

ARTÍCULO ABSORBENTE CON MATERIAL ABSORBENTE A BASE DE PROTEÍNA VEGETAL

CAMPO DE LA INVENCION

La tecnología propuesta en la presente se refiere al campo de artículos absorbentes con un miembro
5 absorbente comprendiendo materiales absorbentes a base de proteína vegetal, proporcionando alternativas a materiales absorbentes convencionales (a base de petróleo).

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se utilizan materiales absorbentes en un amplio rango de aplicaciones donde la capacidad del material
de absorber y retener grandes cantidades de fluidos, principalmente, agua, sangre u otros fluidos corporales
10 proporciona beneficios funcionales. Las aplicaciones incluyen productos absorbentes desechables, tales como apósitos médicos y artículos de higiene, por ejemplo, pañales, almohadillas de incontinencia, toallas sanitarias, tampones y lo similar.

Aunque muchos materiales tales como papel tisú, algodón y pulpa de celulosa absorben cantidades
moderadas de agua, se limita la capacidad absorbente y estos materiales tienden a repeler el agua absorbida
15 si se comprimen.

De acuerdo con lo anterior, se conocen varios materiales absorbentes a base de petróleo, donde algunos
son completamente a base de petróleo, tales como por ejemplo obtenidos al polimerizar una mezcla de ácido
acrílico mientras otros materiales son parcialmente a base de petróleo, formándose al injertar polímeros de
acrilonitrilo sobre una estructura de, por ejemplo, almidón.

20 Debido a la naturaleza de los productos que utilizan estos materiales absorbentes, en muchos casos siendo productos desechables para descartarse después de haber absorbido el líquido respectivo, son necesarias cantidades significativas de materias primas a base de petróleo y deben desecharse.

De acuerdo con lo anterior, se han pensado alternativas a las materias primas a base de petróleo. Tal
materia prima alternativa es proteína de biomasa, en particular, proteína vegetal o proteína de pescado.

25 US5847089 describe un hidrogel de proteína obtenido por acilación de residuos de lisil en una materia prima de proteína derivada de biomasa. Además de la acilación, la materia prima de proteína se somete a reticulación utilizando un dialdehído. En un ejemplo se realiza la acilación de proteína de soya aislada en una concentración de proteína de 1-2% en agua.

US9643157 describe una composición de hidrogel que comprende sulfato de dextrano y dextrano
30 reticulado.

Para substituir materiales absorbentes a base de petróleo convencionales con material absorbente a
base de proteína de biomasa, en particular proteínas a base de plantas, se origina una necesidad de un método
capaz de producir tales absorbentes teniendo una alta eficiencia, utilizando materias primas suficientemente
baratas y fácilmente obtenidas, y resultando en materiales absorbentes que tienen propiedades competitivas en
35 lo que respecta a absorción y retención de líquidos.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente descripción, se proporciona un artículo absorbente para la absorción de
fluidos corporales, comprendiendo un miembro absorbente que comprende al menos un material absorbente a
base de proteína vegetal que se obtiene por un método comprendiendo las etapas de

- i. proporcionar una mezcla o suspensión comprendiendo un líquido y una proteína vegetal, en donde dicha proteína vegetal es insoluble en el líquido,
- ii. acilar dicha proteína vegetal al agregar un agente de acilación a la misma, y
- iii. obtener dicho material absorbente a base de proteína vegetal.

5 El artículo absorbente puede seleccionarse de artículos de higiene absorbentes, desechables, tales como pañales, almohadillas de incontinencia, pantiprotectores, tampones y sábanas protectoras para cama, y apósitos médicos, tales como compresas y vendas adhesivas.

De acuerdo con lo anterior, la tecnología propuesta en la presente se basa en darse cuenta de que la proteína vegetal puede acilarse para producir un material absorbente a base de proteína vegetal adecuado para
 10 usarse como material absorbente en un artículo absorbente, reduciendo así la dependencia de materias primas a base de petróleo en la producción de los artículos absorbentes. La tecnología también se basa en darse cuenta de que la proteína vegetal puede acilarse para producir un material absorbente a base de proteína vegetal incluso si la proteína vegetal no se disuelve en una solución, pero preferentemente se proporciona insoluble en un líquido. Ya que la proteína vegetal es insoluble en el líquido se vuelve más fácil de manejar y separar. De
 15 esta manera, el material absorbente a base de proteína vegetal puede separarse o recuperarse del líquido o de la mezcla de reacción después de la acilación eficientemente, por ejemplo, utilizando centrifugación, secado o filtración en lugar de necesitar primero que se precipite hacia afuera. Esto ahorra tiempo y hace al método más eficiente. Adicionalmente, cualquier etapa posterior de limpiar o lavar la proteína vegetal acilada también se simplifica ya que la proteína vegetal es más fácil de manejar y separar, por ejemplo, de un líquido de limpieza o
 20 enjuague, por ejemplo, utilizando centrifugación.

Este resultado también es sorprendente en que el agente de acilación, que necesita ser capaz de contactar la proteína vegetal, es evidentemente capaz de alcanzar y afectar la proteína vegetal insoluble en el líquido.

El método para acilar puede utilizarse con una amplia variedad de proteína vegetal que incluye proteínas
 25 vegetales obtenidas de los flujos de productos industriales en los cuales la proteína vegetal se obtiene típicamente en forma agregada, es decir, donde la proteína vegetal se agrega así que se vuelve insoluble en el líquido. Esto también proporciona obtener un material absorbente a base de proteína vegetal mientras se reduce u obvia la necesidad de reticular químicamente la proteína vegetal cuando el material absorbente a base de proteína vegetal se prepara y/o cuando se utiliza. Esto incrementa la eficiencia del método ya que una etapa de
 30 reticulación puede requerir aproximadamente 12 horas o más de realizar, la reticulación también disminuye la capacidad de hinchamiento y puede involucrar químicos tóxicos. La proteína vegetal agregada, *inter alia*, puede obtenerse de flujos de productos industriales, pero la incorporación también puede efectuarse de manera deliberada. La proteína vegetal agregada de acuerdo con lo anterior ya se agrega lo suficiente que la mera acilación produce un material suficientemente cohesivo capaz de absorber y retener líquido. El método, sin
 35 embargo, puede comprender una etapa adicional de reticular químicamente la proteína vegetal para mejorar más la resistencia y cohesión del material absorbente cuando el material absorbente se utiliza para absorber líquidos en los cuales la proteína vegetal es soluble.

De acuerdo con lo anterior, el daño, es decir, incorporación, que se causa en una proteína vegetal durante el procesamiento industrial, para obtener un producto principal para el cual la proteína es un flujo de coproductos

industriales, de acuerdo con la tecnología propuesta en la presente, puede utilizarse para hacer al proceso de producir el material absorbente a base de proteína vegetal más eficiente al obviar o reducir la necesidad de reticular químicamente la proteína vegetal. Esto no solamente simplifica y disminuye el costo de preparar un material absorbente a base de proteína vegetal, también proporciona un uso valioso para proteína vegetal
 5 agregada obtenida de flujos de procesos industriales, tal proteína de otra manera, debido a su contenido de otros compuestos sin proteína o funcionalidad deficiente, pueden no utilizarse en aplicaciones alimenticias sin tratamiento adicional.

En el contexto de la tecnología propuesta en la presente el término preparar debe entenderse como comprendiendo también el término produciendo.

10 La proteína vegetal comprende proteína obtenida de plantas. Las plantas incluyen, *inter alia*, tubérculos (tales como papa), cereales y otras plantas en crecimiento comercialmente y no comercialmente.

La proteína vegetal puede obtenerse de un flujo de productos industriales, es decir, producida u obtenida como un producto de un proceso industrial. Ejemplos de proteína vegetal obtenida de un flujo de productos industriales incluyen proteína de papa que se obtiene como un producto cuando los tubérculos de papá se
 15 procesan para extraer almidón, el almidón siendo el producto principal del proceso industrial.

La proteína vegetal se proporciona en una mezcla o suspensión comprendiendo un líquido y la proteína vegetal. El líquido es preferentemente un líquido acuoso, tal como agua. Por ejemplo, cuando la proteína de papa se obtiene como un subproducto de extracción de almidón, la proteína de papa puede proporcionarse como una suspensión que corresponde al jugo de fruto de papa, es decir, el flujo de líquido que resulta después
 20 de la extracción del almidón.

El líquido preferentemente no debe inactivar el agente de acilación o volverlo inefectivo.

La proteína vegetal puede volverse insoluble en el líquido al proporcionar un líquido en el cual la proteína vegetal no es soluble.

La proteína vegetal alternativa o adicionalmente puede volverse insoluble al agregarse lo suficiente de
 25 manera que es insoluble en el líquido.

En la etapa ii, el agente de acilación puede agregarse a la mezcla o suspensión. Alternativamente, el líquido se remueve antes de la adición del agente de acilación a la proteína vegetal.

Preferentemente la proteína vegetal se agrega lo suficiente para ser insoluble en el líquido.

Preferentemente la proteína vegetal se agrega lo suficiente de manera que es insoluble en líquidos
 30 acuosos, tal como agua. Agua es un líquido adecuado para usarse en la mezcla o suspensión.

Un ejemplo de una proteína vegetal adecuada para usarse en el método es concentrado de proteína de papa obtenido como un flujo de productos industriales de extracción de almidón comercial. Otro ejemplo es gluten de trigo.

La proteína vegetal siendo insoluble en el líquido comprende que la solubilidad de la proteína vegetal es
 35 menor a 1 g por litro, más preferentemente menor a 0.1 g por litro del líquido.

La proteína vegetal puede obtenerse y proporcionarse en forma suficientemente agregada para ser insoluble en el líquido. Esto es generalmente el caso cuando la proteína vegetal se obtiene de un flujo de productos industriales debido a que los procesos industriales generalmente causan daño a la proteína vegetal de manera que se agrega lo suficiente. Ejemplos de tales proteínas vegetales son concentrado de proteína de

papa y proteína de gluten de trigo.

Alternativamente, la proteína vegetal puede agregarse de manera deliberada, por ejemplo, mediante tratamiento térmico incluyendo hervir o poner en autoclave una suspensión de la proteína vegetal, opcionalmente con la adición de ácido o base. La tecnología propuesta en la presente proporciona entonces
5 preparar materiales absorbentes también de proteínas vegetales que de otra manera no son insolubles en un líquido por la etapa simple de agregarlas de manera que se vuelven insolubles.

Durante la etapa de acilación el agente de acilación puede injertar grupos de ácido carboxílico cargados de moléculas sobre las moléculas de proteína vegetal. Estos grupos de ácido carboxílico, cuando están en contacto con un líquido, proporcionan una repulsión eléctrica de diferentes partes de las moléculas de proteína
10 entre sí, conduciendo de esta manera a hinchamiento del material absorbente a base de proteína vegetal.

El agente de acilación puede ser dianhídrido etilendiaminotetraacético (ED). Un agente de acilación preferido es anhídrido succínico (S), que, como se muestra en los ejemplos, proporciona material absorbente con una alta Capacidad de Hinchamiento por Fluido (FSC). Otros agentes de acilación incluyen ácido etilendiaminotetraacético (E), ácido 1, 2, 3, 4-butanotetracarboxílico (B), y ácido cítrico (C).

La cantidad de agente de acilación usado, por ejemplo, puede ser 20-30% en peso, tal como 25% en peso relativo a la cantidad de proteína vegetal que está por acilarse. La acilación de la proteína vegetal se realiza preferentemente a una temperatura de al menos 20°C (temperatura ambiente) pero puede ser tal alta como 160°C.
15

Debe entenderse el material absorbente a base de proteína vegetal como comprendiendo materiales absorbentes comprendiendo proteína vegetal, así como materiales absorbentes que consisten esencialmente de proteína vegetal. Preferentemente el material absorbente a base de proteína vegetal contiene al menos 70% en peso proteína vegetal, tal como al menos 80% en peso proteína vegetal, o más preferentemente al menos 90 o al menos 95, 99 o 100% en peso proteína vegetal.
20

El material absorbente a base de proteína vegetal puede estar ventajosamente en la forma de partículas que tienen un diámetro de partícula de 0.01 a 5 mm, tal como 0.05 a 1 mm, tal como 0.05 a 0.5 mm. El tamaño de partícula deseado puede obtenerse al incluir una etapa de triturar o de otra manera dividir el material absorbente a base de proteína vegetal obtenida en la etapa (iii) en partículas más pequeñas.
25

La etapa (iii) del método de acuerdo con el primer aspecto de la tecnología propuesta en la presente puede incluir además una etapa de limpiar el material absorbente obtenido después de la etapa ii. El material absorbente, por ejemplo, puede limpiarse con agua (al dispersar el material en agua y centrifugarlo o filtrarlo). Si se desea, el material absorbente puede neutralizarse además al agregar un ácido o base hasta que se obtiene un pH neutral, antes de obtener el material absorbente en la etapa (iii).
30

El líquido puede ser un líquido acuoso. De acuerdo con lo anterior, el método puede tomar como materia prima una proteína vegetal proporcionada directamente de un flujo de productos industriales sin requerir la concentración, purificación o aislamiento de la proteína vegetal. Esto es ventajoso en que disminuye además el costo e incrementa las fuentes disponibles de materia prima de proteína vegetal, para el método. Alternativamente, la proteína vegetal puede obtenerse o proporcionarse en una mezcla o suspensión al mezclar la proteína vegetal seca con un líquido, preferentemente un líquido acuoso tal como agua.
35

La proteína vegetal debe ser insoluble en el líquido en la mezcla o suspensión. Esto permite que la

proteína vegetal se separe fácilmente del líquido después de la acilación, por ejemplo, utilizando filtración o centrifugación como se describe más abajo.

Preferentemente, la proteína vegetal se agrega lo suficiente para ser insoluble en el líquido.

El pH de la mezcla o suspensión es de preferencia aproximadamente 11, tal como 10 a 12.

5 El pH puede ajustarse además a al menos 12 antes de la etapa ii.

Generalmente, el contenido de proteína vegetal en la mezcla o suspensión es de 2% en peso a 90% en peso, preferentemente de 2-75% en peso, más preferentemente de 2-50% en peso o 2-40% en peso, con el resto formándose preferentemente por el líquido sólo o substancialmente sólo el líquido.

10 En algunas modalidades del método el contenido de proteína vegetal en la mezcla o suspensión es de 2% en peso a 10% en peso. De esta manera, el método puede utilizar proteína vegetal en concentraciones inferiores, haciendo más fácil de esta manera manejar la mezcla o suspensión ya que puede bombearse o de otra manera manejarse como un líquido.

15 En otras modalidades del método el contenido de proteína vegetal en dicha mezcla o suspensión es de 10% en peso a 40% en peso. Sorprendentemente, como se evidencia además por la sección de ejemplos, es posible acilar la proteína vegetal en un contenido de proteína vegetal inicial tan alto como 40% en peso. Esto vuelve al método más eficiente a medida que disminuye la capacidad requerida para los envases de reacción utilizados para la acilación. Disminuye además la cantidad de líquido que debe removerse del producto absorbente para obtener el material absorbente final reduciendo la energía necesaria.

20 Ventajosamente, en algunas modalidades del método, la etapa (iii) de obtener el material absorbente a base de proteína vegetal comprende centrifugar una mezcla de reacción obtenida de la etapa (ii) de acilar dicha proteína vegetal. Esto se hace posible al utilizar proteína vegetal que es insoluble en un solvente, por ejemplo, el líquido, en el cual puede realizarse la acilación. Debido a la insolubilidad de la proteína no hay necesidad de técnicas convencionales para precipitar el material absorbente a base de proteína utilizando cambios en pH para inducir la precipitación; preferentemente la naturaleza insoluble de la proteína vegetal permite el uso de
25 centrifugación para separarla de la mezcla de reacción. Se contempla además que otros métodos de separación, tal como filtración, podrían utilizarse para separar el material absorbente a base de proteína vegetal de la mezcla de reacción. El proceso se simplifica además en que, mientras las técnicas convencionales requieren volver a suspender la mezcla de reacción y ajustar el pH, puede permitirse que la centrifugación tenga lugar en el pH que se utilizó durante la reacción, es decir, durante la acilación. Esto es especialmente útil cuando
30 el contenido de proteína vegetal en la mezcla o suspensión es de 2% en peso a 10% en peso. La velocidad de rotación de la centrifugadora puede ser de 2500 a 4500 rpm (correspondiente a valores de Fuerza Centrífuga Relativa (RCF) de aproximadamente 1100 a 3400).

35 En modalidades alternativas, en donde el contenido de proteína vegetal en la mezcla o suspensión es de 10% en peso a 40% en peso, la etapa (iii) de obtener el material absorbente a base de proteína vegetal puede comprender dispersar la proteína vegetal acilada en agua después de la etapa (ii) y dejarla secar. De esta manera en estas concentraciones más altas de mero secado, es decir, permitiendo que el líquido se evapore, es suficiente para obtener el absorbente a base de proteína vegetal.

La proteína vegetal puede obtenerse utilizando métodos adicionales. En algunas modalidades la etapa (iii) de obtener el material absorbente a base de proteína vegetal comprende liofilizar la proteína vegetal después

de la etapa (ii). Esto proporciona un material absorbente a base de proteína vegetal que tiene una estructura porosa capaz de absorber 9-10 g de solución salina (0.9% en peso de salina, es decir, NaCl en agua) por gramo del material absorbente después de 9 segundos, y que tiene una Capacidad de Retención Centrífuga (CRC) en dicha solución salina de 3 g/g a 1230 rpm (correspondiente a 270 RCF) durante 3 minutos. La capacidad absorbente para sangre, como se prueba utilizando sangre ovina desfibrinada, es comparable con materiales absorbentes a base de petróleo convencionales a 4-8 g/g, y la máxima absorción ocurre más rápido que para el material absorbente a base de petróleo convencional.

En otras modalidades la etapa (iii) de obtener el material absorbente a base de proteína vegetal comprende secar la proteína vegetal después de la etapa (ii) a un mínimo de 50°C. Esto proporciona partículas sólidas que absorben 20-30 g/g de agua y 9-10 g/g de solución salina (0.9% en peso). La absorción se completó después de 100 segundos. CRC fue 3-4 g/g para salina y la misma RCF que arriba. La capacidad absorbente para sangre, como se prueba utilizando sangre ovina desfibrinada, es comparable con materiales absorbentes a base de petróleo convencionales a 4-8 g/g en 30 minutos.

En aún modalidades adicionales la etapa (iii) de obtener el material absorbente a base de proteína vegetal comprende el secado en horno, secado por tambor, secado por aspersión, secado por congelación, secado por lecho fluidizado, secado por microondas, secado por microondas al vacío, secado por horno al vacío, secado por estante o secado instantáneo de dicha proteína vegetal después de la etapa (ii). Esto proporciona un material absorbente sólido particulado. El secado puede realizarse a una temperatura de al menos 30°C, tal como al menos 35, 40 o 50°C.

Si se desea el método puede comprender además desnaturalización térmica de la proteína vegetal a un mínimo de 80°C, tal como al menos 90°C, durante al menos 30 minutos, antes de la etapa (ii). La desnaturalización térmica se realiza preferentemente con la proteína vegetal en una mezcla o suspensión comprendiendo agua y la proteína vegetal, tal como una dispersión acuosa. Esto incrementa además la cohesión del material absorbente y aumenta la rigidez y fuerza física. Esto se debe a que la desnaturalización térmica abre las moléculas de proteína, volviéndolas así más reactivas.

Como se establece arriba el método no requiere ninguna etapa de reticular. De esta manera, en modalidades preferidas el método no incluye ninguna etapa de reticular la proteína vegetal. Esto ahorra cantidades de tiempo significativas, en algunos casos 12 horas. Además, al evitar la necesidad de reticulación no hay más necesidad de utilizar químicos de reticulación tóxicos que se agregan a la proteína vegetal o que necesitan manejarse o desecharse en el método.

En algunas modalidades el método, sin embargo, comprende una etapa de reticulación al agregar un agente de reticulación a la proteína vegetal. El agente de reticulación puede ser glutaraldehído y/o genipina.

En algunas modalidades el método puede comprender adicionalmente la etapa de:

iv. agregar genipina a la proteína vegetal.

Esto es ventajoso en que genipina, que se conoce como un agente de reticulación bio-basado, no tóxico, sorprendentemente, y en contraste con el efecto esperado de reducir la capacidad absorbente del material absorbente, en su lugar aumenta la capacidad de hinchamiento en el presente método.

La cantidad genipina agregada puede ser de 1 a 10% en peso de genipina, tal como 4% en peso de genipina en base al peso de la proteína vegetal acilada. La genipina se agrega preferentemente después de la

etapa de acilación (ii), pero puede agregarse alternativamente antes. Genipina se agrega preferentemente a una temperatura de al menos 35°C, tal como al menos 40°C. El tiempo necesario para que la genipina reaccione con la proteína vegetal puede ser al menos 1 hora, tal como 1-4 horas, tal como 1-3 horas, tal como 2 horas.

En modalidades preferidas del método la proteína vegetal comprende proteína de papa. Proteína de papa, especialmente en la forma conocida como Concentrado de Proteína de Papa (PPC) es una fuente fácilmente disponible de proteína vegetal de grado no alimenticio y se ha mostrado que es adecuada para el presente método.

Otras proteínas vegetales preferidas comprenden proteína de gluten de trigo y proteína de soya.

Aunque la proteína de gluten de trigo comercialmente obtenida, como es el caso con PPC, se agrega cuando se obtiene, puede proporcionarse proteína de soya en estado agregado si es necesario al incorporarla como se describe arriba para utilizarse en el método.

Para gluten de trigo el contenido de proteína vegetal en la mezcla o suspensión es preferentemente al menos 10% en peso. Sin embargo, pueden utilizarse concentraciones inferiores, preferentemente si genipina también se agrega a la proteína vegetal.

Preferentemente, el flujo de productos industriales se obtiene de un proceso de extracción de almidón, y el flujo de productos industriales se obtiene directamente después de una etapa de extracción de almidón. El almidón se produce en grandes cantidades por el mundo. Al utilizar proteína vegetal de un flujo de productos industriales obtenido de un proceso de producción de almidón, los flujos de productos industriales de la extracción de almidón pueden utilizarse mejor. El método ventajosamente permite utilizar la proteína que contiene flujo de productos industriales directamente después de la extracción de almidón.

Un aspecto adicional de la tecnología propuesta en la presente se refiere a un material absorbente a base de proteína vegetal obtenido por el método de acuerdo con el primer aspecto de la tecnología propuesta en la presente.

El material absorbente a base de proteína vegetal puede comprender preferentemente proteína de papa, es decir, proteína derivada u obtenida de papa. Alternativamente, el material absorbente a base de proteína vegetal puede comprender proteína de gluten de trigo. El material absorbente a base de proteína vegetal puede tener una Capacidad de Hinchamiento Libre (FSC) de acuerdo con cualquiera de los valores dados abajo en la Tabla 1:

Tabla 1: Características de un material absorbente a base de proteína vegetal

Medio	FSC (gramo de medio por gramo de material)
Agua Milli-Q® (agua ultrapura del Tipo 1 de acuerdo con ISO 3696)	Al menos 4 g/g en 300 segundos, más preferentemente al menos 5 g/g en 300 segundos, o alternativamente al menos 8 g/g en 86400 segundos
0.9% en peso de solución de NaCl (salina)	Al menos 3 g/g en 10 segundos, o alternativamente al menos 3.75 g/g en 600 segundos
Sangre ovina desfibrinada	Al menos 5 g/g de sangre ovina desfibrinada después de 30 minutos

La CRC (Capacidad de Retención Centrífuga) del material absorbente a base de proteína vegetal para 0.9% en peso de solución de NaCl (salina) puede ser al menos 2 g/g, tal como al menos 2.5 g/g.

En algunos casos el material absorbente a base de proteína vegetal está substancialmente desprovisto de capilares, mientras en otros casos el material absorbente a base de proteína vegetal puede comprender capilares.

Un aspecto adicional de la tecnología propuesta en la presente se refiere a un material absorbente a base de proteína vegetal comprendiendo proteína vegetal, en donde la proteína vegetal se agrega y acila, y en donde el material absorbente a base de proteína vegetal tiene una capacidad de hinchamiento libre (FSC) de al menos 3 g de 0.9% en peso de solución de NaCl (es decir, 0.9% en peso de NaCl en agua) por gramo de material absorbente en 10 segundos.

El material absorbente a base de proteína vegetal puede tener además una capacidad de hinchamiento libre (FSC) de al menos 5 g de sangre ovina desfibrinada en 30 minutos, y/o a capacidad de hinchamiento libre (FSC) de al menos 4 g de agua ultrapura del Tipo 1 de acuerdo con ISO 3696 por gramo de material absorbente en 300 segundos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Un entendimiento más completo de las características y ventajas arriba mencionadas y otras de la tecnología propuesta en la presente será aparente a partir de la siguiente descripción detallada de las modalidades preferidas junto con las figuras anexas, en donde:

Fig. 1A muestra una primera modalidad del método de acuerdo con el primer aspecto de la tecnología propuesta en la presente,

Fig. 1B muestra una segunda modalidad del método de acuerdo con el primer aspecto de la tecnología propuesta en la presente,

Fig. 2A muestra los resultados de FSC obtenidos en el ejemplo 1 para diferentes agentes de acilación,

Fig. 2B muestra los resultados de FSC obtenidos en el ejemplo 1 para diferentes temperaturas de acilación,

Fig. 2C muestra los resultados de FSC obtenidos en el ejemplo 1 contra aquellos obtenidos para PPC sin tratar,

Fig. 3A muestra los resultados de FSC obtenidos en el ejemplo 2 con y sin reticulación,

Fig. 3B muestra los resultados de FSC obtenidos en el ejemplo 2 utilizando diferentes cantidades de agente de acilación,

Fig. 3C muestra los resultados de FSC obtenidos en el ejemplo 2 dependiendo del tipo de limpieza/lavado que se realiza después de la etapa de acilación,

Fig. 4A muestra los resultados de FSC obtenidos en el ejemplo 3 en diferentes concentraciones de proteína en agua, con/sin ED,

Fig. 4B muestra los resultados de FSC obtenidos en el ejemplo 3 en diferentes concentraciones de proteína en 0.9% en peso de solución salina, y

Fig. 4C muestra los resultados de FSC obtenidos en el ejemplo 3 utilizando genipina antes o después de la acilación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En la siguiente descripción de las figuras se utilizan las mismas referencias numéricas para designar las

mismas características por las figuras. Además, donde está presente, “ ’ ”, agregada a una referencia numérica indica que la característica es una variante de la característica designada con la referencia numérica correspondiente que no lleva el signo “ ’ ”.

La presente descripción se refiere a un artículo absorbente para la absorción de fluidos corporales comprendiendo un miembro absorbente que comprende un material absorbente a base de proteína vegetal como se describe en la presente, así como el uso de un material absorbente a base de proteína vegetal, como se describe en la presente, como un material absorbente en un miembro absorbente de un artículo absorbente para la absorción de fluidos corporales.

En el contexto de esta descripción, el término “fluidos corporales” se refiere a orina, heces, fluido menstrual y otras descargas vaginales, sangre, y exudados de heridas.

El artículo absorbente puede ser un artículo de higiene absorbente, desechable en la forma de una sábana protectora para cama o puede planearse que se use en el área urogenital de un usuario.

El artículo de higiene absorbente, desechable puede ser un producto planeado para usarse y mantenerse en su lugar contra el cuerpo por una prenda interior, tal como una almohadilla, por ejemplo, una almohadilla de incontinencia, una pieza de inserción removible, o una toalla sanitaria, o puede ser un producto absorbente capaz de usarse y mantenerse contra el cuerpo sin ayuda externa de la prenda interior, tales como un pañal del tipo abierto, un pañal del tipo correa o un pañal tipo calzón. El artículo de higiene absorbente, desechable también puede ser un tampón.

La construcción de artículos de higiene absorbentes, así como diferentes materiales para usarse en artículos de higiene absorbentes se conocen bien en la materia.

En un artículo de higiene absorbente, el miembro absorbente puede desecharse entre una primera capa permeable a líquidos, convencionalmente referida como “hoja superior” y una segunda capa, convencionalmente referida como “hoja posterior”. Esta es la construcción convencional de pañales, almohadillas de incontinencia, toallas sanitarias y sábanas protectoras para cama. Alternativamente, el miembro absorbente puede envolverse en un material de envoltura permeable a líquidos, tal como en el caso de tampones.

La hoja superior puede ser de cualquier material o combinación de material adecuado para usarse para este propósito, incluyendo, pero no limitándose a no tejidos fibrosos, películas de plástico con aberturas y materiales textiles, permitiendo que fluidos corporales o componentes de los mismos se transporten a través de la misma y absorban en el miembro absorbente.

La hoja posterior puede ser de cualquier material o combinación de materiales adecuados para este propósito, incluyendo, pero no limitándose a no tejidos, películas de plástico y laminados de película-no tejido. La hoja posterior puede ser impermeable a líquidos para prevenir el derrame de fluidos corporales a través de la misma. La hoja posterior puede ser permeable a vapor, transpirable, para permitir que pase el vapor a través de la misma.

Pueden proporcionarse componentes adicionales entre la hoja superior y la hoja posterior, tal como una capa de adquisición colocada entre la hoja superior y el miembro absorbente para mejorar el transporte de líquidos de la hoja superior al miembro absorbente.

El artículo absorbente alternativamente puede ser un apósito médico, tal como una compresa o venda

adhesiva, planeada para usarse en el tratamiento de heridas.

En apósitos médicos, el miembro absorbente puede colocarse entre una primera capa permeable a líquidos y una segunda capa, o puede envolverse en una envoltura permeable a líquidos.

La construcción de apósitos médicos, así como diferentes materiales para usarse en apósitos médicos se conocen bien en la materia.

El material absorbente a base de proteína vegetal puede ser el único componente absorbente del miembro absorbente o puede combinarse con componentes absorbentes adicionales para formar el miembro absorbente. Ejemplos de tales componentes absorbentes adicionales incluyen, pero no se limita a materiales fibrosos, tales como fibras celulósicas, fibras sintéticas, materiales de espuma y materiales absorbentes adicionales, tales como a base de polímeros a base de ácido acrílico reticulado.

El material absorbente a base de proteína vegetal puede constituir de 5 a 100% en peso del peso total de material absorbente en el miembro absorbente.

El material absorbente a base de proteína vegetal y métodos para su fabricación se describirán ahora en más detalle.

La Fig. 1A muestra una primera modalidad del método de acuerdo con el primer aspecto de la tecnología propuesta en la presente. En esta modalidad, el término “acilación húmeda” de la proteína vegetal se proporciona como 2-10% en peso de suspensión. La suspensión se forma en una primera tapa 1 al mezclar la proteína vegetal 2 y agua 4. Base, por ejemplo, NaOH, se agrega para obtener un pH de aproximadamente 11. Aunque esta modalidad muestra la etapa de formar la suspensión 1 de proteína vegetal agregada seca de un flujo de productos industriales, alternativamente la proteína vegetal agregada en el flujo de productos ya podría estar en la forma de una suspensión, o una proteína vegetal no agregada podría mezclarse con agua para formar una suspensión donde después de la suspensión se calentó, y opcionalmente trató con ácido o base, para causar la incorporación de la proteína. En cualquier caso, el pH de la suspensión se ajusta preferentemente a aproximadamente 11 utilizando la adición de base antes de la acilación.

Siguiendo la etapa de formar la suspensión 1 la proteína ventajosamente puede desnaturalizarse por calor a un mínimo de 90°C durante al menos 30 minutos. Después de la desnaturalización térmica la suspensión se enfría preferentemente a temperatura ambiente, alternativamente a 50°C. El pH además puede incrementarse a 12 por la adición de base 8 en la primera etapa de la acilación 5. En la etapa de acilación 5 un agente de acilación 10 se agrega a la suspensión. El agente de acilación, en este caso ED, se agrega preferentemente gradualmente durante un intervalo de tiempo, tal como 1-45 minutos, por ejemplo 30 minutos, hasta que el 25% en peso agente de acilación, relacionado con la cantidad de proteína vegetal en la suspensión, se alcanza. La acilación se deja entonces llevar a cabo durante 1 a 3 horas, tal como 1.5 horas, mientras se agrega base adicional 8 según sea necesario para mantener el pH en al menos 11, preferentemente en 12.

Debido a la incorporación de la proteína vegetal, la proteína acilada es insoluble y ventajosamente separada del agua de suspensión por centrifugación 7 a, por ejemplo, 2500 RPM o aproximadamente 1100 RCF.

El material absorbente a base de proteína vegetal obtenido de esta manera se limpia entonces ventajosamente por retiro del sobrenadante y se agrega agua limpia 12. El agua 12 debe tener preferentemente un pH de aproximadamente 11 a través de la adición de una base. Después de la resuspensión del material

absorbente en el agua limpia 12 la suspensión se centrifuga una vez más para separar el material absorbente a base de proteína vegetal del agua de limpieza. El material absorbente a base de proteína vegetal, después de remover el agua de limpieza y resuspender el material en agua adicional 14, se vierte entonces en una superficie plana o en un molde. El ácido 16 puede agregarse opcionalmente antes de verter para neutralizar el pH a aproximadamente 7. Finalmente, el material absorbente a base de proteína vegetal vertido se deja secar, por ejemplo, a temperatura ambiente o más alta, tal como por ejemplo a 30°C, 35°C hasta aproximadamente 50°C o incluso 55°C. El tiempo de secado obviamente varía con la cantidad de material absorbente a base de proteína vegetal que está por secarse y su contenido de agua, pero generalmente puede estar en el rango de 2-24 horas tal como 5 horas. El material absorbente a base de proteína vegetal seco se tritura entonces ventajosamente 15 en granulado o polvo.

La Fig. 1B muestra una segunda modalidad del método de acuerdo con el primer aspecto de la tecnología propuesta en la presente. En esta modalidad, el término “acilación más seca” significa que la proteína vegetal se proporciona como un 40% en peso de suspensión formando una mezcla o masa.

La mezcla se forma en una primera etapa 1' al mezclar proteína vegetal 2 y agua 4 en una masa. Base, por ejemplo, 1M de NaOH, se agrega para obtener un pH de aproximadamente 11.

Aunque la segunda modalidad mostrada en la Fig. 1B no utiliza una etapa de desnaturalización térmica de la proteína vegetal, sin embargo, tal una etapa puede incluirse en esta segunda modalidad. Si la proteína vegetal 2 ya no es insoluble en el líquido de suspensión, por ejemplo, al agregarse lo suficiente, puede calentarse y opcionalmente tratarse con ácido o base, para causar que se agregue.

Después de formar la mezcla sucede una etapa de acilación modificada 5', en la cual la mezcla se coloca en un envase de reacción conectado a un aparato de Dean-Stark para condesar cualquier solvente, en este caso, el agua de condensación liberada del agua que se mezcló con la proteína vegetal inicialmente y agua de la formación de éster de la reacción de condensación. Un agente de acilación 10 se agrega a la suspensión. El agente de acilación, en este caso ED se agrega hasta que alcanza una proporción de masa de 0.5:1 (proteína:agente de acilación). El envase reactor se calienta a una tasa de aproximadamente 1°C/min de ca. 70°C a 100°C mientras se agita (ca. 30 minutos) para evaporar agua de la mezcla. Después la temperatura se eleva a 10°C/min a la temperatura de acilación y se mantiene constante durante 1 a 3 horas, tal como 1.5 horas.

En la conclusión de la acilación, la mezcla, temiendo ahora la consistencia de una pasta, se dispersó 17 en agua 18 mientras el pH de la dispersión se elevó a neutral por la adición de base 20, tal como NaOH. El material absorbente disperso se filtró y enjuagó 19 utilizando acetona 22. Como una alternativa a acetona, etanol o agua a pH 11 puede utilizarse para la etapa de lavado 19. Finalmente, el material absorbente a base de proteína vegetal se deja secar, por ejemplo, a aproximadamente 50°C. El tiempo de secado obviamente varía con la cantidad de material absorbente a base de proteína vegetal que está por secarse y su contenido de agua, pero generalmente, puede estar en el rango de 2-24 horas tal como 5 horas. El material absorbente a base de proteína vegetal seca se tritura entonces ventajosamente 15 en granulado o polvo.

Aunque las Figs. 1A y 1B muestran modalidades del método utilizando PPC como la proteína vegetal, pueden utilizarse otras proteínas vegetales en el método. Un ejemplo es gluten de trigo (WG). Cuando se utiliza WG como la proteína vegetal, el método se lleva a cabo generalmente como se muestra en la Fig. 1A, sin embargo, la suspensión obtenida en la etapa de formación de suspensión 1 preferentemente debe tener un

contenido de proteína de gluten de trigo de al menos 5% en peso, preferentemente al menos 10% en peso. Además, opcionalmente, el pH de la proteína de gluten de trigo acilada puede ajustarse a 2-3 con HC1 (1M) para flocular la proteína antes de la centrifugación 7. En este caso la limpieza 9 se lleva a cabo utilizando agua a pH 2-3. Antes de verter 11 el pH de la suspensión se ajusta (si es necesario) a neutral o alcalina (ca. 11) con una base en lugar de ácido 16, y la suspensión se vierte en una superficie plana y se seca como se describe arriba.

Además, genipina puede agregarse antes o después de la etapa de acilación 5.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Acilación de concentrado de proteína de papa de suspensión de agua concentrada

1.1. Antecedentes

El concentrado de proteína de papa (PPC) es un subproducto no costoso de la industria agrícola de extracción de almidón. Debido al contenido de compuestos sin proteína, tales como glicoalcaloides, del proceso industrial, la proteína no se utiliza en aplicaciones alimenticias. La proteína, en particular, se agrega debido al tratamiento industrial.

El propósito de este ejemplo es investigar la posibilidad de un material absorbente completamente a base de PPC que despliega altas propiedades de hinchamiento en agua, sangre y soluciones salinas.

1.2 Materiales y métodos

1.2.1 Materiales

El concentrado de proteína de papa (PPC) comercial se proporcionó por Lyckeby Starch AB, Suecia, con contenido de proteína correspondiente a 82 ± 2 (método Dumas, Analizador Flash 2000 NC, Thermo Scientific, EE. UU., Nx6.25), y un contenido de humedad de $8.1 \pm 0.4\%$. El polvo de PPC se utilizó como se recibió.

En cuanto a los agentes de acilación, 98% de dianhídrido etilendiaminotetraacético (ED), $\geq 99\%$ de ácido etilendiaminotetraacético (E), $\geq 99\%$ de anhídrido succínico (S), 99% de ácido 1, 2, 3, 4-butanotetracarboxílico (B), y $\geq 99.5\%$ de ácido cítrico (C), todos se compraron de Sigma-Aldrich.

1.2.2 Métodos

El polvo de PPC se mezcló en un matraz con agua de calidad MilliQ (MQw) hasta que una suspensión o masa rica en proteína homogénea se formó con ca. 40% en peso de concentración de PPC. Después, 1M de solución de NaOH se agregó gota a gota a la masa hasta que alcanzó un pH de 11, es decir, desdoblar el PPC. El contenido del matraz se transfiere entonces a una cámara de reacción, conectada a un aparato Dean-Stark, así como una mezcladora. El reactor se colocó en un baño de aceite precalentado a 70°C.

El PPC se aciló utilizando los cinco diferentes agentes de acilación, S, B, ED, C, E, que se agregaron a través de una abertura del reactor. La proporción de masa para cada agente de acilación se mantuvo constante y proporción 0.5:1 para proteína:agente de acilación. Después, el reactor se cubrió con una hoja de aluminio para prevenir la condensación en el interior arriba del baño de aceite. La temperatura del reactor se fijó para incrementar a una tasa de ca. 1°C/min de ca. 70°C a 100°C para evaporar el agua residual contenida en la masa. En el momento cuando se ha formado un fluido similar a una pasta (después ca. 30 minutos) se incrementó la temperatura a 10°C/min de 100°C a las temperaturas objetivo, seleccionadas de 120, 140 y 160°C.

A medida que se alcanzan las temperaturas objetivo, la duración de las reacciones fue 1.5 horas. El tiempo aproximado para la evaporación de la mayoría de agua contenida en la masa fue ca. 45 minutos, fuera

del tiempo de reacción de 1.5 horas (indicado por la ausencia de condensación en la unidad de condensación). El reactor se abrió entonces y la pasta caliente se transfirió a un matraz que contiene 200ml $\pm$ 1ml de MQw. La suspensión se mezcló completamente para el retiro de las sales de sodio sin reaccionar del agente de acilación, seguido por una etapa de neutralización. El pH de todas las suspensiones antes de la neutralización (a pH 7) fue ca. 2-3.

Las suspensiones se filtraron utilizando un papel de filtro N3 y finalmente se enjuagan con acetona (también etanol y agua puede utilizarse para enjuagar). Debido a la solubilidad incrementada en algunas de las muestras de PPC tratadas, algunas suspensiones se centrifugaron a 1.200 rpm (260 RCF) en el pH de reacción (ca. 2-3) antes del proceso de neutralización y filtración. Estas muestras se marcan con un * en la Tabla 2 abajo. Después de la centrifugación, el sobrenadante se reemplazó por agua fresca, y la mezcla se volvió a dispersar y neutralizar. Todas las muestras de PPC limpias y neutralizadas se secaron durante la noche a 50°C. Una muestra de PPC idénticamente tratada se produjo como referencia, es decir, sin la adición de ningún agente de acilación (nombrada PPC11). La Tabla 2 resume los protocolos del material probado.

Tabla 2: Protocolos de materiales

NOMBRE	AGENTE DE ACILACIÓN	TEMPERATURA (°C)
PPC11	Ninguno	120
PPC/S/120	Anhídrido succínico	120
PPC/S/140		140
PPC/S/160*		160
PPC/B/120	Ácido butanotetracarboxílico	120
PPC/B/140*		140
PPC/ED/120	Dianhídrido etilendiaminotetraacético	120
PPC/C/120	Ácido cítrico	120
PPC/C/140		140
PPC/E/120	Ácido etilendiaminotetraacético	120

1.3. Análisis

Capacidad de Hinchamiento Libre (FSC) de salina y agua

La capacidad de hinchamiento libre (FSC) de las muestras se determinó utilizando la prueba “bolsa de té”, de acuerdo con el procedimiento estandarizado de NWSP 240.0.R2.

Tres bolsas llenas con 100-200 mg de material por muestra se están probando. Una tela de no tejido de 40x60 mm², malla de 300-450 (aberturas de 25-50 μ m) con bordes sellados con calor se utilizó como la bolsa, y las bolsas llenas se almacenaron en un desecador durante un mínimo de 12 horas antes de la prueba. Todas las bolsas se engancharon a una varilla de sujeción y se sumergieron simultáneamente en un matraz que contiene MQw. Después de la inmersión, las bolsas se colocaron en una toalla de papel durante 10 segundos para el retiro de exceso de agua, y el peso de las bolsas se registró después de la inmersión durante 60, 300, 1200, 3600 y 86400 s (W_i). Tres bolsas secas vacías (W_{db}) se manejaron idénticamente para obtener un factor de corrección ($W_{espacio}$), y después se sumergen en MQw durante 86400 s (W_{wb}). El factor de corrección se obtuvo como un promedio de tres réplicas. El hinchamiento se calculó de acuerdo con:

$$W_{espacio} = W_{wb}/W_{db}$$

$$FSC = ((W_i - (W_b * W_{espacio})) - (W_d)) / W_d$$

Capacidad de Retención Centrifuga (CRC)

Aproximadamente 100-200 mg de las muestras de polvo se sellaron por calor en bolsas de 40x60 mm² de la tela de no tejido como en FSC. Las bolsas se sumergieron en 0.9% de solución de NaCl durante 30 minutos. Después, las bolsas se centrifugaron a 1230 rpm (270 RCF) en la parte superior de perlas de vidrio 3 minutos y se registró el peso de las bolsas (W_e). La capacidad de retención centrífuga de las muestras se determinó de acuerdo con:

$$CRC = ((W_c - (W_e * W_{\text{espacio}}) - W_d)) / W_d$$

Se probaron los espacios igualmente preparados con base a bolsas vacías. Se miden tres muestras y se reporta el promedio.

Absorción de sangre

Se determinó la absorción de sangre siguiendo el mismo procedimiento para determinación de la capacidad de hinchamiento libre. Se utilizó sangre ovina desfibrinada como el líquido de prueba. La capacidad de hinchamiento de 100-200 mg de material después de 30 minutos de hinchamiento se determinó por duplicados. Una SAP comercial se utilizó como un material de referencia.

Cromatografía de líquido por exclusión de tamaño SE-HPLC

La solubilidad de proteína se evaluó por medio de cromatografía de líquido de alto desempeño por exclusión de tamaño (SE-HPLC) en equipo de Aguas HPLC, utilizando una columna BIOSEP SEC-4000 Phenomenex utilizando una fase móvil de 50:50 agua:acetonitrilo con 0.1% de ácido trifluoroacético fluyendo a 0.2 ml/min. Brevemente, 0.5% en peso de sulfato de dodecil de sodio (SDS) 0.05M de NaH_2P_0_4 (pH 6.9) se utilizó como solvente de extracción en combinación con múltiples etapas de ultra-sonicación. La primera extracción (Ext. 1) se obtuvo del sobrenadante (SN) de una dispersión centrifugada de 16 mg del material triturado en una solución de fosfato-SDS. En la segunda extracción (Ext. 2), la bola centrifugada de Ext. 1 se volvió a suspender en una nueva solución de fosfato-SDS seguida por una ultra-sonicación de 30 segundos. La tercera extracción (Ext. 3) de la bola centrifugada de Ext.2 se realizó con solución de fosfato-SDS fresca y se repite la ultra-sonicación (30 + 60 + 60 s). Se utilizaron tres réplicas. La cantidad de proteína extraída se normalizó con aquella de PPC puro (extracción total de las tres etapas de extracción). El área del cromatograma de absorción de 210nm se dividió de manera arbitraria en proteínas poliméricas (PP) y proteínas monoméricas (MP) en 15 minutos de elución.

1.4 Resultados

La Fig. 2A muestra los resultados de hinchamiento por agua obtenidos para los cinco agentes de acilación utilizados en la temperatura de reacción de 120°C. Se observó que un hinchamiento rápido en agua ocurrió dentro de los primeros 60 segundos de FSC, siendo el más alto para PPC/S/120 y más bajo para PPC, con 6 g/g y 2 g/g, respectivamente (ver Fig. 2A). En tiempos más largos, PPC/S/120 aún mostró FSC más alta alcanzando un hinchamiento de agua de ca. 14 g/g (equivalente a ca. 1500% de incremento de peso) después de 24 horas. S fue seguido por B, ED, C y E en términos de la toma de hinchamiento. El hinchamiento del PPC tratado con pH alto (PPC11) duplicó el PPC como se recibió. El tratamiento con pH ayuda al desdoblamiento de proteína y desagregación, así como dando alguna contribución osmótica al hinchamiento de material. Este hecho es una indicación del papel importante que la estructura de proteína juega cuando llega a la modificación química de la proteína hacia propiedades absorbentes de agua.

La acilación con anhídrido succínico (S) mostró un incremento en el hinchamiento de agua por ca. 14%

cuando la temperatura de reacción se incrementó a 140°C (ver Fig. 2B). Por el contrario, se observó una pérdida de material no esperada para PPC/B/140 (no observada en PPC/B/120) después de 30 minutos de hinchamiento, como se observa en la Fig. 2B. Además, el análisis SE-HPLC mostró que este conjunto de condiciones resultó en la muestra con la fracción monomérica más alta entre las condiciones investigadas, indicando despolimerización de la proteína de papa industrial originalmente agregada cuando se trata con B bajo estas condiciones.

La FSC en 0.9% en peso de solución de NaCl mostró que PPC/S/140 alcanzó su hinchamiento máximo ya después de 10 minutos de hinchamiento con 4 g/g de absorción (en contraste con los 2.5 g/g de absorción para PPC, ver Fig. 2C). La disminución en capacidad de hinchamiento del material en solución salina se debe a la presión osmótica y efectos de exploración de carga que se afectan cuando los iones móviles están presentes en el líquido. Aún, la conducta y capacidad de hinchamiento máximas tanto en agua como solución salina de los materiales acilados se parecen a los rangos de hinchamiento estándar para SAPs. Adicionalmente, se obtuvo una CRC de aproximadamente 2 g/g para el material arriba mencionado, se obtiene duplicado de ese para la referencia PPC. El valor CRC para PPC/S/140 (ver datos en la Fig. 2C) también indica que al menos 50% de la solución salina reportada por FSC se mantuvo dentro del absorbente bio-basado.

El incremento en tanto hinchamiento de salina como CRC comparado con la muestra de referencia demostró un incremento en la intensidad iónica y afinidad de agua, respectivamente, de los materiales bio-basados en la presente descritos. Una prueba adicional de FSC y CRC correspondiente en 0.9% en peso de NaCl hecha en un SAP comercial, reveló que también 50% de la solución salina se mantiene dentro del polímero sintético. Digno de atención es que el proceso de funcionalización en el presente aplicado no alcanza la cantidad molar de grupos de ácido carboxílico presentes en SAPs a base de fósil (por ejemplo, ácido poliacrílico) donde SAPs se basa mucho más en su alto contenido de cargas en el polímero para generar altos valores de hinchamiento de salina (arriba de 40 g/g). Sin embargo, los materiales hechos aquí aún fueron capaces de mantener el líquido de salina dentro de PPC acilado (por ejemplo, PPC/S/140) hasta proporciones superabsorbentes. Estos resultados muestran el potencial de este flujo de productos industriales de proteína de papa químicamente modificados a considerarse como un material absorbente sostenible y biodegradable, utilizando agentes de acilación no costosos y fácilmente disponibles y material inicial de PPC sin grado alimenticio. El proceso sugerido también es ambientalmente amistoso con adaptabilidad industrial potencial.

Las pruebas adicionales de absorción de sangre ovina desfibrinada mostraron que PPC/S/120 fue capaz de hinchar 5.35 ± 0.23 g/g de sangre después de 30 minutos, lo que es aproximadamente la mitad de la absorción de sangre obtenida para SAP comercial, esto siendo 10.39 ± 3.05 g/g. La absorción de sangre ovina desfibrinada después de 30 minutos para el polvo PPC como se recibió fue 3.22 ± 0.01 g/g. Estos resultados indican que estos materiales tienen el potencial de realizarse en otras aplicaciones de cuidado diario donde se utilizan particulados de SAP, por ejemplo, toallas sanitarias y aplicaciones biomédicas.

Los resultados de SE-HPLC obtenidos después del procedimiento de extracción de proteína de 3 etapas muestran un incremento claro en la fracción de MP para las muestras PPC/B 140, PPC/C/ 140 y PPC/S/160, ver Tabla 3 abajo:

Tabla 3: Resultados de SE-HPLC

	Muestra	% PP Total	% MP Total	% Ext1 del total extraído para PPC	% Ext2 del total extraído para PPC	% Ext3 del total extraído para PPC
5	PPC	45	55	25	20	55
	PPC/S/120	63	37	120	120	100
	PPC/S/140	53	47	220	150	20
	PPC/S/160*	15	85	220	15	0
	PPC/B/120	63	37	60	145	130
	PPC/B/140*	10	90	245	15	0
10	PPC/ED/120	67	33	25	30	100
	PPC/C/120	65	35	60	125	180
	PPC/C/140	20	80	245	15	0
	PPC/E/120	66	34	35	50	185

Esto indica que la proteína experimenta hidrólisis severa debido a las condiciones de reacción cuando se utilizan B y C a temperaturas arriba de 120°C, y S arriba de 140°C. Estos resultados corresponden a la alta pérdida de material observada para las muestras arriba mencionadas y el efecto negativo en los resultados de hinchamiento, como se observa en la Fig. 2B. Sin embargo, el equilibrio entre fracciones, monomérica y polimérica, para PPC/SA 140 fue suficiente para mejorar las propiedades de hinchamiento mientras mantiene la red proteínica junta. Por el contrario, el incremento en la fracción polimérica arriba del 50% para el resto de las muestras podría ser la razón de toma limitada, es decir, la incorporación/polimerización de la proteína disminuye el hinchamiento del material debido a restricción de expansión de la red. Todas las muestras que mostraron un incremento en la FSC en agua también mostraron un incremento en la cantidad relativa total de proteínas extraíbles (utilizando la extracción de PPC sin modificar como referencia), indicando un incremento en la solubilidad de proteína.

Sin desear limitarse por teoría, el incremento en la extracción de proteína total observado por HPLC para todas las muestras tratadas podría detener los cambios en la estructura de proteína molecular, es decir, cambios de estructura química, desdoblamiento, variaciones de peso molecular, etc., que afecta la absorción de luz de las muestras. Esto podría influenciar la extracción total ya que la técnica HPLC depende de las propiedades de absorción de luz de las proteínas. La proteína total extraída en las etapas de extracción, 2da y 3ra, (30 s y 30 + 60+ 60 s, respectivamente) fue más alta para aquellas muestras que mostraron menos FSC, es decir, PPC/B 120, PPC/ED 120, PPC/E 120, y PPC/C 120.

Los resultados SE-HPLC muestran además los diferentes estados de incorporación entre PPC comercialmente obtenido (agregado) y PPC moderadamente extraído producido a través de quitar la sal de sulfato de amonio realizado en jugo de papa. La proteína de papa moderadamente extraída (PPCm) (no agregada y soluble en agua) tuvo una extracción de SDS (Ext. 1), de 75%, SDS + Sonicación 30 s (Ext. 2) de 20% y SDS + Sonicación 30+60+60s (Ext. 3) de 5%. En contraste, PPC comercialmente obtenido tiene Ext. 1 de 25%, Ext. 2 de 20% y Ext. 3 de 55%. Esto indica claramente la alta cantidad de energía que se ha colocado en el sistema para solubilizar las fracciones de proteína de PPC comercialmente obtenido.

Además, para la PPCm, la fracción de monómero es 70% del contenido de proteína extraíble total,

mientras para PPC la fracción de monómero es 50% de la proteína extraíble total, que muestra que PPC se agrega con relación a PPCm.

Ejemplo 2: Acilación de concentrado de proteína de papa de la suspensión de agua diluida.

2.1 Antecedentes

5 El propósito de este ejemplo fue investigar la posibilidad de un material absorbente a base de proteína de papa obtenido utilizando acilación a concentraciones inferiores de proteína, por ejemplo 2% en peso de “acilación húmeda”. Un propósito adicional de este ejemplo fue evaluar el efecto de agregar un agente de reticulación al material.

2.2 Materiales y métodos

10 2.2.1 Materiales

El concentrado de proteína de papa comercial (PPC) fue como en el ejemplo 1

Además, se obtuvo PPC ligeramente extraído (PPCm) de tubérculos de papá al extraer la proteína con precipitación de sulfato de amonio.

15 98% de dianhídrido etilendiaminotetraacético (ED) y Glutaraldehído (GA, 50% de solución) se compraron de Sigma-Aldrich.

2.2.1 Métodos

PPC se dispersa en una solución de MQw pH 11 hasta que se obtuvo una concentración de 2% en peso de proteína. Mientras se agrega proteína a la solución, el pH se ajustó continuamente a 11 al agregar 1M NaOH. Una vez que la proteína se dispersó de manera homogénea (ca. 5 minutos), la dispersión se calienta a 90°C
20 durante 30 minutos para promover la desnaturalización de la proteína. Después, el matraz se enfrió a temperatura ambiente y el pH se ajustó a 12. Las cantidades crecientes de ED se agregaron al matraz correspondiente a 25% en peso de ED en base al contenido de proteína. La reacción se continuó durante 1.5 horas con el pH mantenido en 12 al agregar 1M de NaOH. La proteína acilada se centrifugó a 4.500 rpm (3400 RCF) durante 5 minutos, lavó con MQw fresco en pH 11 y se volvió a dispersar con un vórtice durante 15
25 minutos.

En este punto un agente de reticulación se agregó opcionalmente:

a) 1% en peso de glutaraldehído se agregó gota a gota (en base a la cantidad total de proteína)

La suspensión tratada de glutaraldehído se dejó endurecer durante ca. 12 horas a una temperatura arriba de la temperatura ambiente (25-45°C). Ambas dispersiones se vertieron en placas de Petri y se secaron en un
30 horno de aire forzado durante la noche, 40°C para PPC acilado tratado con glutaraldehído, 55°C si no se agregó glutaraldehído. Las películas secas se trituraron para obtener partículas.

2.3 Análisis

Los análisis del material se realizaron como se describe en el ejemplo 1.

2.4 Resultados

35 El PPC moderadamente extraído (PPCm), cuando se acila, no produjo un material para el cual una curva de FSC podría obtenerse ya que el material se perdió de las bolsas de prueba. Se encontró que PPCm fue altamente soluble en contraste con PPC que se agregó con aproximadamente hojas β 40% más fuertemente unidas en comparación con PPCm (de FT-IR). De esta manera el estado de PPC le da una red suficientemente reticulada para ser estable en inmersión después de acilación, y no hay necesidad de reticulación adicional.

La Fig. 3A muestra FSC para la absorción de solución salina de PPC acilado con y sin reticulación por glutaraldehído (GA) así como una muestra de PPC de referencia que ni se aciló ni reticuló. Se encontró que la reticulación altera la FSC en comparación con acilación solamente, indicando de esta manera que PPC agregado, comercialmente obtenido puede utilizarse sin reticulación química.

5 La Fig. 3B muestra FSC para agua para la PPC acilada en diferentes proporciones de agente de acilación a PPC. Una proporción más alta de agente de acilación (25% en peso) proporciona una FSC más alta.

La Fig. 3C muestra la FSC para solución salina para PPC acilado (25% en peso de agente de acilación) obtenida después de diferentes etapas de limpieza/lavado. Las etapas de limpieza/lavado remueven sales de sodio sin reaccionar de los agentes de acilación. Esto puede realizarse a temperatura ambiente. Aquí “No
10 Limpiar” se refiere a no limpiar después de la centrifugación, “Limpiar” se refiere a resuspensión del material absorbente después de centrifugación, y “Dia” se refiere a limpieza por diálisis (corte de 3000 Da de peso molecular) después del ajuste de pH a neutral, y “Dia pH 11” se refiere a diálisis sin ajuste de pH.

Como se observa en la Fig. 3C, una etapa de limpieza es ventajosa en incrementar la FSC del material absorbente, sin embargo, existe menos necesidad de ajustar el pH ya que “Limpiar”, “Dial” y “Dial pH 11”
15 produjeron FSC similar, prefiriéndose sin embargo un pH neutral para aplicación de cuidado diario ya que los productos que pueden entrar en contacto con la piel no deben tener pH alto.

SE-HPLC se realizó para determinar si el protocolo de acilación de agua dañó severamente la proteína de PPC. Los resultados se muestran en la Tabla 4 abajo:

Tabla 4: Resultados de SE-HPLC

Muestra	%PP total	%MP total	%Ext1 del total extraído para PPCm	%Ext2 del total extraído para PPCm	%Ext3 del total extraído para PPCm
PPCm	27	73	73	23	4
PPCm/pH12	38	62	71	13	2
PPCm/despuésT	56	44	84	5	1
Func/PPCm	48	52	95	2	0
Func/PPCm/GA	68	32	89	6	1
PPC	53	46	12	9	23
PPC/pH12	51	47	12	9	23
PPC/despuésT	44	58	17	6	17
Func/PPC	30	65	19	4	10
Limpiar/PPC	53	27	2	4	22
Func/PPC/GA	48	50	0.5	0.4	1
SN/después de limpiar	2	98	39	1	0

La caracterización se llevó a cabo en cada etapa de reacción que la proteína se sometió a lograr el producto acilado final. La proteína moderadamente extraída (PPCm) se utilizó como el material de referencia. La capacidad de extracción de proteína incrementó a través de cada etapa de reacción, una indicación de solubilidad de proteína incrementada. PPCm es una proteína altamente soluble antes del tratamiento, contrario a PPC comercialmente obtenido que se agregó altamente, con hojas β ca. 40% más fuertemente unidas que PPCm. El estado de alta incorporación de PPC comercial da una red suficientemente reticulada para baja solubilidad incluso antes de que haya tenido lugar la funcionalización. Consecuentemente, no hay necesidad de la adición de aditivos de reticulación en este sistema después de la acilación de la PPC. Aquí, se muestra el potencial de esta proteína como un candidato en aplicaciones superabsorbentes bio-basadas fabricadas con sustancias menos tóxicas.

Los resultados de HPLC mostraron que la acilación de PPC comercial condujo a una disminución en la capacidad de extracción después de la acilación. Por lo tanto, un incremento en el estado reticulado de la estructura de proteína, después de la acilación, se obtuvo. Esto puede proponerse como un efecto que tiene influencia en la conducta de funcionalización, promoviendo una formación de reticulado incrementada y de esta manera menos potencial de absorción de agua debido a expansión de red reducida.

Ejemplo 3: Acilación de proteína de gluten de trigo de suspensión de agua diluida

3.1 Antecedentes

El propósito de este ejemplo es demostrar la posibilidad para que se obtenga un material absorbente a base de proteína de gluten de trigo utilizando acilación en concentraciones de 10% en peso a través de "acilación húmeda".

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Materiales

Concentrado de gluten de trigo (WG) comercial se obtuvo de Lantmannen Reppe AB, Suecia. El contenido de proteína reportado es 86.3 ± 0.3 (método Dumas, NMKL 6:2003, EE. UU., Nx6.25), el contenido de humedad es $6.6 \pm 0.6\%$, grasa y ceniza son 0.9 ± 0.1 y $0.8 \pm 0.1\%$ (2009/152/EU mod y NMKL 173), respectivamente.

Para propósitos comparativos y para eliminar la influencia de WG comercial en las reacciones, también se utilizó gluten moderadamente extraído (WGm). La extracción de WGm se llevó a cabo al envolver 20-30 g de harina de trigo con una pieza de tela fina y lavándola completamente con agua corriente removiendo de esta manera el almidón. La fracción rica en gluten se congeló a -80°C y liofilizó durante 72 horas. El contenido de proteína WGm (método Dumas, Thermo Scientific Flash 2000) fue $85.5 \pm 0.6\%$.

98% de dianhídrido etilendiaminotetraacético (ED) y Glutaraldehído (GA, 50% de solución) se compraron de Sigma-Aldrich. 98% de genipina (G) se compró de la compañía Zhi Xin Biotech.

3.2.1 Métodos

La acilación de la proteína de gluten de trigo generalmente se condujo como en el ejemplo 2, con la diferencia principal que la concentración de la proteína fue 2% en peso y 10% en peso en muestras alternativas. El pH de la suspensión se ajustó a 11. Se realizó desnaturalización térmica a 90°C . La acilación se realizó a pH 12 utilizando el agente de acilación ED en una concentración final de 25% en peso relativa al contenido de proteína. Después, el pH se bajó a 3.5 para flocular la proteína y remover sales ED sin reaccionar. La suspensión

se centrifugó a 2500 rpm y se descartó el sobrenadante, la bola se volvió a suspender en agua y se centrifugó, después se volvió a suspender y centrifugó una vez más. El pH se ajustó a neutral o pH 11, y la suspensión se vertió en una placa de Petri de vidrio, se secó durante la noche en un horno de aire forzado a 50°C y trituró en partículas. Las muestras de referencia se trataron similarmente excepto para la acilación.

5 Se hizo un experimento adicional para estudiar el efecto de agregar genipina.

En un primer experimento 4% en peso de genipina, de acuerdo con la cantidad de WG, se agregó a una dispersión de 2% en peso de WG a pH 11. El matraz se sumergió inmediatamente en un baño de agua precalentada a 50°C mientras se agita. La suspensión gradualmente cambió de color de amarillo a azul oscuro después de ca. 5 minutos. La suspensión WG/G se dejó reaccionar durante 2 horas. Después de esto, la
10 suspensión se enfrió a RT (temperatura ambiente) y la acilación procedió como se describió previamente. Esta muestra se designó WG/4G/25ED.

En un Segundo experimento, la acilación de WG siguió como se describe arriba, pero antes de la limpieza de sales ED sin reaccionar, la temperatura de la suspensión se elevó a 50°C mientras se agitó en un baño de agua precalentada, y se agregó 4% en peso (base de masa WG) de G. La reacción continuó durante 2 horas.
15 El color de la suspensión cambió a café después de 1.5 horas de reacción. Después, se realizó una limpieza como se describe arriba. Esta muestra se nombró 2WG/ED/G.

3.3 Análisis

Los análisis del material se realizaron como se describe en el ejemplo 1.

3.4 Resultados

La funcionalización de los concentrados de WG al utilizar suspensiones de proteína diluida (2WG/ED, 2% en peso) condujo a partículas que no permanecieron dentro de la bolsa de prueba, sino que se
20 derramaron/disolvieron en MQw después de los primeros 10 minutos, ver Fig. 4A. En su lugar, las partículas de WG de referencia 2WG/Ref (que no se acilaron) no muestran ningún derrame aparente ya que el hinchamiento máximo en MQw alcanzó menos de 4 g/g y se mantuvo estable durante la prueba entera. De acuerdo con lo
25 anterior, el tratamiento con ED en el 2% en peso de protocolo de WG incrementó la estabilidad del gluten en agua a un nivel que no permitió que la proteína forme una red estable que puede expandir y conservar agua sin disolverse a una gran extensión.

En contraste 10WG/ED (10% en peso) mostró una toma de agua de ca. 16 g/g y máximo de 22 g/g después de 30 minutos y 24 horas de hinchamiento, respectivamente. Esto representa una mejora de
30 hinchamiento en agua de aproximadamente 167% - 200% relativo a la muestra de referencia en 10% en peso, y la toma de agua más alta hasta ahora reportada para materiales particulados de WG.

El 0.9% de hinchamiento de NaCl, ver Fig. 4B, mostró que 10WG/ED puede alcanzar una toma máxima de 5 g/g dentro de 10 minutos. Los valores de CRC (g/g) fueron WG:1.52; 2WG/Ref: 1.37; 10WG/Ref: 1.41; 10WG/ED: 2.11. Los valores de CRC para las partículas de WG tratadas, aquí 10WG/ED se incrementaron 35%
35 en comparación con WG, con 2.11 g/g o ca. 250%, indicando de esta manera que 50% de la solución salina se mantiene dentro de la red de WG tratada. En general, MQw, y la capacidad de absorción salina de estas muestras fueron bajas en comparación con la capacidad de absorción medida para SAP comercial utilizado en pañales. Aún, la absorción rápida y toma de MQw/salina obtenida permite que el material se considere dentro de rangos de polímero superabsorbente teniendo de esta manera el potencial de utilizarse en aplicaciones

donde se piden tales polímeros de SAP. El proceso de funcionalización no cambió las fracciones de la PP (proteína polimérica) y PM (proteína monomérica) extraíbles, relativas en 10WG/ED (10% en peso) en comparación con WG como se recibió, siendo aproximadamente 50/50.

La pérdida de material observada en FSC de la muestra 2WG/ED (2% en peso) se confirmó con la fracción de proteína de alto peso molecular extraíble (PP) siendo ca. 80%. Esta alta capacidad de extracción de la PP en 2WG/ED (no observada para 2WG/Ref) se asocia con una red de proteína menos agregada y más soluble.

Para confirmar que la vía de Baja Concentración (LC) no estuvo dañando la red de WG cuando se utiliza ED, SE-HPLC se realizó en polvos de proteína seca extraídos después de cada etapa experimental. Adicionalmente, para asegurarse que el estado agregado de WG comercial así recibido no está influenciando el proceso de funcionalización, WG moderadamente extraído (WGm) también se estudió en HPLC siguiendo la misma vía de funcionalización para 2WG/ED. Los resultados se muestran abajo en la Tabla 5.

Tabla 5: Resultados de SE-HPLC (porcentajes para materiales a base de WG son relativos a WG como se recibió y para materiales a base de WGm como WGm producido)

Muestra	%PP Total	%MP Total	%Ext 1	%Ext 2	%Ext 3
WG	53	47	55	22	23
WG/pH12	56	44	81	11	8
WG/pH12/90°C	60	40	51	10	39
WG/pH12/90°C/ED	65	35	76	19	5
WG/pH12/90°C/ED/Limpio	78	22	65	28	7
WGm	55	45	43	27	30
WGm/pH12	57	43	70	15	15
WGm/pH12/90°C	70	30	48	28	24
WG/pH12/90°C/ED	62	38	79	18	3
WG/pH12/90°C/ED/Limpio	70	30	94	5	1
2WG/Ref	44	56	80	60	30
2WG/ED	78	22	78	32	8
10WG/Ref	56	44	20	30	50
10WG/ED	52	48	42	16	28

Ambas muestras de WGm y WG modificadas tuvieron aproximadamente los mismos perfiles de extracción. WGm tratado bajo alcali y condiciones de 90°C dio una extracción de proteína polimérica (PP) más alta que la muestra de WG, 70% vs 60% respectivamente. El proceso de funcionalización aumenta la cantidad de fracción polimérica (PP) extraída y que las fracciones se extraen principalmente en la primera extracción, indicando un incremento en la solubilidad/capacidad de extracción de la proteína, que corresponde al objetivo

detrás del tratamiento ED, es decir, incrementando la afinidad de proteínas a agua.

En general, el análisis detallado de las etapas de reacción y la comparación entre WGm y WG no indica la depolimerización/daño de proteína a la estructura de WG debido al tratamiento de ED. Por lo tanto, el incremento en solubilidad/capacidad de extracción observado para 2WG/ED y la extracción total más alta (Ext. 1) tanto para 2WG/ED como 2WG/Ref muestra que el incremento en la concentración de proteína a al menos 10% en peso se prefiere para dar un equilibrio eficiente entre funcionalización y formación de red para producir partículas de WG altamente hinchables que son cohesivas y no se disuelven.

Los resultados de agregar genipina, ver Fig. 4C, mostraron que la adición de genipina antes de la acilación (2WG/G/ED) produjo un máximo de 15 g/g de hinchamiento por agua, en contraste a cuando la genipina se agregó después de la acilación (2WG/ED/G) que produjo un máximo de aproximadamente 45 g/g de hinchamiento por agua. De manera interesante, la adición de genipina tanto previno la pérdida de material que de otra manera estuvo presente para el 2% en peso de muestras de WG, como también incrementó la capacidad de hinchamiento.

15

20