

Desarrollo de composites a partir de proteína de clara de huevo y subproductos hortofrutícolas.

V. Baquero-Aznar^{1,2}, M.L. Salvador², J. González-Buesa^{1,2}.

¹Departamento de Ciencia Vegetal, Centro de Investigación y Tecnología Agroalimentaria de Aragón (CITA), Instituto Agroalimentario de Aragón – IA2, Av. Montañana 930, 50059 Zaragoza, Spain

²Grupo de Investigación en Alimentos de Origen Vegetal, Instituto Agroalimentario de Aragón – IA2 (Universidad de Zaragoza-CITA), Miguel Servet 177, 50013 Zaragoza, Spain

Email: vbaquero@cita-aragon.es

Resumen

Los polímeros basados en proteínas pueden ser una alternativa sostenible para reemplazar los materiales derivados del petróleo utilizados en el envasado de frutas y hortalizas. Sin embargo, su elevado coste, la baja procesabilidad o unas características técnicas limitadas reducen sus potenciales aplicaciones. Particularmente, a partir de proteína de clara de huevo se pueden obtener films transparentes y con buenas propiedades mecánicas, pero sensibles a la humedad y con una permeabilidad al vapor de agua alta. Por otra parte, el sector hortofrutícola genera gran cantidad de subproductos de escaso valor intrínseco y residuos que requieren una gestión adecuada. El desarrollo de composites que incorporen estos subproductos, puede ser una opción para reducir la utilización de materias primas o incluso mejorar las propiedades de estos films, promoviendo la economía circular y la valorización de estos subproductos. Por ello, el objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la adición de hueso de melocotón, flores o túnicas de azafrán en las propiedades de films elaborados a partir de proteína de clara de huevo. Estos subproductos se incorporaron finamente particulados a la solución formadora de films en diferentes porcentajes (1, 2,5 y 5 %), obteniendo los films mediante termocompresión. La transmisión al vapor de agua y al oxígeno de los films no se modificó significativamente ($p > 0,05$), incluso a porcentajes elevados. Sin embargo, las propiedades mecánicas se vieron afectadas puesto que los composites eran más rígidos. Esto se manifestó en un descenso en la elongación, que fue más acusado al aumentar el porcentaje del aditivo, llegando a ser de entre un 54 - 76 % dependiendo del subproducto.

Palabras clave: composite, bioplásticos, envasado.

INTRODUCCIÓN

La producción de plástico mundial se ha incrementado en las últimas décadas alcanzando más de 400 millones de toneladas en 2022 (Europe Plastics, 2023). Con los datos de 2021, el 90% de los plásticos que se produjeron derivaban de materias primas de origen fósil y el 44% de la producción se destinó a su uso en el envasado. (Europe Plastics, 2022). Además, hasta 2015, se han generado en el mundo en torno a 6300 millones de toneladas de residuos plásticos, de los que un 79% se ha acumulado en los vertederos o en el medio natural (Geyer *et al.*, 2017). Si se mantiene esta tendencia, en 2050 se habrán acumulado 12000 millones de toneladas de residuos plásticos (Geyer *et al.*, 2017).

Los plásticos biobasados podrían ser una solución para sustituir los envases derivados del petróleo ya que son biodegradables y reciclables (Amin *et al.*, 2021). No obstante, estos materiales no poseen las características que los plásticos convencionales, ya que tienen escasa procesabilidad, son frágiles, y sus propiedades barrera al vapor de agua son insuficientes para algunas aplicaciones, limitando su uso (Mekonnen *et al.*, 2013).

Se ha demostrado que las proteínas son materias primas apropiadas para el desarrollo de biopolímeros (Hernández-Izquierdo y Krochta, 2008). Comparado con otras proteínas, el estudio de la proteína de clara de huevo para el desarrollo de films ha sido limitado (Sood y Saini, 2022). Sin embargo, algunos trabajos afirman que los films de proteína de clara de huevo presentan buenas propiedades mecánicas, una alta barrera al oxígeno y son más transparentes que otros films de proteínas como las de suero de leche, de soja o zeína (Gennadios *et al.*, 1996; Gómez-Estaca *et al.*, 2016). Aunque presentan estas propiedades, tienen la limitación de ser sensibles al agua y de poseer una baja capacidad de barrera al vapor de agua.

La industria agroalimentaria mundial produce gran cantidad de subproductos en el procesamiento de alimentos, generando anualmente en torno a 190 millones de toneladas de subproductos como cáscaras, semillas, hojas, raíces, tortas/harinas oleaginosas y salvados (Hadidi *et al.*, 2024). Sería interesante incluir estos residuos dentro de un modelo de economía circular, ya que este tipo de economía se basa en el uso eficiente de los recursos minimizando residuos y reduciendo el uso de recursos primarios (Morsetto, 2020).

El uso de fibras y partículas derivadas de plantas, vegetales y semillas pueden sustituir o reducir el uso de materiales plásticos (Sujin Jose *et al.*, 2020). Además, el refuerzo de matrices poliméricas con residuos biológicos se utiliza para incrementar la dureza de la superficie, y la rigidez de los composites (Sujin Jose *et al.*, 2020).

Por todo esto, el objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la adición de hueso de melocotón, flores o túnicas de azafrán, en diferentes porcentajes, en las propiedades barrera y en las propiedades mecánicas de los films elaborados a partir de proteína de clara de huevo, mediante moldeo por compresión.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Para la formación de los films bio-basados se utilizó proteína de clara de huevo comercial (Bouwhuis Enthoven, Raalte, Overijssel, Países Bajos) y como plastificantes se utilizó glicerina de uso alimentario (Barcelonesa de drogas y productos químicos SA, Cornellà de Llobregat, Barcelona, España) y agua destilada.

Los subproductos agroalimentarios utilizados fueron hueso de melocotón obtenidos de agricultores locales de Puigmoreno (Teruel), y flores y túnicas de azafrán, obtenidos de agricultores locales de Calamocha (Teruel).

Procesado de los subproductos agroalimentarios

Los subproductos agroalimentarios obtenidos de la provincia de Teruel fueron procesados para su incorporación posterior en la formulación de los films. Los huesos de melocotón se lavaron para eliminar restos de pulpa y se rompieron para eliminar la semilla. Las flores y las túnicas de azafrán se secaron. Tras este procesado, todos los subproductos se trituraron con un molino semiindustrial obteniendo un producto granulado. Este granulado se clasificó por tamaños utilizando varios tamices desde 1 mm hasta 25 μm (CISA Sieving Technologies, Lliçà de Vall, Barcelona, España) colocados secuencialmente en una vibradora electromagnética FTL-0200 (Filtro Vibración SL, Badalona, Barcelona, España). Se seleccionó el granulado comprendido entre 50 y 100 μm .

Desarrollo de los films de proteína de huevo

El proceso de formación de los films de proteína de clara de huevo se muestra en la Figura 1. La solución formadora de films se elaboró a partir de una mezcla proteína de clara de huevo:glicerol:agua (1:0,5:0,5 p/p) y diferentes porcentajes de los distintos subproductos (1, 2,5 y 5%, respecto al peso de proteína). Los componentes se mezclaron durante 10 min en un mortero a temperatura ambiente. Tras la mezcla, la solución formadora de films se almacenó en refrigeración durante 24 h. Tras la estabilización, se colocaron 10 g de solución entre dos láminas de aluminio para evitar la adhesión de la solución en las placas metálicas. Los films se elaboraron mediante moldeo por compresión, usando una prensa hidráulica de platos calientes LP-S-50 (Labtech Engineering Co., Praksa, Muang, Samutprakarn, Tailandia). Se realizaron dos ciclos de compresión: en el primer ciclo se aplicó una temperatura de 130 °C y una presión de 150 bar durante 5 min, seguido de un ciclo de enfriamiento a 150 bar y 20 °C durante 5 min. Tras el procesado, se retiraron los films de las láminas de aluminio, se acondicionaron a 23 °C y 55% de humedad relativa durante al menos 48 h antes de su caracterización.

Caracterización de los films

Para la determinación de las propiedades barrera al vapor de agua de los films desarrollados se utilizó el equipo Mocon PERMATRAN-W® Model 3/34 (Minneapolis, EEUU), y el equipo Mocon OX-TRAN® Model 2/22 (Minneapolis, EEUU) para la medida de la permeabilidad al oxígeno. Para evitar la saturación de los sensores de los equipos, se utilizó un área efectiva de medida de 0,79 cm². Las medidas de permeabilidad de los films se realizaron todas a 23 °C y 50 % de humedad relativa. Los análisis se realizaron por triplicado y se testaron dos muestras por réplica. Los resultados se expresaron en g m⁻² d⁻¹.

La determinación de las propiedades mecánicas se realizó midiendo la resistencia mecánica a la extensibilidad, de acuerdo a la norma ASTM D 882-12, en un texturómetro TA.XTplus (Stable Micro Systems, Surrey, Reino Unido) y utilizando la mordaza de tensión A/TG-R. Para ello, se prepararon muestras de los films de 9 cm x 1 cm a las que se aplicó una fuerza de tracción de 18 N, midiéndose el alargamiento producido y la fuerza necesaria para su fractura. A partir de los datos de fuerza y deformación obtenidos en el ensayo, se calcularon la resistencia a la tracción, la elongación y del módulo de elasticidad.

El análisis de la distribución del residuo incorporado en el film se realizó visualmente mediante fotos realizadas utilizando una lupa óptica Stemi 2000-C (Zeiss, Oberkochen, Alemania) acoplada con una cámara AxioCam ERc 5s (Zeiss, Oberkochen, Alemania).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tasa de transmisión al oxígeno de los tres composites elaborados, junto con los valores obtenidos para films de proteína de clara de huevo a los que no se había incorporado ninguna carga, se muestran en la Figura 2. La adición de hueso de melocotón y de flores de azafrán, en porcentajes, ambos, del 2,5 y 5 % produjeron un aumento en la tasa de transmisión al oxígeno que no fue estadísticamente significativo. En el caso de las túnicas de azafrán, la tasa de transmisión al oxígeno no se modificó al aumentar la cantidad de subproducto en la matriz. La tasa de transmisión al vapor de agua (Figura 3) de los films reforzados con hueso de melocotón y con flores de azafrán también aumentó con respecto a los films sin carga. Sin embargo, al igual que en el caso del oxígeno, estas diferencias no fueron significativas. Al añadir túnicas de azafrán, se produjo una leve reducción de la transmisión del vapor de agua.

Las características mecánicas se vieron afectadas por la incorporación de los diferentes materiales en la matriz proteínica. La adición de subproductos supuso una reducción

significativa en la elongación hasta la rotura de los films ($p < 0,05$); y por lo tanto un incremento en el módulo de elasticidad. Esto fue así independientemente de la cantidad adicionada, siendo más acusado el cambio en las muestras que contenían un mayor porcentaje de subproductos (5 %). En este caso, la elongación se redujo desde 102.76% del film control hasta 47.11%, 36.53% y 24.21% para los films con hueso de melocotón, flores de azafrán y túnicas de azafrán, respectivamente (Tabla 1). Los films elaborados con túnicas de azafrán tienen una menor extensibilidad hasta ruptura y mayor módulo de elasticidad ($p < 0,05$) que los films elaborados con hueso de melocotón, pero ninguno de los dos se diferencia estadísticamente de los films con flor de azafrán. Por otra parte, todos los films presentaron fuerzas de rotura similares a la de los films sin carga (entre 6,53 y 7,38).

Los resultados obtenidos en la caracterización mecánica son similares a los obtenidos en otros composites con otros subproductos como cáscara de coco (Husseinyah y Mostopha, 2011; Olumuyiwa *et al.*, 2012), fibras de banana (Singh *et al.*, 2012), o polvo de bambú (Eze *et al.*, 2013a; Eze *et al.*, 2013b). En todos estos casos se observó la misma tendencia que la encontrada en este trabajo, ya que un aumento en el porcentaje del subproducto adicionado produjo una reducción de la elongación hasta la rotura y, consecuentemente, un aumento del módulo de elasticidad.

En la Figura 4 se muestran imágenes tomadas con la lupa óptica de los films sin carga y con un 5 % de subproductos incorporados en la matriz del film, pudiéndose apreciar la presencia de estos materiales de refuerzo, y observándose uniformidad en la distribución de los mismos. Se puede apreciar la presencia de puntos amarillos en las flores de azafrán, posiblemente atribuibles a granos de polen. Además, se constata que los subproductos derivados de las túnicas de azafrán exhiben una mayor presencia de fibras largas en comparación con otras muestras analizadas.

CONCLUSIONES

El uso de subproductos de la industria alimentaria para el refuerzo de films de proteína de clara de huevo puede ser una alternativa sostenible para reducir la cantidad de materia prima utilizada en la elaboración de éstos. Además, se fomenta el aprovechamiento de residuos, disminuyendo así los problemas generados por su gestión y eliminación. La rigidez de los films de proteína de huevo aumenta claramente con estas cargas incorporadas, especialmente con las obtenidas a partir de flores de azafrán, pero sin modificar las propiedades barrera de estos materiales. Visualmente se aprecia la presencia de partículas de los subproductos en la matriz proteínica, pudiendo llegar a causar un problema en el consumidor, ya que el aspecto visual del film o composite es un factor importante para los consumidores.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Gobierno de Aragón, a través del Fondo de Inversiones de Teruel (FITE 2019-2021) y por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España (proyecto PID2019-108080RR-I00, y contrato PRE2020-094379 a V. Baquero-Aznar).

REFERENCIAS

Amin, U., Khan, M. U., Majeed, Y., Rebezov, M., Khayrullin, M., Bobkova, E., Shariati, M. A., Chung, I. M., & Thiruvengadam, M. (2021). Potentials of polysaccharides, lipids and proteins in biodegradable food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules* Vol. 183, 2184–2198. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.182>.

Europe Plastics (2023) Plastics – the fast Facts 2023. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/>.

- Europe Plastics, (2022). Plastics – the Facts 2022. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>.
- Eze, I. O., Madufor, I. C., & Obifiegwu. Martin U. (2013a). The effects of bamboo powder on some mechanical properties of recycled low density polyethylene (RLDPE) composites. *Natural and Applied Sciences* 4, 409–419.
- Eze, I. O., Obidiegwu, M. U., & Eyarefe, S. O. (2013b). Some mechanical and end-use properties of bamboo powder filled low density polyethylene composites. *Natural and Applied Sciences* 4, 199–207.
- Gennadios, A., Weller, C. L., Hanna, M. A., & Froning, G. W. (1996). Mechanical and barrier properties of egg albumen films. *Journal of Food Science* 61(3), 585–589. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1996.tb13164.x>.
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* 3(7), 25–29. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Gómez-Estaca, J., Gavara, R., Catalá, R., & Hernández-Muñoz, P. (2016). The Potential of Proteins for Producing Food Packaging Materials: A Review. *Packaging Technology Science* 29(4–5), 203–224. <https://doi.org/10.1002/pts.2198>.
- Hadidi, M., Aghababaei, F., Gonzalez-Serrano, D. J., Goksen, G., Trif, M., McClements, D. J., & Moreno, A. (2024). Plant-based proteins from agro-industrial waste and by-products: Towards a more circular economy. *International Journal of Biological Macromolecules* Vol. 261. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129576>.
- Hernandez-Izquierdo, V. M., & Krochta, J. M. (2008). Thermoplastic processing of proteins for film formation - A review. *Journal of Food Science* 73(2), 30–39. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00636.x>.
- Husseinsyah, S., & Mostapha, M. (2011). The Effect of Filler Content on Properties of Coconut Shell Filled Polyester Composites. *Malaysian Polymer Journal* 6(1), 87–97.
- Mekonnen, T., Mussone, P., Khalil, H., & Bressler, D. (2013). Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *Journal of Materials Chemistry A* 1(43), 13379–13398. <https://doi.org/10.1039/c3ta12555f>.
- Morseletto, P. (2020). Targets for a circular economy. *Resources, Conservation and Recycling*, 153, 104553. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104553>.
- Olumuyiwa, A. J., Isaac, T. S., & Samuel, S. O. (2012). Study of Mechanical Behaviour of Coconut Shell Reinforced Polymer Matrix Composite. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 11(08), 780–784.
- Singh, V. K., Gope P. C., Sakshi, C., & Deepak Singh, B. (2012). Mechanical Behavior of Banana Fiber Based Hybrid Bio Composites. *Journal of Materials and Environmental Science* 3(1), 185–194.
- Sood, A., & Saini, C. S. (2022). Utilization of peel of white pomelo for the development of pectin based biodegradable composite films blended with casein and egg albumen. *Food Chemistry Advances* 1(March), 100054. <https://doi.org/10.1016/j.focha.2022.100054>.

Sujin Jose, A., Athijayamani, A., & Jani, S. P. (2020). A review on the mechanical properties of bio waste particulate reinforced polymer composites. *Materials Today: Proceedings* 37(Part 2), 1757–1760. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.360>.

TABLAS Y FIGURAS

Tabla 1. Elongación hasta la rotura y módulo de elasticidad de los films de proteína de clara de huevo reforzados con subproductos agroalimentarios (HM: hueso de melocotón; FA: flor de azafrán; TA: túnicas de azafrán).

Porcentaje	Elongación hasta rotura (%)			Módulo de Elasticidad (MPa)		
	HM	FA	TA	HM	FA	TA
0%	102.76±35.05 ^{A,a}	102.76±35.05 ^{A,a}	102.76±35.05 ^{A,a}	7.81±2.12 ^{A,a}	7.81±2.12 ^{A,a}	7.81±2.12 ^{A,a}
1%	61.89±21.44 ^{A,b}	51.65±14.28 ^{A,b}	46.07±14.97 ^{A,b}	12.91±5.45 ^{A,ab}	15.73±4.91 ^{AB,b}	20.02±7.37 ^{B,b}
2.5%	57.50±17.29 ^{A,b}	45.05±10.13 ^{AB,b}	32.38±7.06 ^{B,bc}	13.4±4.33 ^{A,b}	16.64±2.33 ^{A,b}	22.88±5.38 ^{B,b}
5%	47.11±17.73 ^{A,b}	36.53±8.01 ^{AB,b}	24.21±9.85 ^{B,c}	16.56±6.19 ^{A,b}	18.53±3.33 ^{A,b}	30.57±13.32 ^{B,c}

Diferentes letras mayúsculas indican diferencias significativas ($P < 0.05$) entre tipo de subproducto. Diferentes letras minúsculas indican diferencias significativas ($P < 0.05$) entre porcentajes de subproducto.

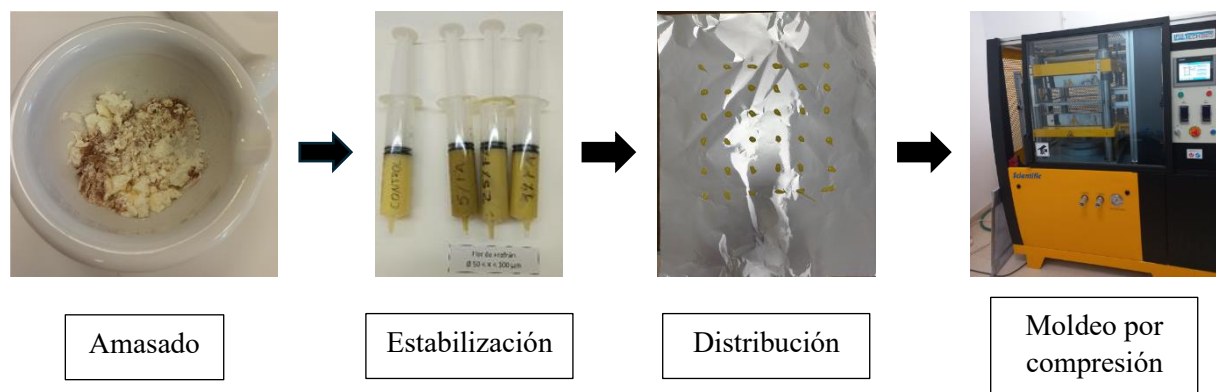


Figura 1. Etapas del proceso de elaboración de los films de proteína de clara de huevo.

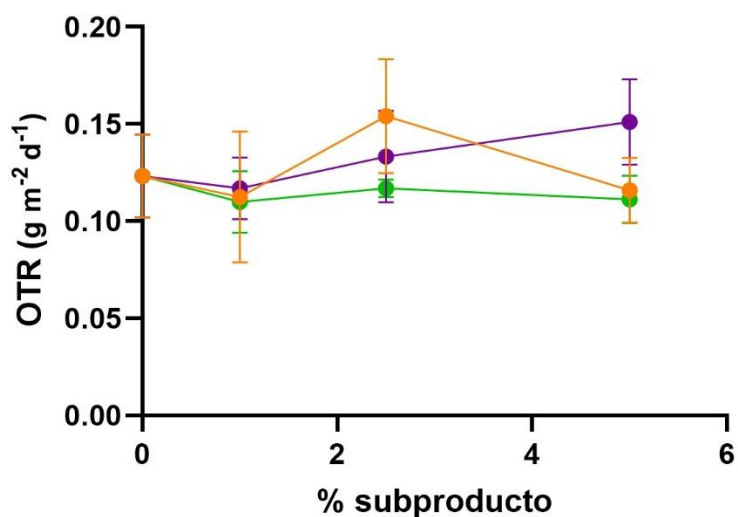


Figura 2. Tasa de transmisión al oxígeno (OTR) de los films de proteína de clara de huevo reforzados con subproductos agroalimentarios (● hueso de melocotón; ● flor de azafrán; ● túnicas de azafrán).

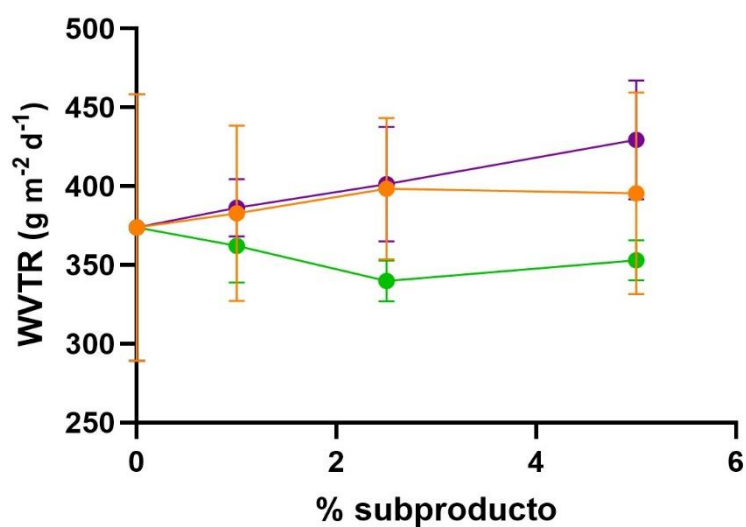


Figura 3. Tasa de transmisión al vapor de agua (WVTR) de los films de proteína de clara de huevo reforzados con subproductos agroalimentarios (● hueso de melocotón; ● flor de azafrán; ● túnicas de azafrán).

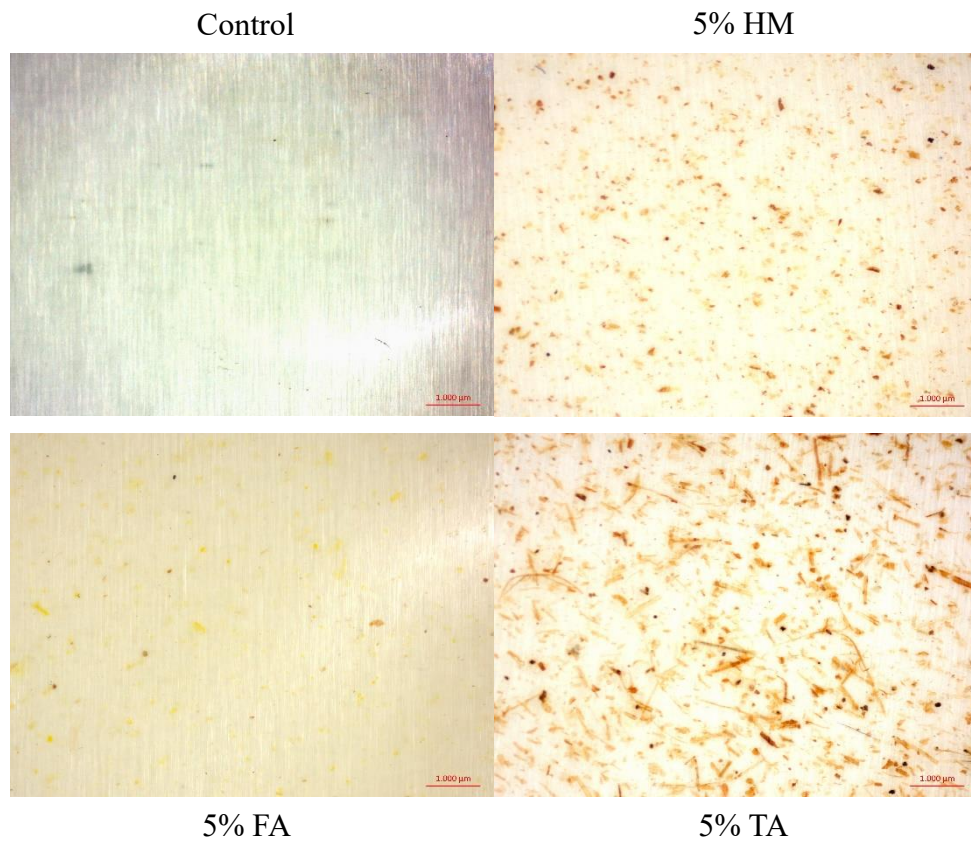


Figura 4. Imágenes tomadas con la lupa óptica de los films de proteína de clara de huevo sin reforzar y con un 5% de subproductos agroalimentarios (HM: hueso de melocotón; FA: flor de azafrán; TA: túnicas de azafrán).