: Producción en miles de toneladas de diferentes Bioplásticos biodegradables en 2019 frente al pronóstico en 2024.

Fuente: European Bioplastics, Nova Institute (2019).
 (<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/biodegradable/>)

Se observa que la producción de bioplástico biodegradables es mayor que la de *bio-based*, hecho muy positivo ya que a pesar de ser los *bio-based* menos contaminantes que los plásticos derivados de fuentes fósiles, conviene generar bioplásticos que duren poco en el medio ambiente frenando de esta forma la gran contaminación mundial de plásticos. En la Figura 11 se observan algunos polímeros, como el PE o PET, que originalmente provenían de fuentes fósiles, sin embargo, hoy en día, pueden sintetizarse a partir de biomasa.

Algunos de los bioplásticos que aparecen en las Figuras 11 y 12 son: polietileno (PE), tereftalato de polietileno (PET), poliamidas (PA), polipropileno (PP), furanoato de polietileno (PEF), politrinitilentereftalato (PTT), tereftalato de polibutileno adipato (PBAT), polibutileno succinato (PBS), ácido poliláctico (PLA) y polihidroxialcanoato (PHA).

3. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es la revalorización de un subproducto de la industria cervecera, como es el bagazo de cerveza, transformándolo en un bioplástico mediante moldeo por inyección. Para ello, además del bagazo de cerveza, se empleó glicerina a modo de plastificante. Para conseguir este propósito caben destacar los siguientes objetivos específicos:

- Caracterización fisicoquímica del bagazo de cerveza.
- Evaluación de la formulación y condiciones de procesado para el desarrollo de bioplásticos con adecuadas propiedades.
- Determinación de las propiedades mecánicas y funcionales de los bioplásticos obtenidos, comparando con las propiedades de otros bioplásticos de diferente origen.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Materiales empleados

Los materiales empleados para la elaboración del bioplástico se resumen en el bagazo de cerveza y la glicerina.

4.1.1. Bagazo de cerveza

Como base del bioplástico se empleó bagazo de cerveza seco, triturado y tamizado. El bagazo original fue suministrado por Heineken España (Sevilla), húmedo y sin triturar. Dicho bagazo contiene un alto porcentaje de humedad, además de proteínas, lípidos e inertes. Su composición química real se caracterizó en este estudio.

4.1.2. Glicerina

La glicerina (propan-1,2,3-triol) realizó el papel de plastificante. Es un alcohol con tres grupos hidroxilos (Figura 13) que disminuye la temperatura de transición vítrea de la masa y facilita su procesado.

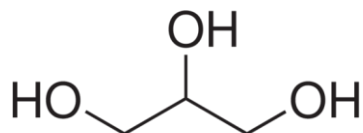


Figura 13: Estructura química de la glicerina.

La glicerina empleada en este estudio fue suministrada por PANREAC Química, S.A. (España)

4.2. Caracterización del bagazo de cerveza

A continuación, se detallan los procedimientos llevados a cabo para la determinación de diferentes características del bagazo de cerveza empleado. Así, se estudió tanto la composición química del bagazo como sus propiedades.

4.2.1. Humedad

Se pesaron aproximadamente 3 gramos de muestra (w_1) que se repartieron uniformemente sobre un vidrio de reloj previamente pesado, tras lo cual se

introdujo en un horno a 105 °C durante toda una noche (8 horas aproximadamente). Al día siguiente se sacó del horno y se dejó enfriar en un desecador, tras lo cual se volvió a pesar el vidrio de reloj con la muestra. Al restar a esta última pesadas la masa del vidrio de reloj, se obtuvo el peso de la muestra sin humedad (w_2) (A.O.A.C. 2000).

Los cálculos se realizaron según la ecuación 1.

$$\text{Contenido en humedad (\%)} = \frac{(w_1 - w_2)}{w_1} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

4.2.2. Cenizas

En primer lugar, se pesó el crisol seco y limpio. Posteriormente se pesaron aproximadamente 1,5 gramos de muestra (w_1) y se introdujo el crisol con la muestra en un horno a 105 °C durante una hora para evitar el choque térmico.

Tras este tratamiento térmico previo, las muestras se introdujeron en un horno mufla a 550 °C y se dejaron en su interior durante 5 horas. Transcurrido este tiempo se pasó el crisol una vez más al horno convencional a 105 °C durante una hora, para tratar de evitar de nuevo el choque térmico. Finalmente se dejó terminar de enfriar en un desecador para ser pesados en frío (A.O.A.C. 2000).

Finalmente, restándole a la pesada final el peso del crisol vacío, se obtuvo el peso de las cenizas presentes en la muestra (w_2). Los cálculos se realizaron según la ecuación 2.

$$\text{Contenido en cenizas (\%)} = \frac{w_2}{w_1} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 2})$$

4.2.3. Lípidos

Para la determinación de lípidos se realizó una extracción sólido-líquido mediante el método Soxhlet (Perera y Brown, 1996).

En primer lugar, se pesaron aproximadamente 2 gramos de muestra (w_1) y se introdujeron en un cartuchos de papel de filtro. El cartucho se introdujo en la columna Soxhlet (Figura 14) con 250 mL aproximadamente de hexano como disolvente. Se conectó la refrigeración de la columna mediante agua y se colocó el equipo sobre una manta calefactora.



Figura 14: Equipo Soxhlet en funcionamiento para la extracción de lípidos.

Como modificación del método “A.O.A.C 2000” el control de la extracción se realizó de forma cualitativa a partir de la coloración observada en el disolvente producida por la disolución de los lípidos encontrados en la muestra. Se realizaron varios ciclos de extracción (aproximadamente 5) hasta observar que el disolvente no adquiría dicha coloración amarilla, tras lo cual se extrajo el cartucho y se recuperó el disolvente. El cartucho permaneció en un desecador durante una hora y finalmente se pesó la muestra (w_2). Los cálculos se realizaron según la ecuación 3.

$$\text{Contenido en lípidos (\%)} = \frac{(w_1 - w_2)}{w_1} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

4.2.4. Proteínas

En el caso de las proteínas se determina la composición por análisis elemental, la solubilidad en función del pH para la determinación de la curva de solubilidad así como el análisis térmico mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC) así como en análisis termogravimétrico (TGA).

4.2.4.1. Análisis elemental para determinación de proteínas

Para la determinación de proteínas se realizó un análisis elemental del contenido en nitrógeno y azufre empleando un analizador elemental LECO TRUSPEC CHNS MICRO (Figura 15), el cual combustiona la muestra bajo condiciones óptimas ($T = 950-1050^\circ\text{C}$, atmósfera de oxígeno puro) convirtiendo el C, N, H y S en gases simples (CO_2 , N_2 , H_2O y SO_2) para obtener un resultado cuantitativo. Después el contenido en nitrógeno obtenido se multiplicó

por el factor de corrección 6,25 para la determinación del porcentaje de proteína (Ecuación 4) (Félix, 2016).

$$\text{Contenido en proteínas (\%)} = \% \text{Proteínas} \cdot 6,25 \quad (\text{Ecuación 4})$$



Figura 15: Analizador elemental LECO CHNS-932.

Fuente: Félix, 2016.

4.2.4.2. Solubilidad

Por otro lado, se determinó la curva de solubilidad de la materia prima a fin de determinar los puntos de máxima y mínima solubilidad de proteínas en función del pH.

Para la determinación de la curva de solubilidad se siguió el método de Lowry, que se basa en la solubilización de proteínas y su reacción con un compuesto de cobre el cual aporta un color azulado a las disoluciones en función de la cantidad de proteínas, y estas se comparan con un blanco patrón de seroalbúmina bovina (BSA) mediante un refractómetro (Waterborg, 2009).

El proceso llevado a cabo para la realización de la curva de solubilidad se puede separar en dos etapas, pues previamente al desarrollo del método de Lowry se tuvo que acondicionar la muestra.

1) Preparación de la muestra:

- En nueve tubos falcón se depositaron 50 mg de muestra y 10 mL de disolución amortiguadora (*buffer*). La proporción original es 1:1 para muestra:*buffer*, pero por no ser las muestras de proteínas puras, se empleó finalmente una proporción 5:1. Se prepararon disoluciones amortiguadoras a los valores de pH: 2; 3,1; 4,3; 5,5; 6,5; 7,1; 8,7 y 10,5.

- Los tubos falcón se sometieron a agitación por 20 minutos (Figura 16-A), favoreciendo la solubilidad de las proteínas en los *buffers*, y posteriormente se centrifugaron a 12.000 rpm durante 10 minutos para separar los sólidos, empleando una centrifugadora Centromix II-BL (Selecta, España) (Figura 16-B). Tras la centrifugación se desechó la fracción sólida y se reservó la líquida, pues sería la que contenía la fracción proteica soluble.

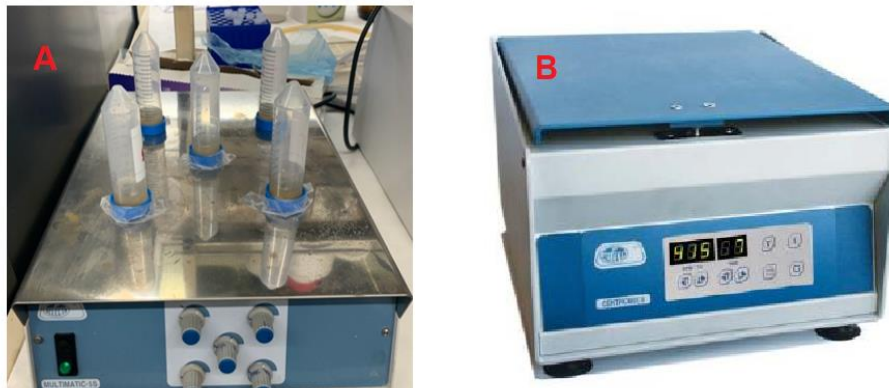


Figura 16: A: Agitación magnética de harina de bagazo en diferentes soluciones tampón en tubos Falcon.
B: Centrifugadora Centromix II-BL

2) Método de Lowry:

- Se prepararon los tubos de ensayo con las muestras de estudio por duplicado. Para ello se añadió a cada tubo la muestra correspondiente, reactivo C (descrito en el método y previamente preparado en el laboratorio mediante la mezcla de carbonato de sodio, sulfato cúprico y tartrato sódico-potásico) y reactivo de Folin Ciocalteu, y se dejó reposar durante 30 minutos en la oscuridad, favoreciendo la coloración de las muestras (Figura 17). Simultáneamente se realizó una curva patrón con cantidades de proteínas solubilizadas conocidas de albúmina bovina, la cual permitió calcular la cantidad de proteínas solubilizadas en las muestras.



Figura 17: Muestras de estudio y patrón preparadas mediante el método de Lowry.

- Por último, se determinó el índice de refracción de cada muestra en un espectrofotómetro Genesys-20 (Thermo Spectronic, EE.UU.) (Figura 18) (empleando una longitud de onda de 660 nm) comparando los valores obtenidos con la curva patrón para determinar la cantidad de proteínas solubles a cada valor de pH.



Figura 18: Introducción de muestras en el espectrofotómetro Genesys-20.

4.2.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Mediante la calorimetría diferencial de barrido se estudia el comportamiento de la harina y su evolución con la temperatura, es decir, sus transiciones térmicas (transición vítrea, fusión, etc.).

Este estudio se realizó sobre una muestra de aproximadamente 3,5 mg a 10 °C/min en dos ciclo: primero desde -25 °C hasta los 120 °C y posteriormente desde -25 °C hasta los 300 °C con el objeto de evaluar las transiciones térmicas reversibles o no. El equipo empleado para estas medidas es un DSC

Q20 V24.11 (TA Instruments, EE.UU.) (Figura 19). Los resultados muestran el flujo de calor con la temperatura.



Figura 19: Equipo DSC Q20 (TA Instruments).

4.2.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico aporta información de cómo la harina se descompone con la temperatura evaluando la pérdida de masa con el incremento de temperatura.

El análisis termogravimétrico se realizó sobre una muestra de 12 mg aproximadamente, a 10 °C/min desde los 25 °C hasta los 600 °C, siendo el equipo empleado un SDT Q600 V20.9 (TA Instruments, EE.UU.) (Figura 20).

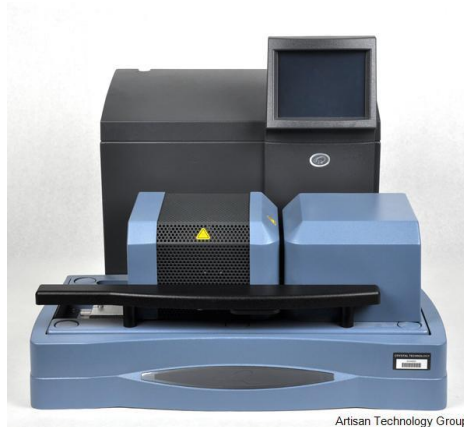


Figura 20: Equipo SDT Q600.

4.3. Procesado de bioplásticos

Se partió de un bagazo de cerveza húmedo y sin tratamientos previos, más que los sufridos en la propia industria para la obtención de la cerveza. A continuación, se detallan los procedimientos llevados a cabo para el procesado del bioplástico.

4.3.1. Preparación de la harina

4.3.1.1. Secado por liofilización

Para evitar la formación de mohos en el bagazo por la alta humedad fue necesario secarlo. A nivel industrial se precisa principalmente de un secador mecánico o un horno, pero al carecer de ello se realiza un secado por liofilización. El liofilizador trabaja secando mediante sublimación a vacío, en lugar de con calor, evitando así posibles daños producidos por la temperatura sobre la muestra. Previamente la muestra se congela a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas y posteriormente se introdujo en un liofilizador (LyoQuest Teslar, España) (Figura 21) a -80°C durante 24 horas a vacío (aproximadamente a 0,1 mbar).



Figura 21: Liofilizador LyoQuest Teslar.

4.3.1.2. Triturado y tamizado

Una vez seco el bagazo, se tritura empleando un molinillo de café eléctrico obteniendo así la harina de bagazo de cerveza. Esta fue tamizada mediante un tamiz manual con una luz de malla de 420 μm (Figura 22), obteniendo finalmente una muestra seca y homogénea de harina de bagazo de cerveza.



Figura 22: Tamizado manual de la harina de bagazo.

4.3.2. Mezclado

La preparación de la masa se lleva a cabo mezclando la harina de bagazo con glicerina (plastificante), empleando una proporción de 1:1 bagazo:glicerina, siendo esta la mezcla óptima estudiada.

Para lograr una mezcla homogénea se emplea un mezclador discontinuo Haake PolyLab QC (Thermo Scientific, Alemania) (Figura 23). Este cuenta con una doble cámara cilíndrica que aloja dos rodillos los cuales giran en sentido contrario. La cámara no debe llenarse más de un 80% de su volumen para evitar fallos del equipo. Para la realización de la masa, en primer lugar, se introduce el sólido y posteriormente el líquido, asegurando así una buena mezcla. La velocidad seleccionada para el giro de los rodillos fue de 50 rpm. Para asegurar un mezclado óptimo y que la masa quedara homogénea (Figura 24) se estudiaron diferentes tiempos de permanencia de la masa en su interior.

A lo largo del proceso de mezclado se obtuvieron datos sobre la torsión (M) y la temperatura (T) a través del tiempo de mezclado, para controlar así el mezclado de los componentes constituyendo la masa.



Figura 23: Mezclador discontinuo Haake PolyLab QC.



Figura 24: Masa de bagazo:glicerina (1:1) tras el proceso de mezclado.

4.3.3. Moldeo por inyección

Para la inyección del bioplástico se empleó una inyectora “MiniJet Piston Injection Molding Sistem II” (Haake ThermoScientific, Alemania) (Figura 25). Se trata de una inyectora a escala de laboratorio la cual, aunque guarda ciertas diferencias con otras inyectoras de nivel industrial, su principio de funcionamiento y finalidad es la misma.



Figura 25: Inyectora MiniJet Pistón Injection Molding Sistem II.

Para la inyección se siguieron los siguientes pasos:

- 1) Calentamiento del cilindro de inyección y del molde a la temperatura elegida para cada uno.
- 2) Introducción de la masa en el cilindro y posicionamiento del pistón.
- 3) Cierre de la pantalla protectora del equipo y accionamiento del pistón. En este momento el pistón ejerce presión sobre la masa alojada en el cilindro empujándola hacia el molde.
- 4) Mantenimiento de la presión sobre el pistón y en consecuencia sobre el molde, asegurando así una compactación homogénea de la masa en el interior del molde. Al cabo de un tiempo seleccionado, se detiene la presión sobre el pistón.

- 5) Apertura de la pantalla protectora y extracción del molde y de la probeta ya conformada. En este paso se trabaja con guantes térmicos por las altas temperaturas del molde.

Para el proceso de inyección se deben controlar diferentes parámetros que incluyen:

- Temperaturas del cilindro y del moldeo. Para ello se estudia previamente la temperatura de transición vítrea, temperatura óptima a la cual el material fluye. Por todo ello, se ha elegido una temperatura de cilindro de 50 °C y de 70, 90 o 110 °C en el molde.
- Presión ejercida sobre el pistón, tanto inicialmente como durante el tiempo de compactación. Las condiciones de procesado para este estudio fueron 500 bar de presión inicial y 200 bar de presión de compactación
- Tiempo de compactación tras la inyección de la masa en el molde que en este caso han sido 200 s.
- Geometría de molde (Figura 26). Marcará la forma de la probeta obtenida (forma de pajarita, rectangular o circular). En este caso se emplearon moldes rectangulares (60x10x1 mm³) para los ensayos de flexión y de pajarita para los estudios de tracción en dinámico cumpliendo con la norma ISO 527-2:2012.



Figura 26: Ejemplos de moldes de la inyectora MiniJet II.

4.4. Caracterización de la masa: Rampa de temperatura

Para optimizar el proceso de inyección, se evaluó el comportamiento de la masa con la temperatura. Así, se determinó la temperatura de transición vítrea de la masa, así como la temperatura en la cual la masa se estructura. Para ello se realiza una rampa de temperatura desde 25 a 120°C en un analizador dinámico mecánico RSA3 (TA Instruments, EE. UU.) (Figura 27) en modo compresión, empleando una geometría plato-plato plana circular de 8 mm. La velocidad de aumento de temperatura es de 5 °C/min, seleccionándose además una deformación dentro del rango viscoelástico lineal (intervalo donde el módulo elástico y viscoso permanecen independientes a la deformación aplicada), la cual fue determinada a partir de barridos de deformación previos a diferentes temperaturas de los que se obtuvieron las siguientes deformaciones: 0,011 (T= 20,6 °C), 0,003 (T= 50 °C) y 0,017 (T= 100 °C), siendo 0,003 la deformación crítica seleccionada por ser la menor, pues de otra forma si se trabajase a una deformación crítica mayor, la estructura podría verse afectada por la temperatura correspondiente a dicha deformación.



Figura 27: Analizador dinámico mecánico RSA3.

4.5. Caracterización del bioplástico

Para los ensayos de tracción en estático se emplearon probetas en forma de pajarita atendiendo a la norma ISO 527-2:2012, atendiendo a la norma correspondiente, y para los de flexión en dinámico y absorción se usan probetas rectangulares.

4.5.1. Ensayos a tracción

Con este ensayo se sometió al bioplástico a una elongación axial hasta su ruptura. Para ello se empleó la máquina de ensayos universal Insight 10 kN (MTS, EE. UU.) (Figura 26) y se siguió la norma ISO 527-2:2012 para plásticos modificada para bioplásticos.



Figura 28: Máquina de ensayos universal Insight-10.

Este equipo (Figura 28) cuenta con un soporte que aloja dos brazos mecánicos los cuales cuentan con mordazas en uno de sus extremos, estando los otros extremos anclados al equipo, siendo el inferior fijo y el superior móvil. A su vez, las probetas empleadas fueron de tipo pajarita procesadas según la norma ISO 527-2, siendo su anchura y grosor aproximadamente 4,35 mm y 2 mm respectivamente.

Para el ensayo se colocó la probeta entre las dos mordazas bien sujeta y se sometió a una precarga de 1 N. Posteriormente el equipo comenzó a desplazar verticalmente la mordaza superior a una velocidad de 1 mm/min, provocando la elongación de la probeta hasta su ruptura (Figura 29). Con esto, se determinaron el Módulo de Young, la tensión máxima y la deformación hasta rotura, pasando por las diferentes fases mostradas en la Figura 10.

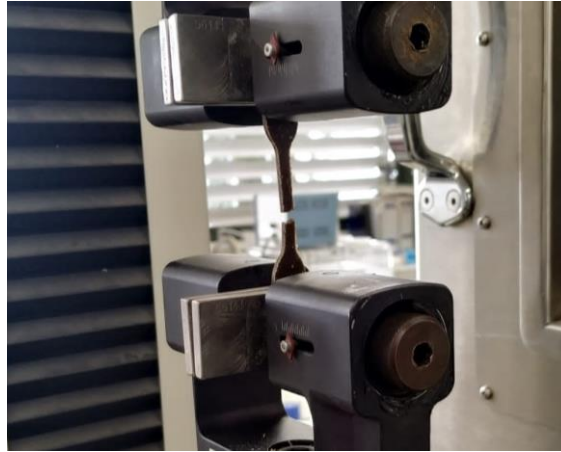


Figura 29: Probeta de pajarita tras su ruptura en ensayo de tracción.

4.5.2. Ensayos a flexión

Mediante este ensayo se determinó la respuesta viscoelástica del bioplástico en su rango viscoelástico lineal. Para ello se empleó en un analizador dinámico mecánico RSA3 (TA Instruments, EE. UU.) (Figura 27) con geometrías dual cantiléver. Estas geometrías cuentan con dos soportes a modo de mordazas y un soporte intermedio oscilatorio que ejerce la fuerza sobre la probeta en su centro. Se emplearon para este ensayo probetas rectangulares.

Para el ensayo se colocó la probeta anclada en los soportes (Figura 30). Una vez situada se realizó, en primer lugar, un barrido de deformación entre 0,002 y 2% a una frecuencia constante de 1 Hz para determinar el rango viscoelástico lineal. Después, con otra probeta del mismo tipo se realizó un barrido de frecuencia entre 0,02 y 20 Hz con una deformación constante dentro del rango viscoelástico lineal (a partir de los resultados obtenidos en el barrido de deformación se usa aproximadamente un 0,008 %). Con este ensayo se obtuvieron datos del módulo elástico (E') y módulo viscoso (E'') así como la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) que hace referencia a la relación entre el módulo viscoso (E'') y el elástico (E'). Por último, a modo de comparación entre los diferentes sistemas, se seleccionaron como parámetros el módulo elástico y tangente de pérdidas a 1 Hz. (E'_1 y $\tan (\delta)_1$, respectivamente).



Figura 30: Probeta rectangular sometida a ensayo de flexión.

4.5.3. Absorción de agua

Este ensayo se realizó para determinar la capacidad de absorción de agua del bioplástico obtenido siguiendo la norma UNE-EN ISO 62:2008. Para su realización se introdujeron las probetas rectangulares en un volumen de agua de 300 mL durante 2, 24 y 48 horas, observando así la capacidad de absorción en diferentes rangos de tiempo (Figura 31).



Figura 31: Ensayo de absorción de agua.

Las probetas se pesaron antes del ensayo (m_1), una vez extraídas del agua (m_2) y tras ser congeladas y liofilizadas (m_3). Para la determinación de la capacidad de absorción de agua se empleó la ecuación 5:

$$\text{Capacidad de absorción de agua (\%)} = \frac{(m_2 - m_3)}{m_3} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 5})$$

También se puede determinar la pérdida de material soluble mediante la ecuación 6:

$$\text{Pérdida de material soluble (\%)} = \frac{(m_1 - m_3)}{m_1} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde:

- m_1 : es la masa antes de ser introducido en el agua.
- m_2 : es la masa tras la extracción del agua.
- m_3 : es la masa tras el secado por liofilización.

Complementariamente se estudió el hinchamiento del bioplástico, que indica la ganancia de volumen de este al absorber el agua, empleando la ecuación 7:

$$\text{Hinchamiento (\%)} = \frac{(v_2 - v_1)}{v_1} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde:

- v_1 : es el volumen antes de ser introducido en el agua.
- v_2 : es el volumen tras la extracción del agua.

4.6. Análisis estadístico

De cada medida se efectuaron al menos tres mediciones por muestra, realizando una comparación de medidas y un análisis de varianza (ANOVA, $p < 0,05$).

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Caracterización del bagazo de cerveza

En la Tabla 4, se detallan los resultados obtenidos tras la caracterización del bagazo de cerveza sometido a los métodos descritos en la parte experimental (sección 4). En esta caracterización, se observó que el mayor porcentaje presente en el bagazo de cerveza era la humedad. Este alto porcentaje se debe al tratamiento que tiene este residuo en la industria cervecera, ya que para la extracción de los componentes útiles del bagazo se requiere una gran cantidad de agua. Este resultado hizo necesaria una etapa de secado de la materia prima para su mejor conservación y tratamiento. Normalmente, en la industria este secado se realiza mediante secadores mecánicos y fundamentalmente con horno rotativo (Picado, Mendieta, Porrás y Martínez, 2002). No obstante, a escala laboratorio se realizó mediante un liofilizado para no dañar los componentes, principalmente las proteínas y sustancias volátiles. Cabe destacar, que en primera instancia se optó por el secado mecánico mediante filtración a vacío, pues su industrialización es fácil y barata y no supone daño en los componentes de la materia prima, sin embargo, no se disponía de los equipos necesarios para llevarlo a cabo, por lo que se optó finalmente por la liofilización (Martínez-Bonilla, 2019). El resto de experimentación se realizó sobre el bagazo seco.

Tabla 4: Resultados de la caracterización del bagazo de cerveza.

| Materia prima | % Humedad | %Cenizas | %Lípidos | %Proteínas | %Otros |
|----------------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------|---------------|
| Bagazo de cerveza | 75,6 ± 0,4 | 3,9 ± 0,04 | 1,6 ± 0,2 | 13,6 ± 0,5 | 5,3±0,3 |

En cuanto a los otros porcentajes, se observa que hay un 13,6% en peso de proteínas, lo que hace que, según la clasificación de Pearson, se considere una harina proteica (Pearson y Hundson, 1983). Este porcentaje es inferior al obtenido en estudios previos. Así, Aliyu y Bala (2011) registraron un porcentaje en proteína, en torno al 23% en peso, lo que es bastante superior al obtenido en este estudio. No obstante, esta diferencia se puede deber a la cantidad de agua presente en el bagazo durante su estudio, lo que puede modificar los valores obtenidos de los otros componentes. Haciendo una aproximación, se

puede estimar que tras el secado, el contenido en proteínas varía hasta entorno a un 21%, dato que se acerca más al de Aliyu y Bala. Si se comparan el resto de los porcentajes con el estudio de Aliyu y Bala (2011), el porcentaje de cenizas obtenido es acorde en ambos casos, sin embargo, el porcentaje de lípidos obtenido por Aliyu y Bala es mayor al obtenido en este estudio, lo que puede deberse al alto contenido en agua explicado anteriormente.

5.1.1. Solubilidad

En la Tabla 5 se observan los datos obtenidos de los Índices de Refracción (IR) para la curva patrón y en la Tabla 6 los índices de Refracción de las muestras problemas respecto a los diferentes pH de los *buffers* empleados. A partir de ambas tablas, comparando las muestras problema con la recta patrón, se puede representar la curva de solubilidad, mostrada en la Figura 32.

Tabla 5: Valores de índices de refracción (IR) en función de las concentraciones de seroalbúmina bovina (BSA) para la constitución de la curva patrón.

| Curva patrón | Concentración (mg/ml) | IR |
|--------------|-----------------------|-------|
| 1 | 0 | 0,110 |
| 2 | 10 | 0,122 |
| 3 | 20 | 0,186 |
| 4 | 40 | 0,332 |
| 5 | 50 | 0,320 |
| 6 | 60 | 0,332 |
| 7 | 70 | 0,408 |
| 8 | 80 | 0,451 |
| 9 | 90 | 0,477 |

Tabla 6: Valores del índice de refracción (IR) (por duplicado) en función del pH de las muestras de bagazo.

| Muestra | pH | IR 1 | IR 2 |
|---------|-----|-------|-------|
| 1 | 2,0 | 0,137 | 0,156 |
| 2 | 3,1 | 0,119 | 0,145 |
| 3 | 4,4 | 0,121 | 0,124 |
| 4 | 5,5 | 0,116 | 0,119 |
| 5 | 6,8 | 0,126 | 0,128 |
| 6 | 7,1 | 0,131 | 0,125 |
| 7 | 8,7 | 0,144 | 0,148 |

| | | | |
|---|------|-------|-------|
| 8 | 10,5 | 0,144 | 0,134 |
|---|------|-------|-------|

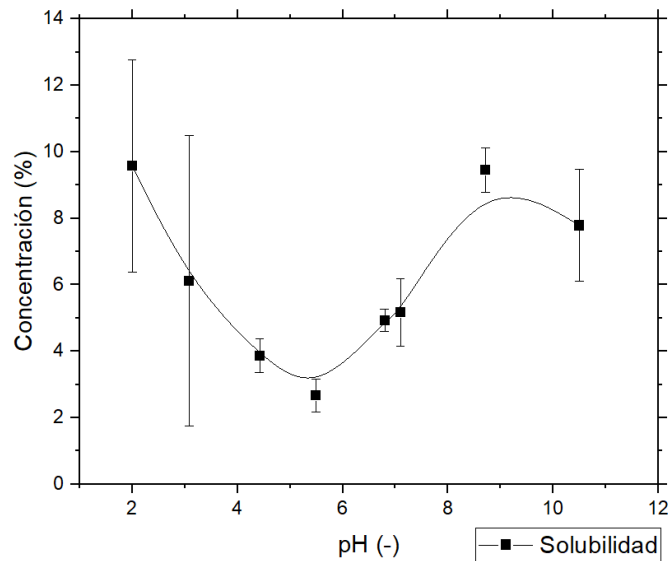


Figura 32: Curva de solubilidad del bagazo en función del pH

Finalmente, la curva de solubilidad obtenida (Figura 32) sigue el patrón típico esperable para una curva de este tipo (Ferreyra, Kuskoski, Bordignon, Barrera y Fett, 2007), teniendo sus máximos en los pH 2,0 y 8,7 aproximadamente. Esto indica a que hay diferentes fracciones proteicas y que a pH 2,0 y 8,7 se produce la máxima solubilidad de las proteínas presentes en nuestra muestra, por lo que serán los pH que produzcan un mayor rendimiento de extracción de proteínas. Cabe destacar que junto a la curva de solubilidad se trató de obtener el potencial Z de la materia prima, sin embargo, no fue posible obtenerlo debido a la baja concentración proteica y por no ser una proteína pura, presentándose probablemente mezcla de diferentes proteínas. Esto hizo que los valores de potencial Z obtenidos fueran incongruentes y no pudieran definir la materia prima de forma correcta.

5.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Mediante la calorimetría diferencial de barrido se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g) de la harina de bagazo. En la Figura 33 se observa un barrido de ida y otro de vuelta, es decir, primero aumentando la temperatura y posteriormente reduciéndola, siendo el rango de estudio de -25°C a 300°C . Con el primer barrido se buscaba observar alguna posible transición irreversible a causa del apelmazamiento de la muestra (Bengoechea, Arrachid, Guerrero, Hill,

Mitchell, 2007), hecho que no ocurrió, y fue en el segundo barrido en el que se pudo determinar transiciones térmicas, principalmente la temperatura de transición vítrea (T_g).

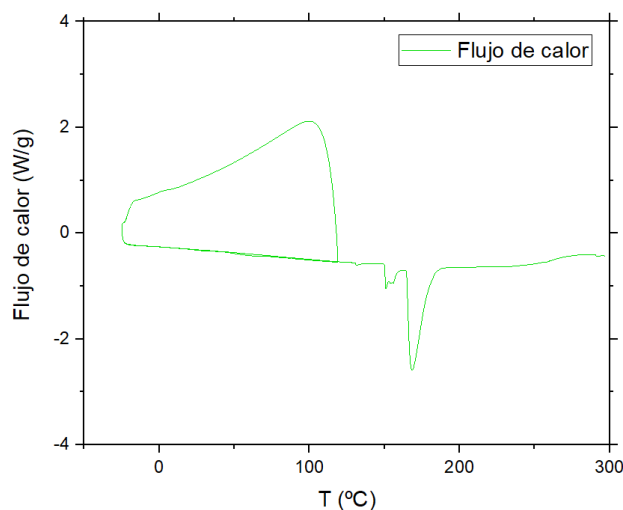


Figura 33: Resultados de la DSC (flujo de calor con la temperatura) sobre la harina de bagazo de cerveza.

La temperatura de transición vítrea suele coincidir con picos de bajada en las gráficas de este tipo, por lo que se puede estimar que la T_g en este caso se encuentra entorno a los 160°C. Además, hay que tener en cuenta la aparición de picos endotérmicos que hacen referencia a los cambios de estado de agregación de las proteínas, aunque por ser el porcentaje proteico bajo en la muestra no son demasiado representativos (Pérez-Puyana, 2019).

5.1.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante el análisis termogravimétrico se obtuvo información sobre las transiciones experimentadas por la masa en función de la temperatura y la pérdida de peso. En la Figura 34 se observa la pérdida paulatina de peso con el aumento de la temperatura. Estas pérdidas de peso se deben a transformaciones físicas, como evaporación, sublimación, etc. Se distinguen dos regiones con diferente pendiente, de 25°C hasta los 200°C y desde los 200°C hasta los 600°C. En la primera región la pérdida de masa se debe a la evaporación de la humedad presente en la muestra y a la pérdida de algunos componentes volátiles, que corresponden con un 20% aproximadamente del peso total. La segunda región indica la fundición de la muestra y en consecuencia su descomposición siendo la pérdida de peso de entorno al 60%

del total. En conjunto la pérdida de peso con este ensayo fue del 81,25%, siendo el resto sales y otros agregados que son imposibles de descomponer a temperaturas inferiores a 600°C.

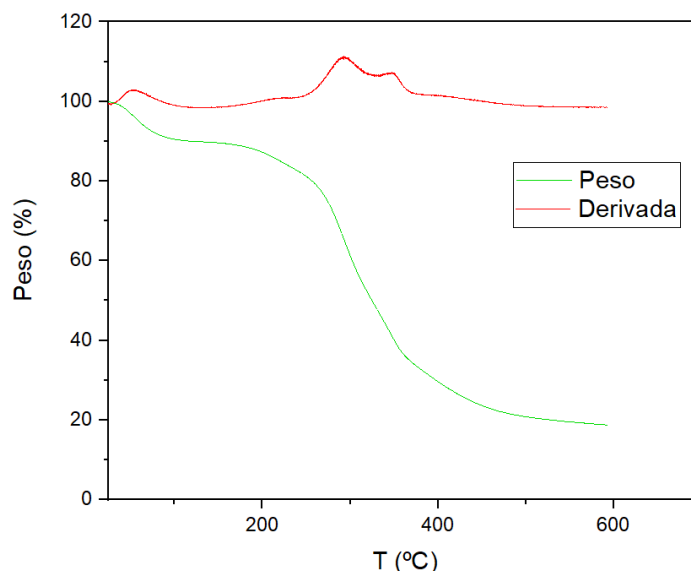


Figura 34: Resultados del TGA (pésos y derivada frente a la temperatura) de la harina de bagazo de cerveza.

En la gráfica se puede observar también la derivada de la pérdida de peso, que corresponde con la velocidad de pérdida de peso, y cuyos picos coinciden con los cambios de pendiente de la curva de pérdida de peso, donde la velocidad de la pérdida aumenta.

5.2. Procesado de bioplásticos

5.2.1. Mezclado

Con el mezclado se busca conseguir una masa homogénea y aportar, mediante el plastificante, una masa más procesable. Se estudiaron diferentes proporciones de harina-plastificante siendo la óptima 1:1, pues a mayores proporciones de plastificante la masa quedaba excesivamente húmeda y exudaba plastificante. Por el contrario, en proporciones mayores de harina la masa quedaba arenosa y se deshacía con gran facilidad.

La Figura 35 representa la evolución de la temperatura y el par de torsión durante el tiempo de mezclado.

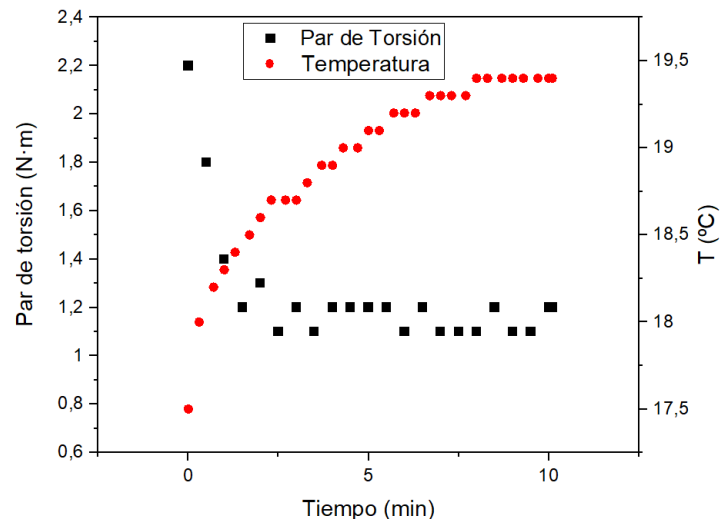


Figura 35: Evolución del par de torsión y temperatura durante el mezclado.

Como se puede observar, el par de torsión sufre un primer máximo en sus valores en los primeros momentos de mezclado, bajando su valor hasta estabilizarse durante el mezclado. Este cambio en el par de torsión se debe al grado de homogenización de la mezcla. De esta forma, las materias primas son más difíciles de mover al principio, ya que el sólido (harina de bagazo) y el líquido (glicerina) están aún separados. Sin embargo, en cuanto se empiezan a mezclar crean una masa con cierta viscosidad que es fácilmente procesable. Este grado de mezclado también se observa en la temperatura del sistema. Al ser adiabático, la mayor fuerza necesaria para mover la muestra se manifiesta en un aumento del calor del sistema, aumentando así de manera importante su temperatura. No obstante, como ocurre con el par de torsión, el valor de la temperatura se estabiliza cuando la muestra está completamente homogenizada. De esta forma, se observa que tras 10 minutos de mezclado la mezcla se mantiene estable, no presentando cambios apreciables desde este tiempo en adelante. Por tanto, se seleccionó 10 minutos de mezclado como el tiempo óptimo para la obtención de la masa a procesar, obteniendo masas homogéneas con el mínimo gasto energético necesitado. Además, estos datos de tiempo óptimo son coherentes con los obtenidos con masas con sistemas similares (Jiménez-Rosado, Cordobés, Guerrero y Ruíz-Domínguez, 2017).

5.2.2. Caracterización de la masa: Rampa de temperatura.

Mediante la rampa de temperatura se evaluó el comportamiento térmico de la masa, determinando la temperatura de transición vítrea de la masa. En primer

lugar, se realizaron barridos de deformación a diferentes temperaturas, obteniéndose las deformaciones críticas correspondientes a cada una de ellas (Tabla7). Se observa un mínimo correspondiente a la temperatura de 50°C, lo que puede indicar que la deformación es menor a esta temperatura, afectando a su estabilidad estructural. Estos datos de deformaciones críticas se tuvieron en cuenta a la hora de realizar la rampa de temperatura, empleando la menor deformación obtenida.

Tabla 7: Deformación crítica de la masa de bagazo de cerveza a diferentes temperaturas (20,6; 50 y 100 °C).

| Deformación crítica | Temperatura (°C) |
|---------------------|------------------|
| 0,011 | 20,6 |
| 0,003 | 50 |
| 0,017 | 100 |

En la Figura 36 se observa el avance del módulo elástico (E'), el módulo viscoso (E'') y la tangente de pérdidas ($\tan(\delta)$) con la temperatura. Se observa que el valor del módulo elástico está siempre por encima del módulo viscoso, lo que indica un comportamiento más elástico que viscoso e implica una tangente de pérdidas menor a la unidad en todo el intervalo ($\tan(\delta) = E''/E'$). Este comportamiento es típico en sistemas de esta clase, reflejando su gran carácter sólido (Álvarez-Castillo, Bengoechea y Guerrero, 2019).

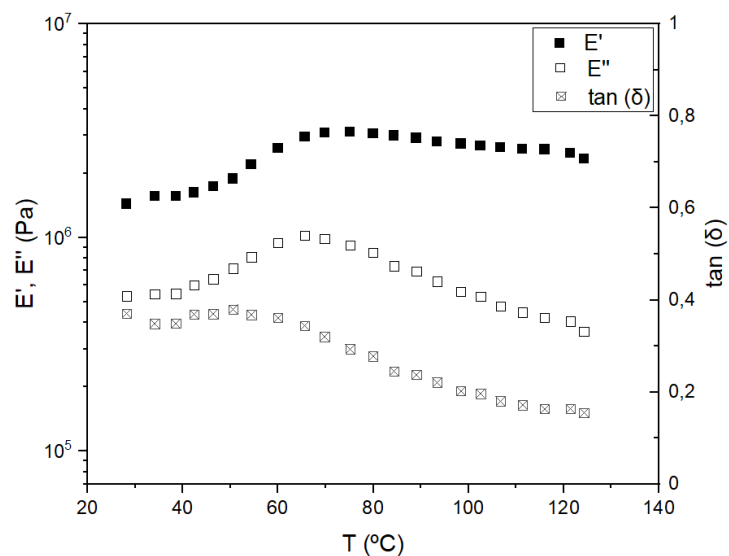


Figura 36: Evolución del módulo elástico (E'), módulo viscoso (E'') y la tangente de pérdidas ($\tan(\delta)$) con la temperatura (T).

El comportamiento de la masa con respecto a la temperatura se puede dividir en tres zonas: una primera en la que E' y E'' se mantienen prácticamente constantes (25 a 50 °C) hasta llegar a un punto de inflexión (aproximadamente a 50-60 °C), que corresponde a la temperatura de transición vítrea. De hecho, esta transición se suele asociar a un máximo de la tangente de pérdidas, como se puede observar en la figura (Pérez-Puyana, Felix, Romero y Guerrero, 2016). Cabe destacar que la temperatura de transición vítrea obtenida para la masa (50 °C) es mucho menor a la obtenida para la harina (160 °C). Esta disminución de la temperatura de transición vítrea se debe probablemente al uso de la glicerina (plastificante), que facilita el movimiento de las cadenas poliméricas durante su calentamiento. En segundo lugar, tras el punto de inflexión, se incrementa el módulo elástico y disminuye el viscoso con una importante bajada de la tangente, probablemente por una reordenación de la estructura. Por último, el módulo elástico desciende ligeramente pero acompañado por un descenso en el viscoso evidenciando un cambio a consecuencia del aumento de la temperatura (> 75 °C). Este comportamiento puede deberse a la presencia de almidones en la muestra, los cuales mejoran las propiedades mecánicas de la misma durante su gelificación, conduciendo a cambios estructurales en las muestras.

5.2.3. Inyección

Los parámetros seleccionados en el moldeo por inyección de acuerdo con la caracterización de la masa son los presentados en la Tabla 8. Como se puede observar, la temperatura de transición vítrea se utilizó como temperatura de la cámara de preinyección, ya que esta temperatura hace que la masa tenga la menor viscosidad posible, facilitando su inyección (paso del cilindro al molde). Por otro lado, se optó por estudiar tres temperaturas de molde, para evaluar las diferencias encontradas a diferentes temperaturas de consolidación. Así se probó con 70, 90 y 110°C. Se puede observar que, en todos los casos, la temperatura de la cámara de preinyección es inferior a la del molde. Esta característica es importante para que se consoliden este tipo de sistemas, observándose en otros estudios con sistemas similares (Jiménez-Rosado, Pérez-Puyana, Cordobés, Romero y Guerrero, 2019; Félix, Pérez-Puyana, Romero y Guerrero, 2017). En cuanto a las presiones utilizadas, se escogieron

aquellas que dieron buenos resultados en estudios anteriores (Pérez-Puyana, Ramos, Carvajal-Piñero, Félix y Bengoechea, 2018), correspondiendo a valores intermedios que posibilita la inyectora.

Tabla 8: Parámetros empleados en el moldeo por inyección del bioplástico.

| Bioplástico | T cilindro de inyección (°C) | T molde (°C) | Presión inyección (bar) | Presión en molde (bar) |
|-------------|------------------------------|--------------|-------------------------|------------------------|
| 50-70 | 50 | 70 | 500 | 200 |
| 50-90 | 50 | 90 | 500 | 200 |
| 50-110 | 50 | 110 | 500 | 200 |

Cabe comentar la gran fragilidad de los sistemas elaborados, para cualquiera de las temperaturas usadas (Figura 37). De esta forma, incluso antes de desmoldarlo ya presentaron grietas, sufriendo algunas roturas durante el proceso. Esto hizo que muchos de los bioplásticos moldeados tuvieran que desecharse. Esta fragilidad se le achaca a la baja cantidad de proteína presente en los sistemas, la cual es la que funciona de anclaje para consolidar el bioplástico, así como la cantidad de impurezas que contienen. No obstante, los bioplásticos obtenidos se caracterizaron para evaluar sus propiedades.

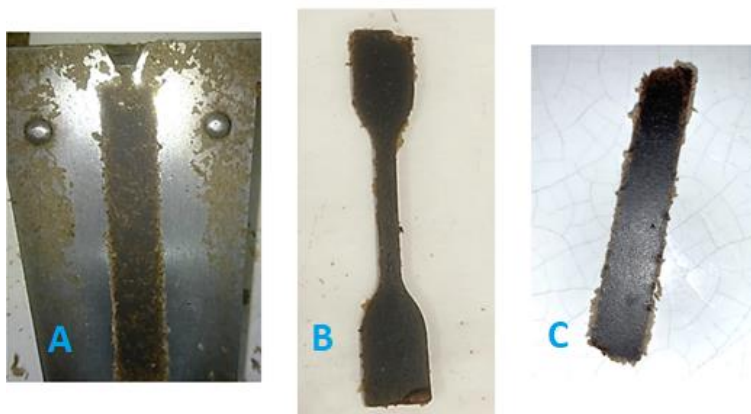


Figura 37: Probetas obtenidas del proceso de inyección (Cilindro 50°C – Molde 90°C). A: probeta rectangular en su molde. B: probeta de pajarita desmoldada. C: probeta rectangular desmoldada

5.3. Caracterización del bioplástico

5.3.1. Ensayos a tracción

Mediante los ensayos de tracción se determinó los esfuerzos a tracción que pudo aguantar el bioplástico hasta su ruptura. De esta forma, en la Figura 38 se

observa los perfiles de esfuerzo frente a la deformación de los bioplásticos obtenidos con diferentes temperaturas de moldeo.

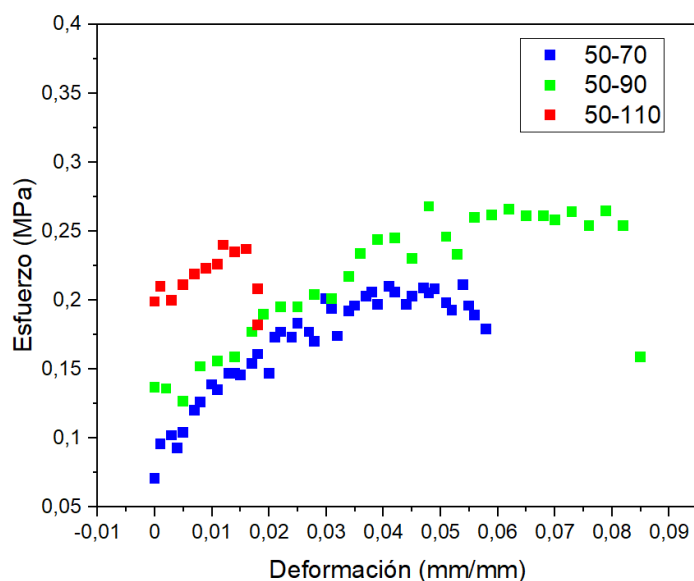


Figura 38: Curvas de esfuerzo-deformación para los bioplásticos procesados a diferentes temperaturas de moldeo.

En todas las probetas se observa un comportamiento similar. Así, todas pasan por una zona elástica, donde la relación entre la deformación y el esfuerzo es lineal, rompiendo sin mostrar ninguna zona plástica en su perfil. Estos resultados evidencian la tenacidad de los bioplásticos, los cuales soportan cierta deformación recuperable antes de su rotura, pero no son capaces de soportar deformaciones que cambien su estructura. En cuanto a las diferentes temperaturas de moldeo, se observa que los bioplásticos 50-110°C son los que rompen antes, mientras que los bioplásticos 50-90°C los que aguantan mayores deformaciones. Estos resultados son coherentes con el estudio del comportamiento de la masa con la temperatura, ya que a 110 °C se observaba un decaimiento de las propiedades mecánicas de la masa, mientras que a 90°C los valores de los módulos son aún altos. No obstante, los bioplásticos 50-70°C, que es la temperatura donde se alcanza el máximo de E' y E'' en la rampa de temperatura de la masa, no son los que mejores propiedades a tracción tienen. Esto se debe posiblemente a que aún no se ha consolidado la gelificación del almidón a esta temperatura, haciendo que el bioplástico aún no llegue a su máximo potencial de estructuración.

Con el objetivo de comparar los diferentes sistemas, en la Figura 39 se presentan los diferentes parámetros (módulo de Young, deformación en la rotura y tensión máxima) obtenidos de los ensayos a tracción.

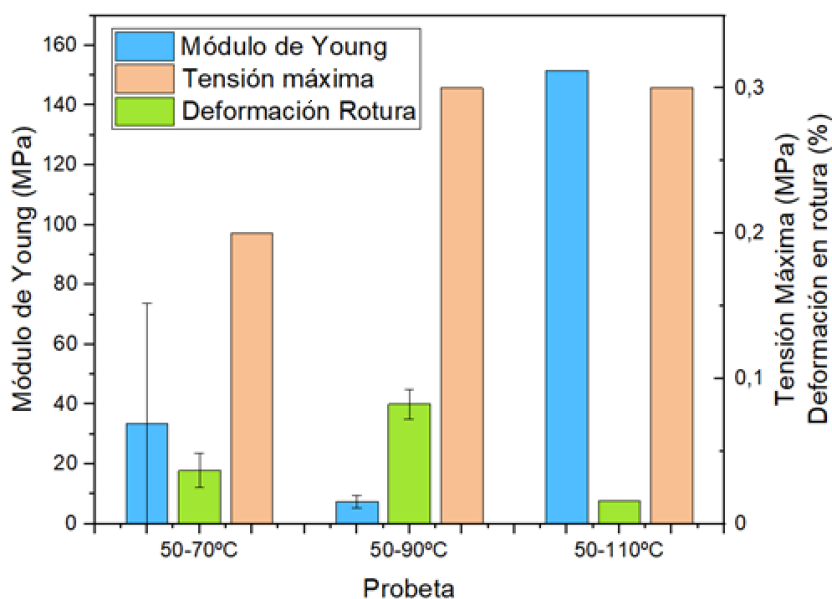


Figura 39: Parámetros obtenidos de ensayo a tracción para las diferentes probetas según su temperatura de procesado: Módulo de Young, deformación en la rotura y tensión máxima.

En primer lugar, se observa una gran diferencia en los Módulos de Young de los tres sistemas. Así, para los bioplásticos de 50-110°C el Módulo de Young es muy alto en comparación con las otras dos, lo que indica una gran rigidez de las mismas, hecho que se comprobó al intentar desmoldar las probetas teniendo como resultado la ruptura de la mayoría ellas (esto supuso que solo se pudiese realizar el ensayo a una probeta, y es por eso que no se representa el error). Las probetas de 50-70°C presentan un Módulo de Young intermedio, aunque con un error considerable debido a las diferencias mostradas por dichas probetas en el ensayo, esto puede deberse a la existencia de trazas no homogéneas en las mismas y a la rotura no homogénea de las probetas (Figura 40). Por último, las probetas de 50-90°C presentan un Módulo de Young muy bajo. Este valor tan pequeño se traduce en probetas menos rígidas. Esto se evidencia a que son los bioplásticos más flexibles y maleables, lo que se pudo comprobar al desmoldar las probetas, pues la mayoría se extrajeron del molde sin problema, además de presentar la mayor deformación máxima. No obstante, en todos los casos estos valores son muy diferentes a los obtenidos en otros estudios con sistemas proteicos, lo que demuestra que la

cantidad de proteína presente en la materia prima usada es un parámetro crítico a la hora de definir las propiedades mecánicas de los bioplásticos (Fernández-Espada, 2016).

Las deformaciones en la rotura concuerdan con los valores de los módulos de Young, pues a mayor módulo menor deformación. Así, las probetas de mayor módulo (las más rígidas) rompieron tras una pequeña elongación, mientras que las de menores módulos (más flexibles) sufrieron una mayor elongación antes de la ruptura pero a menores esfuerzos. Este comportamiento es característico de materiales en general y de polímeros en particular (Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis, 2012). Respecto a las tensiones máximas, fueron muy similares para todos los ensayos, siendo algo menor en las probetas de 50-70°C, probablemente a consecuencia de la menor temperatura de procesado.



Figura 40: Probetas de pajarita tras su ruptura en ensayo de tracción.

5.3.2. Ensayos a flexión

Mediante este ensayo se determinó la respuesta a flexión de los diferentes bioplásticos. En primer lugar, se determinaron las deformaciones críticas mediante barridos de deformación, teniéndose estos datos en cuenta para los posteriores barridos de frecuencia realizados. En la Figura 41 se observan los módulos elásticos (E'), módulos viscosos (E'') y las tangentes de pérdidas ($\tan(\delta)$) de los barridos de frecuencia para los bioplásticos estudiados.

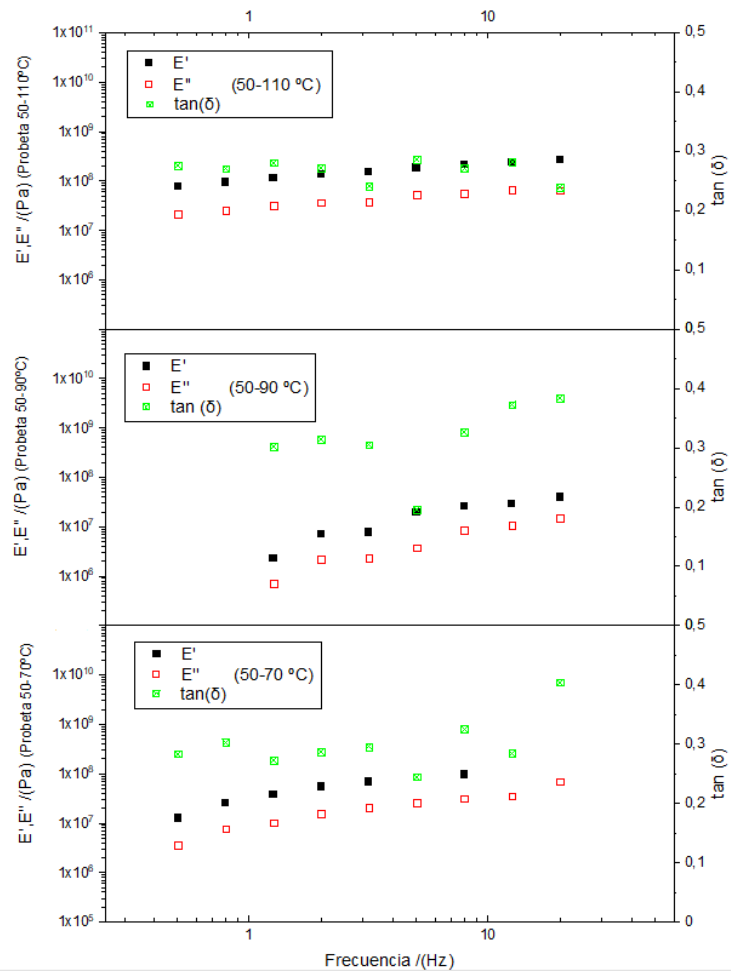


Figura 41: Barrido de frecuencia de los bioplásticos procesados a diferentes temperaturas de molde.

En primer lugar, se puede observar que E' se encuentra en todo el rango de estudio por encima de E'' ($\tan(\delta) < 1$), lo que indica el fuerte carácter sólido de los bioplásticos. Sin embargo, en todos los casos que E' y E'' son dependientes con la frecuencia aplicada, mostrando la poca estabilidad de los sistemas frente a un esfuerzo a flexión. Para el sistema 50-110 °C, se observan valores de E' algo más altos que para los otros dos, probablemente por su mayor rigidez.

Una vez más, y a modo de comparación, en la Figura 42 se aportan los valores de E' y $\tan(\delta)$ determinados en el ensayo de flexión a 1 Hz (E'_1 y $\tan(\delta)_1$, respectivamente). En ella se observa cómo las probetas de 50-90°C presentan un carácter más elástico que las de 50-70°C y 50-110°C, siendo además su desviación más pequeña (al ser sistemas más estables). Para los bioplásticos de 50-110°C el valor de E' es algo más alto, como ya se observó en la Figura 41. Este aumento en el módulo se debe a la poca estabilidad de los sistemas, por ser estos muy frágiles solo pudiéndose analizar un barrido de frecuencia sin

repeticiones, de ahí la no aparición de las barras de desviación en este sistema. Por otro lado, en cuanto a la tangente de pérdidas, todos los valores se encuentran entre 0,25 y 0,3, similares a los encontrados en otros bioplásticos (Jiménez-Rosado, Cordobés, Guerrero, Ruiz-Domínguez, 2017). Entre los diferentes sistemas de nuevo el sistema 50-90 °C muestra valor algo más alto, debido posiblemente a la mayor deformabilidad de las mismas (mayor influencia de E'' con respecto a E'), tal y como se determinó anteriormente.

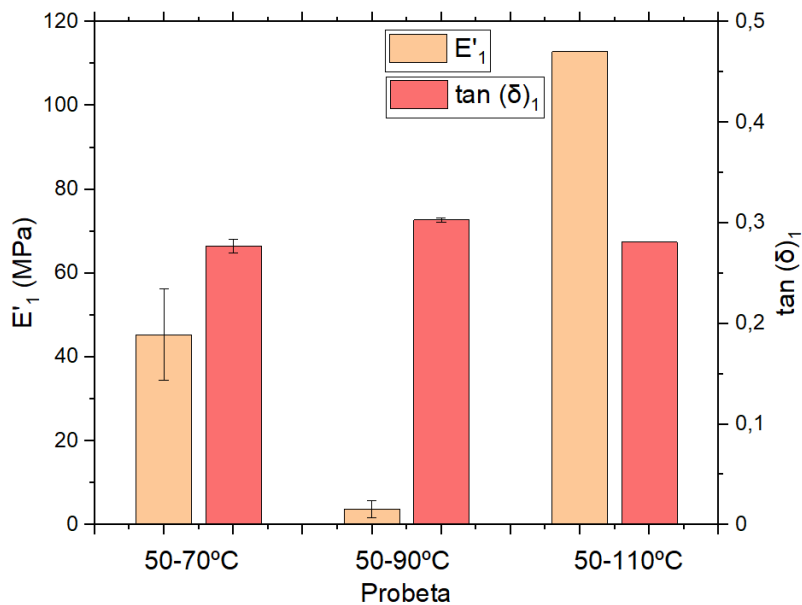


Figura 42: Parámetros obtenidos de los ensayos de flexión para los diferentes bioplásticos procesados a diferentes temperaturas de molde: E'_1 y $\tan(\delta)_1$.

5.3.3. Capacidad de absorción de agua

Mediante este ensayo se determinó la capacidad de absorción de agua de los bioplásticos procesados. En la Figura 43 se presentan los datos correspondientes a capacidad de absorción de agua, pérdida de material soluble e hinchamiento de los bioplásticos procesados con diferentes temperaturas de moldeo. Se observa que la mayor capacidad de absorción de agua se produjo en los bioplásticos de 50-70 °C, posiblemente por una menor estructuración debido a su temperatura de procesado, lo que las hizo más porosas y con mayor capacidad de hincharse. Sin embargo, solo los bioplásticos de 50-90 °C pudieron ser medidas a diferentes tiempos de permanencia en agua (2, 24 y 48 horas), pues el resto se deshicieron. No obstante, cabe destacar que, aunque llegan a absorber una cantidad superior de agua (mayor al 200%), ninguno de ellos tiene una capacidad de absorción

de agua mayor al 1000%, no pudiéndose considerar como bioplásticos superabsorbentes (Zohourian y Kabiri, 2008). Respecto a los bioplásticos de 50-110 °C, señalar que solo se pudieron medir los correspondientes a las 24h puesto que debido a su fragilidad los de 2h se deshicieron al extraerlos del agua, imposibilitando su medida.

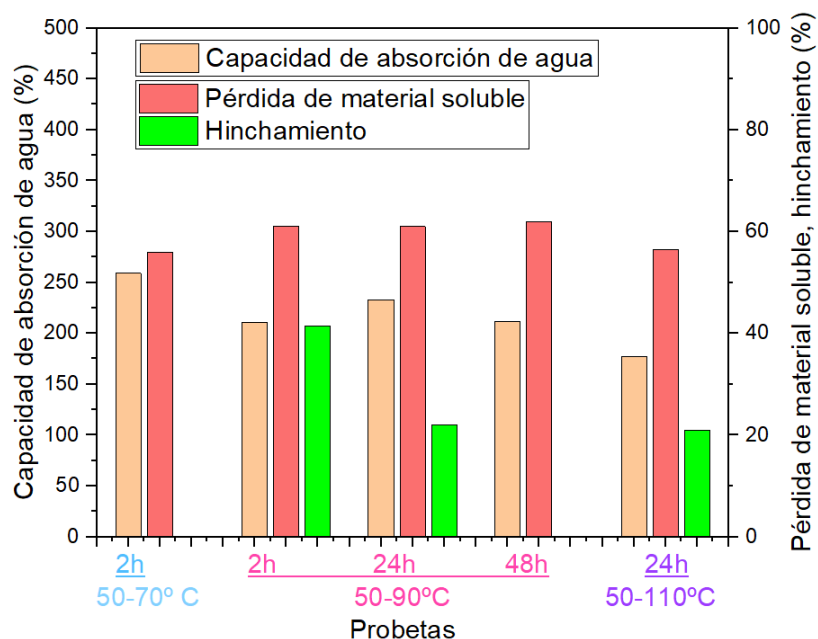


Figura 43: Valores de capacidad de absorción de agua, pérdida de material soluble e hinchamiento para los bioplásticos procesados a diferentes temperaturas de molde.

Respecto a la pérdida de material soluble se observa en todos los caso que se encuentra entorno al 60%, lo que podría relacionarse con la pérdida de la glicerina, que suponía un 50% del material, junto con algunos otros compuestos solubles, como parte de la proteína y sales. Cabe mencionar que en el bioplástico 50-90°C, la pérdida de material soluble es prácticamente idéntico en las tres ocasiones, lo que sugiere que el material soluble se pierde en las dos primeras horas de inmersión, estabilizándose un equilibrio entre la fase acuosa y el sólido que no se modifica después de 48 horas de inmersión.

Respecto al hinchamiento, este es mayor en periodos cortos de permanencia en el agua y en las probetas menos rígidas (50-90°C), lo que determina que los bioplásticos pueden soportar mayores hinchamientos a menores tiempos debido a sus mejores propiedades mecánicas, ya que mientras mayor es su contacto con el agua, más débiles son sus estructuras.

6. CONCLUSIONES

La idea original fue la extracción de un concentrado proteico del bagazo de cerveza y el procesado de un bioplástico a partir de ellas, no obstante, no pudo desarrollarse por encontrar un bajo contenido proteico en el bagazo. Como solución se desarrolló un bioplástico a base de harina de bagazo de cerveza, el cual se pudo moldear a diferentes temperaturas de molde (70, 90 y 110 °C). En cuanto sus propiedades, los bioplásticos procesados con una temperatura de molde de 90°C son los que presentaron mejores propiedades en todos los ensayos (tracción, flexión y absorción de agua), seleccionándose esta temperatura como la óptima para el procesado de estos materiales. En general, los bioplásticos obtenidos presentaron una consistencia media-baja, siendo difícil su desmoldeo por rotura, probablemente por la falta de homogeneidad de la harina empleada, pues a pesar de haber sido triturada y tamizada, su grano no era completamente homogéneo. En cualquier caso, estas matrices bioplásticas tienen alta capacidad de absorción que permiten su utilización como matrices para el almacenamiento y liberación de agua con aplicaciones en horticultura y agricultura.

En comparación con otros estudios, la materia prima elegida no fue la óptima para el objetivo buscado en un inicio, sin embargo, las propiedades finales podrían ser mejoradas con la adición de aditivos. Por lo que, por lo general, este estudio ha abierto la posibilidad de la utilización de una nueva materia prima, procedente de un residuo alimentario, para la fabricación de bioplásticos. No obstante, es necesario estudios futuros para que su utilización sea favorable. De esta forma, se plantea en estudios futuros, no solo la optimización de los otros parámetros de moldeo por inyección, como pueden ser un cambio en las presiones y tiempos usados, sino también tratamiento de separación de componentes de la materia prima o la inclusión de aditivos, que sin encarecer en demasía el producto final, mejoren las propiedades de los bioplásticos elaborados.

7. BIBLIOGRAFÍA

- AC T51-808. Plásticos. Évaluation expérimentale de l'oxobiodégradabilité de matériaux polyoléfiniques sous forme de films. Méthodologie et exigences.
- A.O.A.C. (2000). Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 17th Edition, Washington Dc.
- ALBACETE RODRÍGUEZ, C. Efecto de la humedad y del glicerol en las transiciones de fase de biopolímeros: proteína de guisante y quitosano. Trabajo Fin de Grado, Universidad Politécnica de Valencia, 2013. p. 3-4
- ALIYU, S.; BALA, M. Brewer's spent grain: a review of its potentials and applications. *African Journal of Biotechnology*, 2011, vol. 10, nº 3, pp. 324-331.
- ÁLVAREZ-CASTILLO, M. E.; BENGOCHEA, C.; GUERRERO, A. Desarrollo de materiales superabsorbentes a partir de plasma porcino. Influencia de la formulación. *Afinidad: Revista de Química Teórica y Aplicada*, 2019, 76 (586), pp. 103-110.
- AREA, M.C.; PARK, S. W. Bio-productos y bio-materiales a partir de la biorrefinería de residuos agro y foresto-industriales. En *Panorama de la industria de celulosa y papel y materiales lignocelulósicos 2016*. Universidad Nacional de Misiones, 2017. pp. 137-138.
- ASHTER, S. A. Introduction to Bioplastics Engineering. William Andrew is an imprint of Elsevier, 2016. pp. 1, 20, 153-154.
- BARRAGÁN, B.; TÉLLEZ DÍAZ, A.; LAGUNA, A. Utilización de residuos agroindustriales. *Revista Sistemas Ambientales*, 2008, vol. 2, nº 1, pp. 45-46.
- BAYDAR, N. G.; ÖZKAN, G.; SAĞDIÇ, O. Total phenolic contents and antibacterial activities of grape (*Vitis vinifera* L.) extracts. *Food control*, 2004, vol. 15, nº 5, p. 335.
- BELTRÁN RICO, M; MARCILLA GOMIS, A. Tecnología de polímeros: procesado y propiedades. Publicaciones de la Universidad de Alicante, 2012.
- BENGOCHEA, C.; ARRACHID, A.; GUERRERO, A.; HILL, S. E; MITCHELL, J. R. Relationship between the glass transition temperature and the melt flow behavior for gluten, casein and soya. *Journal of Cereal Science*, 2007, vol. 45, nº 3, p. 275-284.
- BS 8472: 2011. Methods for the assessment of the oxo-biodegradation of plastics and of the phyto-toxicity of the residues in controlled laboratory conditions.
- CASP, A. Malta y Cerveza. Tecnología de los alimentos de origen vegetal, Editorial Síntesis, 2014, Vol. 2.
- Cerveceros de España y Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA). *Informe socioeconómico del sector de la cerveza en España*. BOE, 2018.

CHAVES, D; TERRANOVA, S.; CHAPARRO, P. Revalorización de subproductos del vino como aporte a la industria de alimentos ya un desarrollo sostenible. En *Alimentos Hoy*, 2017, vol. 25, nº 40, pp. 20-22.

Contextoganadero. Consultado el día 14 de junio de 2020 en: www.contextoganadero.com/ganaderia-sostenible/bagazo-de-cebada-una-alternativa-para-alimentar-al-ganado

CORDEIRO MARTÍNEZ, H.; ÁLVAREZ-CASAS, M.; LORES, M.; y DOMÍNGUEZ, J. Vermicompostaje del bagazo de uva: fuente de enmienda orgánica de alta calidad agrícola y de polifenoles bioactivos. *Recursos rurales: revista oficial do Instituto de Biodiversidade Agraria e Desenvolvimento Rural (IBADER)*, 2013, nº 9, pp. 55-63.

DE ALMEIDA, A.; RUIZ, J. A.; LÓPEZ, N. I.; PETTINARI, M. J. Bioplásticos: una alternativa ecológica. *Química Viva*, 2004, vol. 3, nº 3, pp. 123-124.

Departamento de Física aplicada 3, Universidad de Sevilla. Consultado el día 3 de Abril de 2020, en: <http://laplace.us.es/wiki/index.php/Archivo:Regimenes-resorte.png>

DOMÍNGUEZ-DOMÍNGUEZ, M.; ÁLVAREZ-CASTILLO, A.; GRANADOS-BAEZA, M.; HERNÁNDEZ-CAMPOS, F. Estudio de la cinética del pretratamiento e hidrólisis ácida del bagazo de caña de azúcar. *Revista Iberoamericana de polímeros*, 2012, vol. 13, nº 4, p. 201.

Ecoticias. Consultado el día 19 de Marzo de 2020, en: <https://www.ecoticias.com/residuos-reciclaje/182216/Bioplasticos-basicos-cumplimiento-objetivos-reciclaje>

ESTEBAN TORRENTE, S. Aprovechamiento de los subproductos generados en la industria cervecera. Trabajo Fin de Grado, Universidad Complutense, 2019. p. 11.

European-bioplastics. Consultado el día 12 de Marzo de 2020, en: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>

FÉLIX, M. Valorización de subproductos y residuos de la industria del cangrejo rojo en base a su contenido proteico. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 2016.

FELIX, M.; PEREZ-PUYANA, V.; ROMERO, A.; GUERRERO, A. Production and characterization of bioplastics obtained by injection moulding of various protein systems. *Journal of Polymers and the Environment*, 2017, vol. 25, nº 1, pp. 91-100.

FERNÁNDEZ, N. Plásticos biodegradables. Una vía para disminuir la contaminación ambiental. *Encuentro con la Química*, 2018, vol. 4, nº 3, pp. 9-11.

- FERNÁNDEZ-ESPADA, L. Desarrollo de materiales bioplásticos proteicos con elevada capacidad de absorción de agua. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 2016.
- FERRARI, J. L.; VILLAGRA, S.; CLAPS, L.; TITTONEL, P. Reutilización de bagazo de cebada cervecera por secado y peletización como suplemento forrajero. *Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA)*, 2017, nº 67, p. 43.
- FERREYRA, J. C.; KUSKOSKI, E. M.; BORDIGNON, L. M. T.; BARRERA, A. D.; FETT, R. Propiedades emulsificantes y espumantes de las proteínas de harina de cacahuete (*Arachis hypogaea* Lineau). *Grasas y Aceites*, 2007, vol. 58, nº 3, pp. 264-269.
- GARCÍA, S. Referencias históricas y evolución de los plásticos. *Revista Iberoamericana de polímeros*, 2009, vol. 10, nº 1, pp. 71-80.
- GÓMEZ-MARTÍNEZ, D. P. Desarrollo de bioplásticos a partir de subproductos agroalimentarios con aplicaciones en envases y matrices de difusión. Tesis Doctoral, Universidad de Huelva, 2013.
- HERRERA, L; CARREÑO, L.; VELASCO, E. Mejoramiento de las propiedades mecánicas de un bioplástico a base de almidón mediante la adición de TiO₂. *Informador Técnico*, 2018, vol. 82, nº 2 SI, pp. 34-38.
- Instituto Nacional de Estadísticas (INE). *Cuentas medioambientales: cuentas de los residuos*. Notas de prensa. 2019. Consultado el día 25 de Marzo de 2020, en: https://www.ine.es/dyngs/INEbase/es/operacion.htm?c=Estadistica_C&cid=1254736176841&menu=ultiDatos&idp=1254735976612
- JIMÉNEZ-ROSADO, M.; CORDOBÉS, F.; GUERRERO, A.; RUIZ-DOMÍNGUEZ, M. Desarrollo de matrices con base proteica de soja para horticultura conteniendo zinc como micronutriente. Ed. 3Ciencias, *Área de Innovación y Desarrollo, S.L.*, 2017.
- JIMÉNEZ-ROSADO, M.; PÉREZ-PUYANA, V.; CORDOBÉS, F.; ROMERO, A.; GUERRERO, A. Evaluación de diferentes métodos de desarrollo de matrices proteicas de soja con zinc incorporado para su uso en horticultura. *Avances en la investigación en ciencia e ingeniería*, 2019, vol. 52, p. 115.
- KABASCI, S. *Bio-based plastics: materials and applications*. Chichester, West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons Inc., 2014. p. 2.
- MARTÍN, P. C. El uso de residuales agroindustriales en la alimentación animal en Cuba: pasado, presente y futuro. *Avances en Investigación Agropecuaria*, 2009, vol. 13, nº 3, p. 3-10.
- MARTINEZ BONILLA, D. Propuesta de modernización del filtro rotativo al vacío para mejorar el proceso de filtrado en la Empresa Agroindustrial Pomalca. Tesis Doctoral, Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo, 2019.

- MAAM (Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente). *Producción y consumo sostenibles y residuos agrarios*, 2012, pp. 24-26.
- Mundo Verde. Consultado el 18 de Abril de 2020, en: <https://www.diariohispaniola.com/noticia/39579/mundo-verde/tecnologia-verde-colorantes-naturales.html>
- MUSSATTO, S. I., DRAGONE, G. ROBERTO, IC. Brewers' spent grain: Generation, characteristics and potential applications. *Journal of Cereal Science*, 2006, vol. 43, nº 1, pp. 1-14
- NaturePlast. L'expert en Bioplastiques. 2016. Consultado el 15 de Abril de 2020, en: <http://natureplast.eu/es/aplicaciones-de-los-bioplasticos/>
- NEILA, M. Abengoa. (2016). Las ventajas de los bioplásticos. Consultada el día 18 de Mayo de 2020, en <http://www.laenergiadelcambio.com/las-ventajas-de-los-bioplasticos>.
- Parlamento Europeo. (2018). *Plásticos en el océano: datos, consecuencias y nuevas normas europeas*. Consultado el día 25 de Marzo de 2020, en: <https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/society/20181005STO15110/plasticos-en-el-oceano-datos-efectos-y-nuevas-normas-europeas-infografia>
- PEARSON, A. M.; HUDSON, B. J. F. Developments in food proteins. En *Soy proteins*. Applied Science Publishers LTD Essex, England, 1983, pp. 67-108.
- PENAGOS, J. I. Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 2013, vol. 3, nº 3, p. 134.
- PEÑA, D. A.; ARROYO, B. A.; GÓMEZ, P. *Bioquímica*. Ed. Limusa, 2004. p. 143.
- PERERA, C.; BROWN, R. H. A new method for lipid extraction at ambient temperature. *CYTA-Journal of Food*, 1996, vol. 1, nº 3, pp. 13-18.
- PÉREZ PUYANA, V. M. Development of novel scaffolds from nanostructured biopolymer matrices with applications in Tissue Engineering. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla. 2019.
- PEREZ-PUYANA, V. M.; FELIX, M.; ROMERO, A.; GUERRERO, A. Characterization of pea protein-based bioplastics processed by injection moulding. *Food and Bioproducts Processing*, 2016, vol. 97, p. 100-108.
- PÉREZ PUYANA, V. M.; RAMOS, M.; CARVAJAL, J. M.; FÉLIX, M.; BENGOCHEA, C. Estudio de la etapa de mezclado en el desarrollo de los bioplásticos a base de proteína de guisante. pp. 157-163. En: IV Jornada de Investigación y Postgrado. Ed. 3ciencias. 2018. ISBN 978-84-948577-6-8
- PERNALETE, Z.; PIÑA, F.; SUÁREZ, M.; FERRER, A.; AIELLO, C. Fraccionamiento del bagazo de caña de azúcar mediante tratamiento

amoniaco: efecto de la humedad del bagazo y la carga de amoníaco. *Bioagro*, 2008, vol. 20, nº 1, pp. 3-10.

PICADO, A.; MENDIETA, R.; PORRAS, L.; MARTÍNEZ, J. Diseño de un sistema para la recuperación de cerveza residual y secado de la levadura sobrante. Artículo de Investigación, *Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ingeniería Química, Laboratorio de Secado e Ingeniería de Procesos. Nicaragua*, 2002.

PILLA, S. (ed.). *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications*. John Wiley & Sons, 2011, pp. 1-2

Plasticstar. Consultado el día 27 de marzo de 2020, en: <https://plasticstar.io/bioplastic-derived-from-cactus-leaves>

RAYAS, J. A.; RODRÍGUEZ-VERA, R.; MARTÍNEZ, Amalia. Medición del módulo de Young en el hule látex usando ESPI. *Revista mexicana de física*, 2003, vol. 49, nº 6, pp. 555-564.

REAL ACADEMIA ESPAÑOLA (RAE): *Diccionario de la lengua española*, 23ª ed., [versión 23.3 en línea]. Consultado el día 30 de marzo de 2020, en: <https://dle.rae.es>

Residuosprofesional, Consultado el día 14 de junio de 2020 en: www.residuosprofesional.com/bagazo-cana-azucar-papel-reciclado/

Retema. Consultado el día 17 de Febrero de 2020 en: <https://www.retema.es/noticia/damm-transforma-el-100-del-bagazo-de-la-fabricacion-de-cerveza-en-alimento-para-ganad-pqHfP>

SAVAL, S. Aprovechamiento de residuos agroindustriales: pasado, presente y futuro. *BioTecnología*, 2012, vol. 16, nº 2, pp. 15-16.

TALENS OLIAG, P. Caracterización del comportamiento viscoelástico de un alimento mediante un ensayo oscilatorio. Artículo Docente, Universitat politècnica de Valencia, 2018.

UNE-EN 13432: 2001. Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradación. Programa de ensayo y criterios de evaluación para la aceptación final del envase o embalaje.

UNE-EN 14995: 2007. Plásticos. Evaluación de la compostabilidad. Programa de ensayo y especificaciones.

UNE-EN ISO 62: 2008. Plásticos. Determinación de la absorción de agua.

UNE-EN ISO 527-2: 2012. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión.

UNE-EN ISO 14853: 2018. Plásticos. Determinación de la biodegradabilidad anaerobia final de los materiales plásticos en medio acuoso. Método por medición de la producción de biogás.

UNE-EN ISO 14855-1: 2005. Plásticos. Determinación de la biodegradabilidad aeróbica final de materiales plásticos en condiciones de compostaje controlados, métodos según el análisis de Carbono generado. Parte I. Método General.

UNE-EN ISO 17556: 2020. Plásticos. Determinación de la biodegradabilidad aeróbica última de materiales plásticos en el suelo mediante la medición de la demanda de oxígeno en un respirómetro o la cantidad de dióxido de carbono generada.

Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Consultado el día 15 de Mayo de 2020 en: <https://iupac.org/>

VALIENTE, C.; ARRIGONI, E.; CORRALES, J. R.; ESTEBAN, R. M.; AMADÒ, R. Composición de la fibra alimentaria en el orujo de aceituna. Aminoácidos asociados a la fibra insoluble, soluble y total. *Grasas y aceites*, 1995, vol. 46, nº 2, pp. 98-102.

VARGAS CORREDOR, Y. A.; PÉREZ PERÉZ, L. I. Aprovechamiento de residuos agroindustriales en el mejoramiento de la calidad del ambiente. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 2018, vol. 14, nº 1, pp. 63-67.

VEGA, C. A.; BRIZUELA, N. Y. M.; TOGO, J. S. S.; RODRÍGUEZ, M. V. Revalorización de los residuos agroindustriales. En *Cadenas de valor e innovación. Editorial Ujed*, 2019, pp. 177-180.

VIEIRA, M. G. A., DA SILVA, M. A., DOS SANTOS, L. O.; BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, 2011, vol. 47, nº 3, pp. 254-263.

WATERBORG, J. H. The Lowry method for protein quantitation. En *The Protein Protocols handbook*. Humana Press, Totowa, NJ, 2009, pp. 7-10.

Wikipedia. Consultado el día 14 de junio de 2020 en: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mthomebrew_pomace.JPG

ZOHOURIAN, M. M.; KABIRI, K. Superabsorbent polymer materials: a review. *Irian Polymer Journal*, 2008, vol. 17, nº 6, pp. 451-477.