



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

Desarrollo de material biodegradable basado en PLA para su uso en mobiliario

MEMORIA PRESENTADA POR:

Jaume Sempere Torregrosa

GRADO DE INGENIERÍA MECÁNICA

Junio de 2020

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
ESCUELA POLITÈCNICA SUPERIOR DE ALCOY



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA

**“Desarrollo de material biodegradable basado en PLA para su uso
en mobiliario”**

Autor:

D.Jaume Sempere Torregrosa

Dirigido por:

Dr. M^a Dolores Samper Madrigal

Dr. José Miguel Ferri Azor

Junio 2020

RESUMEN

“Desarrollo de material biodegradable basado en PLA para su uso en mobiliario”

En los últimos años los materiales poliméricos han pasado a ser una de las principales preocupaciones medio ambientales. Los problemas están causados por su origen petroquímico sumado a que son materiales no biodegradables. Este problema provoca grandes acumulaciones de materiales, que afectan a la flora y fauna, tanto terrestre como marina.

En el presente trabajo de Fin de Grado, se ha trabajado con materiales poliméricos de origen bio y biodegradables con el fin de obtener un material equilibrado entre propiedades resistentes y dúctiles para su uso en mobiliario, como pueden ser sillas o partes de sillas. Para tal fin se ha realizado el estudio y caracterización de PLA (ácido poliláctico), una mezcla de PLA y PHB (poli hidroxibutirato), con unos porcentajes en peso de 75 % y 25 % respectivamente y también se ha estudiado la utilización de aceite de maíz epoxidado (ECO) como plastificante en la mezcla PLA-PHB.

Los materiales desarrollados han sido ensayados y caracterizados para obtener un equilibrio en las propiedades mecánicas que permita obtener un material con propiedades óptimas que faciliten su uso en mobiliario y que al final de su vida útil pueda ser compostado, consiguiendo una disminución de su impacto ambiental.

El material seleccionado para su uso en mobiliario, debido a sus propiedades, ha sido PLA+PHB+5%ECO, que se ha utilizado para el diseño del asiento de un taburete debido a las propiedades que presenta, además se ha realizado la simulación del proceso de inyección para determinar si el material estudiado cumple con los requisitos industriales.

Palabras clave: Polímeros biodegradables, blending, mobiliario, inyección.

RESUM

“Desenvolupament de material biodegradable basat en PLA per al seu ús en mobiliari”

En els últims anys els materials polimèrics hi han passat a ser una de les principals preocupacions medi ambientals. Els problemes són causats pel seu origen petroquímic, suma a què són materials no biodegradables. Aquest problema provoca grans acumulacions de materials, que afecten la flora i fauna, tant terrestre com marina.

En el present treball de Fi de Grau, s'ha treballat amb materials polimèrics d'origen bio i biodegradable amb el fi d'obtenir un material equilibrat entre propietats resistents i dúctils per al seu ús en mobiliari, com poden ser cadires o parts de cadires. Per a tal fi s'ha realitzat l'estudi i caracterització de PLA (àcid polilàctic), una mescla de PLA i PHB (poli hidroxibutirat), amb percentatges en pes de 75 % i 25 % respectivament i també s'ha estudiat la utilització d'olis de blat epoxidat (ECO) com plastificants en la mescla PLA-PHB.

Els materials desenvolupats has sigut ensenyats i caracteritzats per obtenir un equilibri en les propietats mecàniques que permeti obtenir un material amb propietats optimes que faciliten el seu ús en mobiliari i que al fi de la seva vida útil puguin ser compostats i disminueix el seu impacte ambiental.

El material seleccionat per al seu ús en mobiliari, a causa de les seves propietats, ha sigut PLA+PHB+5%ECO, que amb les propietats obtingudes s'ha utilitat per al disseny de seient d'un taburet i la simulació del procés d'injecció per determinar si el material estudiat compleix amb els requisits industrials.

Paraules clau: Polímers biodegradables, blending, mobiliari, injecció.

SUMMARY

“Development of biodegradable material base on PLA for use in furniture”

In recent years polymeric materials have become one of the main environmental concerns. The problems are caused by their petrochemical origin coupled with the fact that they are non-biodegradable materials. This problem causes large accumulations of materials, which affects flora and fauna, both terrestrial and marine.

In this Final Degree Project, we have worked with polymeric materials of bio and biodegradable origin in order to obtain a balanced material between resistant and ductile properties to use in furniture, such as chairs or chair parts. For this purpose, the study and characterization of PLA (polylactic acid), a mixture of PLA and PHB (polyhydroxybutyrate), with weight percentages of 75% and 25% respectively, and the use of oil epoxidized corn (ECO) as plasticizer in the PLA-PHB mixture.

The developed materials have been tested and characterized to obtain a balance in the mechanical properties that allow to obtain a material with optimal properties that facilitate its use in furniture and that at the end of its useful life can be composted and diminishing its environmental impact.

The material selected to use in furniture, due to its properties, has been PLA+PHB+5%ECO because of the properties obtained has been considered the best to use for the design of the seat of a stool and the simulation of the injection process to determine if the material studied complies with the industrial requirements.

Key words: biodegradable polymers, blending, furniture, injection.

INDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	3
RESUM.....	4
SUMMARY.....	5
ABREVIATURAS.....	11
LISTADO DE FIGURAS	12
LISTADO DE TABLAS.....	16
I. INTRODUCCIÓN	18
I.1. MATERIALES POLIMÉRICOS EN INGENIERÍA.....	19
I.2. NUEVOS MATERIALES POLIMÉRICOS EN INGENIERÍA	23
I.3. PLA.....	29
I.3.1. Introducción.....	29
I.3.2. Historia del PLA	29
I.3.3. Estructura del PLA	30
I.3.4. Procesado del PLA.....	30
I.3.5. Propiedades del PLA.....	30
I.3.6. Aplicaciones del PLA	32
I.4. PHB	33
I.4.1. Introducción del PHB	33
I.4.2. Historia del PHB	34
I.4.3. Estructura de PHB	35
I.4.4. Procesado del PHB.....	35
I.4.5. Propiedades del PHB.....	35
I.4.6. Aplicaciones del PHB	36
I.5. Mezclas de materiales poliméricos.	37
I.6. Plastificantes en ingeniería	38
I.6.1. Clasificación de los plastificantes.	38
I.6.2. Plastificantes naturales.	39
I.7. Justificación del proyecto.....	40
II. OBJETIVOS	42
II.1. Objetivos.	44
II.2. Planificación de investigación	45

III. DESARROLLO PROYECTO	48
III.1. Materiales.	50
III.2. Preparación de las muestras	50
III.3. Técnicas experimentales.	53
III.4. Técnicas de análisis térmico	53
I.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	54
III.5. Temperatura de reblandecimiento VICAT (VST)	55
III.6. Temperatura de flexión térmica (HDT)	56
III.7. Microscopia electrónica de barrido (FESEM)	58
III.8. Pruebas de propiedades mecánicas	59
III. 8.1. Ensayo a tracción.....	59
III. 8.2. Ensayo a flexión.....	60
III.8.3. Ensayo de Dureza.....	61
III.8.4. Ensayo de impacto	62
III.9. Degradación en compostaje.	63
III. 10. Diseño y simulación	66
III.10.1. Diseño mediante SolidWorks	66
III.10.2. Simulación mediante Moldflow	66
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68
IV.1. Caracterización térmica.....	70
IV.1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	70
IV.2. Caracterización mecánica	75
IV.2.1. Ensayo a tracción.....	75
IV.2.2. Ensayo a flexión.....	78
IV.2.3. Ensayo a impacto	80
IV.2.4. Ensayo de dureza	81
IV.2.5. Propiedades mecánicas del PP	83
IV.3. Caracterización termo mecánica	87
IV.3.1. Método VICAT/ Método HDT.....	87
IV.4. FESEM	90
IV.5. Estudio de degradación	92
IV. 6. Diseño y simulación.	100
IV.7. Estudio económico.	141
IV.8. Conclusión.....	145

V. APÉNDICES	147
V.1. REFERENCIAS.....	148
V.2. NORMATIVA	150
V.3. Cálculo de esfuerzos y deformaciones.	151
V.4. Estudio de mercado	162
v.5. Planos.....	164

ABREVIATURAS

a_{cu}	Resistencia a impacto de un material
b	Anchura de la probeta
D	Grado de desintegración
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E_c	Energía absorbida en la rotura por impacto de una probeta
ECO	Aceite de maíz epoxidado
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión
h	Espesor de la probeta
HDT	Temperatura de flexión térmica
m_i	Masa seca inicial del material del ensayo de degradación
m_r	Masa seca del material de ensayo residual recuperado del tamizado
PBA	Poli (butilén adipato)
PBAT	Poli (butilén adipato-co-tereftalato)
PBS	Poli (butilén succinato)
PBSA	Poli (butilén succinato-co-adipato)
PBST	Poli (butilén succinato-co-tereftalato)
PCL	Poli (ϵ -caprolactona)
PDLA	Poli (D-ácido láctico)
PE	Polietileno
PET	Polietileno tereftalato
PGA	Poli (ácido glicólico)
PHB	Poli- β -hidroxibutirato
PHBV	Poli-3-hidroxibutirato
PLA	Poliácido láctico
PLLA	Poli (L-ácido láctico)
PP	Polipropileno
PU	Poliuretano
PVC	Policloruro de vinilo
VICAT	Temperatura de reblandecimiento

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Unidad básica que forma a las moléculas de materiales poliméricos [1].-----	19
Figura 2. Proceso de obtención de materiales poliméricos con una funcionalidad igual a 2 [1].-----	19
Figura 3. Proceso de obtención de materiales poliméricos con una funcionalidad mayor que 2 [1].-----	21
Figura 4. Representación esquemática del proceso de formación del caucho vulcanizado. [3]-----	22
Figura 5. Representación esquemática del proceso de entrecruzamiento reversible en elastómeros termoplásticos. [3]-----	23
Figura 6. Clasificación de polímeros según su origen y biodegradabilidad [5].-----	26
Figura 7. Clasificación de los biopolímeros de orígenes renovables y biodegradables según su proceso de síntesis [6].-----	28
Figura 8. Representación esquemática de la unidad monomérica del poli(ácido láctico)[6].-----	30
Figura 9. Representación esquemática de la estructura química de los isómeros del ácido láctico [6].-----	31
Figura 10. Representación esquemática de la unidad monomérica repetitiva general de los polihidroxicanoatos y los principales polímeros obtenidos en función de la unidad de repetición “m” y del radical “R” [6].-----	34
Figura 11. Representación esquemática de la unidad monomérica del poli(3-hidroxiobutirato) [6].-----	35
Figura 12. Esquema de las mezclas físicas [1].-----	37
Figura 13. Esquema de las mezclas químicas [1].-----	38
Figura 14. Representación de la estructura de un triglicérido [6].-----	39
Figura 15. Modelo de taburete con sillín de PP, parte superior derecha y parte inferior izquierda.-----	44
Figura 16. Estructura química del aceite de maíz.-----	51
Figura 17. Tipos de reacción del proceso de epoxidación.-----	52
Figura 18. Estructura química del aceite de maíz epoxidado.-----	52
Figura 19. Crisoles de aluminio, izquierda crisol vacío. Derecha crisol preparado para iniciar el ensayo.-----	55
Figura 20. Máquina de calorimetría diferencial de barrido.-----	55
Figura 21. VICAT con el peso correspondiente por la normativa 5 kg.-----	56
Figura 22. Punzón utilizado para realizar los ensayos de VICAT.-----	56
Figura 23. Punzón utilizado para realizar los ensayos de HDT.-----	57
Figura 24. Máquina utiliza para realizar los ensayos de VICAT/HDT.-----	57
Figura 25. Microscópico electrónico de barrido.-----	58
Figura 26. Mordazas utilizadas para tracción.-----	60
Figura 27. Soporte y módulo de flexión.-----	60
Figura 28. Maquina utilizada para los ensayos de tracción y flexión.-----	61
Figura 29. Durómetro utilizado para realizar las medidas de dureza.-----	62
Figura 30. Péndulo de 6J utilizado en el ensayo a impacto.-----	62
Figura 31. Máquina utilizada para medir la resistencia a impacto con un péndulo de 6J.-----	63
Figura 32. Reactor con el compost preparado.-----	64

Figura 33. Plancha utilizada para preparar las muestras de degradación. -----	65
Figura 34. Curva d DSC de una muestra de PLA-PHB. -----	71
Figura 35. Curva de DSC de una muestra de PLA-PHB con 1 phr de ECO. -----	71
Figura 36. Curva de DSC de una muestra de PLA-PHB con 2,5 phr de ECO. -----	72
Figura 37. Curva de DSC de una muestra de PLA-PHB con 5 phr de ECO. -----	73
Figura 38. Curva de DSC de una muestra de PLA-PHB con 7,5 phr de ECO. -----	74
Figura 39. Curva de DSC de una muestra de PLA-PHB con 10 phr de ECO. -----	74
Figura 40. Resistencia máxima de diferentes muestras. -----	76
Figura 41. Alargamiento a la rotura de diferentes muestras. -----	77
Figura 42. Módulo elástico de diferentes muestras. -----	77
Figura 43. Resistencia máxima de diferentes muestras. -----	79
Figura 44. Módulo a flexión de diferentes muestras. -----	79
Figura 45. Resultados de impacto. -----	81
Figura 46. Resultados de la Dureza Shore D. -----	82
Figura 47. Comparación de los resultados de tracción. -----	83
Figura 48. Comparación de los resultados de alargamiento a la rotura. -----	84
Figura 49. Comparación de los resultados del módulo de tracción. -----	84
Figura 50. Comparación de los resultados de flexión. -----	85
Figura 51. Comparación de los resultados del módulo de flexión. -----	85
Figura 52. Comparación de los resultados de dureza. -----	86
Figura 53. Comparación de los resultados de impacto. -----	86
Figura 54. Temperaturas alcanzadas en VICAT. -----	88
Figura 55. Temperaturas alcanzadas en HDT. -----	88
Figura 56. Resultados de FESEM de PLA-PHB, 1 ECO y 2,5 ECO. -----	90
Figura 57. Resultados de FESEM de 5 ECO, 7,5 ECO y 10 ECO. -----	91
Figura 58 Gráfica con los resultados de degradación en porcentaje de PLA-PHB. -----	96
Figura 59. Gráfica con los resultados de degradación en porcentaje de 1 phr ECO. -----	96
Figura 60. Gráfica con los resultados de degradación en porcentaje de 2,5 phr ECO. --	97
Figura 61. Gráfica con los resultados de degradación en porcentaje de 5 phr ECO. -----	98
Figura 62. Gráfica con los resultados de degradación en porcentaje de 7,5 phr ECO. --	98
Figura 63. Gráfica con los resultados de degradación en porcentaje de 10 phr ECO. ---	99
Figura 64. Imagen de la pieza en el programa SolidWorks, diseño1. -----	100
Figura 65. Pestaña de selección de material del programa Moldflow. -----	101
Figura 66. Parámetros del material. -----	101
Figura 67. Pestaña de configuración de proceso del programa Moldflow. -----	102
Figura 68. Análisis existentes en el programa. -----	103
Figura 69 Diagrama de posición óptima de la entrada, diseño 1. -----	103
Figura 70. Diagrama del tiempo de llenado, diseño 1. -----	104
Figura 71. Diagrama del final del avance del plástico, diseño 1. -----	105
Figura 72. Diagrama de la confianza de llenado, diseño 1. -----	106
Figura 73. Diagrama de predicción de calidad, diseño 1. -----	107
Figura 74. Diagrama de presión de inyección, diseño 1. -----	108
Figura 75. Diagrama de perdida de presión., diseño 1. -----	109
Figura 76. Diagrama de temperatura en el frente de flujo, diseño 1. -----	110
Figura 77. Diagrama de temperatura media, diseño 1. -----	110
Figura 78. Diagrama de tiempo para alcanzar la temperatura de expulsión, diseño 1. -----	111

Figura 79. Diagrama de atrapamientos de aire, diseño 1. -----	112
Figura 80. Diagrama de líneas de soldadura, diseño 1. -----	112
Figura 81. Diagrama de rechupes, diseño 1 -----	113
Figura 82. Diagrama de la varianza de temperatura, diseño 1.-----	114
Figura 83. Diagrama de la varianza de tiempo de refrigeración, diseño 1. -----	115
Figura 84. Diagrama de calidad de la refrigeración, diseño 1. -----	116
Figura 85. Diagrama de contracción volumétrica en la expulsión, diseño 1. -----	117
Figura 86. Diagrama de deflexión de refrigeración diferencial, diseño 1. -----	117
Figura 87. Diagrama de deflexión contracción diferencial, diseño 1. -----	118
Figura 88. Diagrama de efectos de orientación, diseño 1. -----	118
Figura 89. Indicador de deformación de todos los efectos, diseño 1.-----	119
Figura 90. Imagen de la pieza en el programa SolidWorks, diseño 2 -----	120
Figura 91. Diagrama de posición óptima de la entrada, diseño 2.-----	121
Figura 92. Diagrama de tiempo de llenado, diseño 2. -----	122
Figura 93. Diagrama del final del avance del plástico, diseño 2.-----	123
Figura 94. Diagrama de la confianza de llenado, diseño 2. -----	124
Figura 95. Diagrama de la predicción de calidad, diseño 2. -----	125
Figura 96. Diagrama de presión de inyección, diseño 2.-----	126
Figura 97. Diagrama de pérdida de presión, diseño 2. -----	126
Figura 98. Diagrama de temperatura en el frente de flujo, diseño 2. -----	127
Figura 99. Diagrama de temperatura media, diseño 2. -----	128
Figura 100. Diagrama de tiempo para alcanzar la temperatura de expulsión, diseño 2. -----	129
Figura 101. Diagrama de atrapamientos de aire, diseño 2.-----	130
Figura 102. Diagrama de líneas de soldadura, diseño 2.-----	131
Figura 103. Diagrama de estimación de rechupes, diseño 2. -----	132
Figura 104. Diagrama de varianza de temperatura, diseño 2. -----	133
Figura 105. Diagrama de varianza de tiempo de refrigeración, diseño 2. -----	134
Figura 106. Diagrama de calidad de refrigeración, diseño 2.-----	135
Figura 107. Diagrama de contracción volumétrica en la expulsión, diseño 2. -----	136
Figura 108. Diagrama de deflexión de refrigeración diferencial, diseño 2.-----	136
Figura 109. Diagrama de deflexión contracción diferencial, diseño 2. -----	137
Figura 110. Diagrama de efectos de orientación, diseño 2.-----	137
Figura 111. Indicador de deformación de todos los efectos, diseño 2. -----	138
Figura 112. Composición del acero, fuente CES_EduPack. -----	141
Figura 113. Propiedades del acero, fuente CES_Edupack -----	141
Figura 114. Imágenes de diseño 1 (izquierda) y diseño 2 (derecha), con las sujeciones. -----	151
Figura 115. Imágenes diseño 1 (Izquierda) y diseño 2 (derecha) con cargas colocadas. -----	152
Figura 116. Resultados de tensiones en el diseño 1 con material propuesto.-----	152
Figura 117. Resultados de desplazamientos en el diseño 1 con material propuesto. --	153
Figura 118. Resultados de deformaciones en el diseño 1 con material propuesto. ----	153
Figura 119. Resultados de coeficiente de seguridad del diseño 1 con material propuesto.-----	154
Figura 120. Resultados de tensiones en el diseño 2 con material propuesto.-----	154
Figura 121. Resultados de desplazamientos en el diseño 2 con material propuesto. --	155

Figura 122. Resultados de deformaciones en el diseño 2 con material propuesto. -----	155
Figura 123. Resultados de coeficiente de seguridad del diseño 2 con material propuesto.-----	156
Figura 124. Resultados de tensiones en el diseño 1 con PP. -----	156
Figura 125. Resultados de desplazamientos en el diseño 1 para PP. -----	157
Figura 126. Resultados de deformaciones en el diseño 1 con PP.-----	157
Figura 127. Resultados de coeficiente de seguridad del diseño 1 con PP. -----	158
Figura 128. Resultados de tensiones en el diseño 2 con PP. -----	158
Figura 129. Resultados de desplazamientos en el diseño 2 para PP. -----	159
Figura 130. Resultados de deformaciones en el diseño 2 con PP.-----	159
Figura 131. Resultados de coeficiente de seguridad del diseño 2 con PP. -----	160
Figura 132. Taburete con sillín de polipropileno.-----	162
Figura 133. Taburete con sillín poliuretano (izquierda) y taburete con sillín de madera de pino (derecha).-----	162

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Datos más significativos del aceite de maíz.-----	51
Tabla 2. Datos más significativos del aceite de maíz epoxidado.-----	53
Tabla 3. Composición del residuo sólido sintético [27]. -----	64
Tabla 4. Dimensiones de los fragmentos del material de ensayo utilizados en el ensayo de desintegración [27] -----	65
Tabla 5. Procedimiento de compostaje (periodo de incubación termofílico) [27].-----	66
Tabla 6. Resultados de las muestras de DSC.-----	75
Tabla 7. Resultados del ensayo a tracción de diferentes muestras. -----	76
Tabla 8. Resultados del ensayo a flexión de diferentes muestras. -----	78
Tabla 9. Resultados del ensayo de impacto de diferentes muestras. -----	80
Tabla 10. Resultados del ensayo a dureza de diferentes muestras. -----	82
Tabla 11. Propiedades mecánicas del PP. -----	83
Tabla 12. Resultados de los ensayos de VICAT y HDT. -----	89
Tabla 13. Peso en gramos de las muestras, día 0.-----	92
Tabla 14. Masa final del material residual, por días.-----	93
Tabla 15. Porcentajes de grado de desintegración obtenidos en el ensayo-----	94
Tabla 16. Degradación de las probetas durante el ensayo. -----	95
Tabla 17. Principales parámetros de la simulación de inyección. -----	139
Tabla 18. Cantidad de materia prima para el proceso de epoxidación. -----	143
Tabla 19. Comparación de la materia prima necesaria. -----	143
Tabla 20. Precios de las materias primas en el mercado. -----	143
Tabla 21. Precios de las materias primas para una sola pieza. -----	144
Tabla 22. Precios de sillines. -----	163
Tabla 23. Precios de taburetes completos. -----	163

I. INTRODUCCIÓN
INTRODUCCIÓN

I.1. MATERIALES POLIMÉRICOS EN INGENIERÍA.

Los materiales polimérico son estructuras basadas en el carbono, en su gran mayoría derivadas del petróleo, cuya estructura se basa en la formación de moléculas, caracterizadas por la repetición de un monómero, que es la básica, tal y como se puede apreciar en la **Figura 1**, que es un ejemplo de la estructura del polietileno, cuyo monómero es el etileno.

Este tipo de materiales puede modificarse para mejorar, o conseguir las propiedades más idóneas para una aplicación concreta.

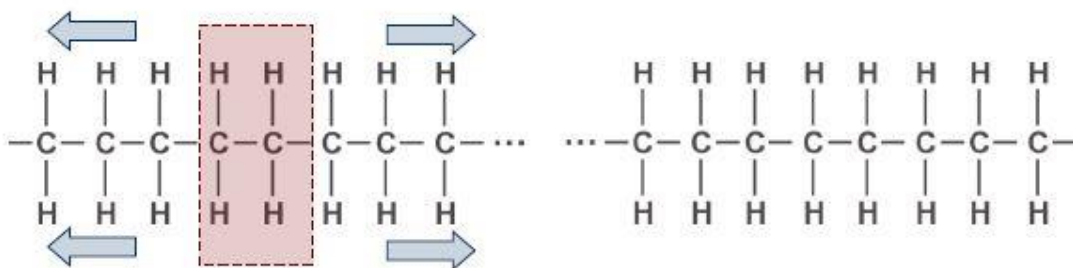


Figura 1. Unidad básica que forma a las moléculas de materiales poliméricos [1].

Los materiales poliméricos se clasifican según su estructura.

Polímeros lineales - Termoplásticos

Los termoplásticos son los polímeros más utilizados debido a que su proceso de conformado puede ser reversible, siendo así reutilizables.

Durante la obtención de los termoplásticos, la funcionalidad $f=2$ da lugar a polímeros con estructuras lineales, como se puede apreciar en la **Figura 2**. Algunos ejemplos de termoplásticos son: PE, PP, PVC, etc.

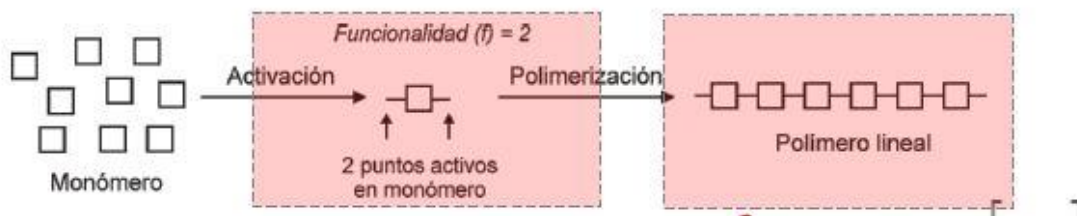


Figura 2. Proceso de obtención de materiales poliméricos con una funcionalidad igual a 2 [1].

INTRODUCCIÓN

En el proceso de enfriamiento de un polímero termoplástico se produce el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. Este entrecruzamiento se puede desarrollar de dos formas distintas:

- De forma completamente desordenada, y obteniendo un termoplástico amorfo.
Durante el enfriamiento y la solidificación, disminuye el volumen específico, por debajo de la temperatura de fusión. El material pasa de líquido a estado viscoso y baja gradualmente su volumen.
Por debajo de la temperatura de transición vítrea este tipo de polímeros son duros y frágiles.
- Siguiendo un cierto orden, y obteniendo un termoplástico cristalino.
Durante la solidificación y enfriamiento, disminuye el volumen específico tras pasar la temperatura de fusión. El material baja de volumen específico causado por el empaquetamiento de las cadenas poliméricas de las regiones cristalinas.
Estas regiones cristalinas están formadas en una matriz amorfa de líquido subenfriado. En la temperatura de transición vítrea la matriz de líquido subenfriado pasa a un estado vítreo.

El comportamiento mecánico de los termoplásticos está influenciado por varios factores:

- La estructura del polímero
La estructura de un termoplástico se puede ver influenciada por:
 - Peso molar, el aumento del peso molecular conlleva una mejora en las prestaciones mecánicas.
 - Grado de cristalinidad, el aumento del grado de cristalinidad en un polímero, mejora las propiedades resistentes.
 - Grupos laterales en la cadena principal, cuanto más grandes sean los grupos laterales menos movilidad de las cadenas poliméricas, lo cual favorece la rigidez.
- La temperatura de trabajo
Los materiales termoplásticos sufren un reblandecimiento cuando se aumenta la temperatura, lo cual influye sobre las características mecánicas.
- La velocidad de aplicación de cargas
La aplicación de un esfuerzo de pequeña magnitud durante un largo espacio de tiempo, provoca que las cadenas poliméricas entrelazadas vayan desenredándose provocando que el material se deforme. En cambio, si se aplican esfuerzos de forma rápida, como impactos, el material no tiene suficiente tiempo para deformarse.

Polímeros reticulares - Termoestables

A diferencia de los termoplásticos estos polímeros no pueden ser refundidos, al ser calentados las cadenas de su estructura se entrelazan en enlaces covalentes. Estos enlaces forman redes tridimensionales dando lugar a una estructura de peso molecular infinito.

INTRODUCCIÓN

Durante la obtención de los termoestables, la funcionalidad $f > 2$ da lugar a polímeros de naturaleza reticular red tridimensional, como se puede observar en la **Figura 3**.

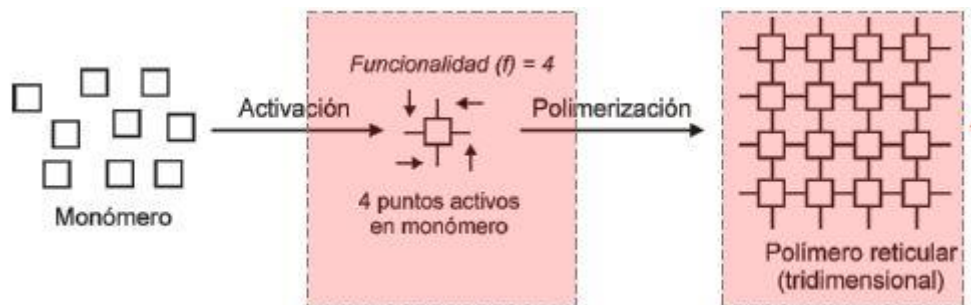


Figura 3.Proceso de obtención de materiales poliméricos con una funcionalidad mayor que 2 [1].

Este tipo de material se obtiene mediante reticulación, que se activa mediante la adición de agentes reguladores, calor y presión. La mayoría de polímeros termoestables tienen una alta densidad, baja ductilidad, alto módulo elástico y una baja resistencia al impacto en comparación con los otros tipos de materiales poliméricos.

Como se ha comentado anteriormente este tipo de polímeros no son reciclables, ya que son estables a la temperatura y cuando se endurecen no se les puede hacer fluir mediante la acción de calor. Resisten a la temperatura hasta que se sobrepasa la temperatura de degradación, impidiendo su reutilización.

Para formar este tipo de material se necesita dos componentes, una resina termoestable y un agente endurecedor que realizara la tarea de unir las cadenas poliméricas de la resina. Unos ejemplos de termoestables; resinas epoxi, fenólicos, poliésteres insaturados, etc.

Polímeros entrecruzados - Elastómeros

Los elastómeros son materiales que se alargan mucho elásticamente a temperatura ambiente bajo una pequeña tensión, en el momento que la tensión cesa, estos recuperan su forma original. Unos ejemplos de elastómeros; cauchos, silicones, etc.

Este tipo de polímero presenta propiedades mecánicas muy pobres, para mejorarlas se requiere un proceso de entrecruzamiento que se denomina vulcanización **Figura 4**.

Por su estructura molecular, los elastómeros pueden estirarse hasta un 700% sin sufrir una deformación permanente. Esto se debe a que las cadenas poliméricas pueden modificar su posición para lograr una distribución eficiente de la tensión. Cuando la fuerza deja de aplicarse, el enlace covalente permite que el elastómero recupere su estado primitivo.

INTRODUCCIÓN

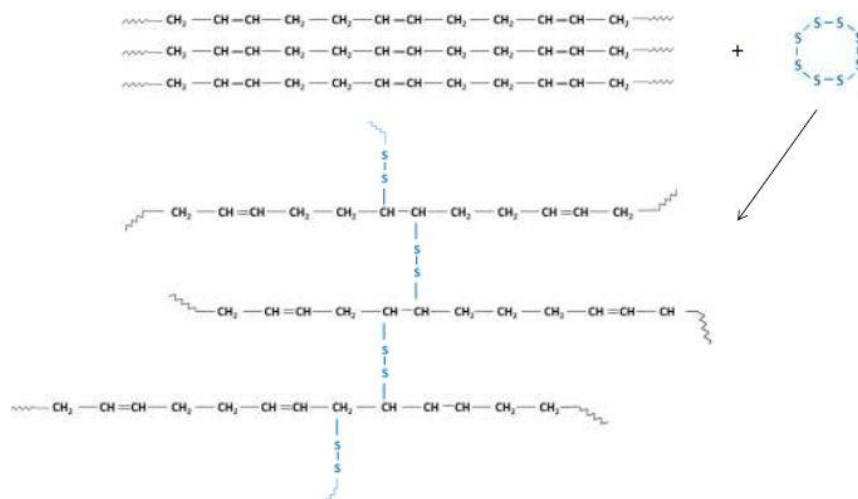


Figura 4. Representación esquemática del proceso de formación del caucho vulcanizado.
[3]

Existen distintos tipos de elastómeros según su reacción ante las altas temperaturas y su composición química. Si tenemos en cuenta su comportamiento térmico, nos encontramos con dos grandes tipos de elastómeros:

- Elastómeros termoplásticos, que se identifican porque cuando sube la temperatura se vuelven muy blandos a la vez que moldeables. En esta categoría se incluyen los olefínicos o los estirénicos entre otros (**Figura 5**)
- Elastómeros termoestables, que cuando son calentados a una alta temperatura siguen manteniéndose sólidos. Es más, no alteran su forma en absoluto.
-

INTRODUCCIÓN

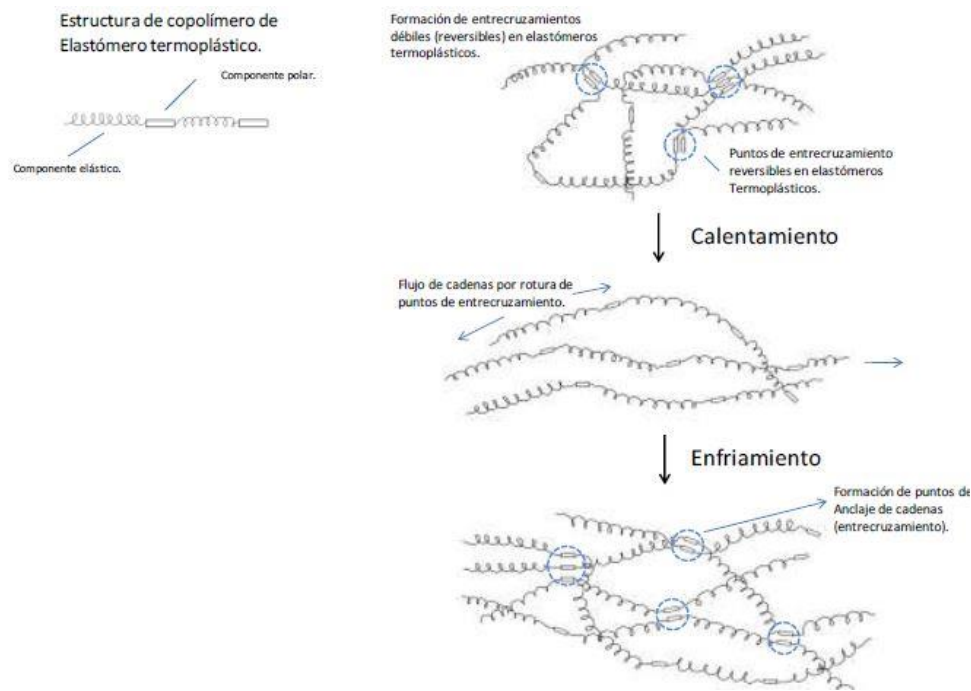


Figura 5. Representación esquemática del proceso de entrecruzamiento reversible en elastómeros termoplásticos. [3]

I.2. NUEVOS MATERIALES POLIMÉRICOS EN INGENIERÍA

Los materiales poliméricos, con el paso de los años, van substituyendo a distintos materiales; como el acero, los materiales cerámicos o el vidrio, en el sector de la ingeniería.

Los plásticos no solo han ganado fuerza en el sector de la ingeniería, como en la automoción en el cual los vehículos ya contienen más piezas fabricadas con materiales poliméricos que de otro tipo, o como en el de la construcción que con el paso del tiempo van ganado importancia, también en sectores tan vitales como el de envases alimentarios o medicinas, industria juguetera, industria de mueble, hoy en día los muebles contienen en su estructura exterior o interior alguna pieza fabricada con polímeros, electrodomésticos, tanto piezas internas como externas, carcasas para los aparatos electrónicos que se utilizan diariamente e incluso para el sector de la medicina, como prótesis.

Este tipo de materiales han conseguido tanta importancia por su gran variedad de propiedades, y su facilidad para moldearlos y conseguir las formas más óptimas. Además, hay que tener en cuenta que su precio es mucho más económico, por ejemplo, las botellas de refrescos o de agua, se fabrican en serie, y tienen una alta producción a un coste muy bajo, si se compara con las antiguas botellas de vidrio.

En lo que respecta al sector de la ingeniería, en concreto a la automoción, la mayoría de empresas automovilísticas han sustituido los chasis de chapa por materiales poliméricos

INTRODUCCIÓN

compuestos, formados por fibras y matrices poliméricas que consiguen, en algunos casos superar las propiedades del acero.

También hay que tener en cuenta que la ligereza de estos nuevos materiales otorga a los vehículos una bajada en su peso, influyendo así en el consumo de carburante.

Según los últimos datos de la asociación de fabricantes de plásticos, PlasticsEurope, en 2016 se estimó una producción mundial de 335 millones de toneladas, y para 2017 se incrementó, llegando a las 348 millones de toneladas [4].

Los materiales poliméricos tienen una gran cantidad de ventajas para prácticamente todos los sectores, por ello se prevé una gran producción de ellos. La mayoría de estos materiales tienen origen petroquímico. Dichos recursos son limitados, y su uso a gran escala acelera su agotamiento, lo que implica un aumento en el precio de los carburantes para los vehículos que utilizan derivados del petróleo y un aumento en el precio de los plásticos.

Además, su producción genera una serie de problemas medioambientales, grandes emisiones de CO₂ a la atmósfera que afectan al calentamiento global y son nocivos.

Una de las principales desventajas de los plásticos es el gran volumen de residuo que se genera y que en la mayoría de los casos tardan cientos de años en degradarse, por ejemplo en España en 2016, se recolectaron 2,3 millones de toneladas de residuos plásticos posconsumo a través de vías oficiales para su tratamiento. De 2006 a 2016, los volúmenes de reciclaje aumentaron un 81%, la recuperación de energía aumentó un 27% y los vertidos disminuyeron un 36% [4]. Aunque se ha mejorado en la recuperación de los residuos plásticos y su tratamiento sigue habiendo un grave problema con dichos residuos, ya que muchos acaban en vertederos incontrolados. Esta situación genera grandes problemas para la diversidad, tanto para la fauna y vegetación cercana a los vertederos.

En lo que corresponde con los residuos en los océanos, los animales marinos se ven claramente afectados, la acumulación de materiales poliméricos en el océano está provocando que la fauna y flora marina se esté alimentando de micro plásticos. Estos micro plásticos permanecen en el organismo de los animales, que posteriormente sirven de alimento a gran parte de la población.

Una gran cantidad de problemas también son causados por residuos flotantes que atrapan a pequeños animales, provocando deformaciones o incluso la muerte.

Es por esta clase de problemas, por los que los gobiernos han empezado a poner restricciones a estos productos y proponen estrategias para combatir el ya evidente problema medioambiental, con la esperanza de reducir su producción y aumentar su reciclaje.

Sin embargo, soluciones como el reciclado, tienen una serie de limitaciones tecnológicas y económicas, como la dificultad para la separación de los diferentes tipos de materiales poliméricos, con distintas cargas o aditivos, y la pérdida de propiedades mecánicas del material reciclado.

INTRODUCCIÓN

Otra alternativa es su incineración para la recuperación de energía, aunque esta alternativa produce residuos tóxicos que afectan gravemente al medio ambiente.

Todos estos problemas han aumentado la preocupación y el desagrado a los materiales poliméricos por parte de la sociedad, que exige tanto a los gobiernos como a las empresas que investiguen y busquen posibles soluciones o el desuso de estos materiales.

En respuesta a estos problemas se ha aumentado la investigación y producción de materiales respetuosos con el medio ambiente. Un nuevo tipo de materiales más sostenibles y con un menor impacto medioambiental, se conocen como bioplásticos o biopolímeros.

Estos son los materiales poliméricos de origen bio, es decir materiales con características, propiedades y estructuras similares a los polímeros, que además son biodegradables.

Estos materiales son los que tienen como origen, total o parcial, de plantas, árboles o incluso animales. Por lo tanto, estos materiales son los que tienen un origen bio, lo cual no implica que estos sean, al final de su vida útil, materiales biodegradables ya que esta propiedad no depende del origen del material, sino de su estructura química. Por esta razón, existen materiales de fuentes no renovables que son biodegradables.

Para que un material sea biodegradable tiene que ser capaz de descomponerse mediante la acción de microorganismos naturales tales como bacterias, hongos o algas, dando lugar a sustancias tales como dióxido de carbono, agua, sales minerales y nueva biomasa. Para que este material sea de interés desde un punto de vista medio ambiental e industrial, debe cumplir una serie de condiciones.

- El polímero en cuestión debe de alcanzar como mínimo un 90% de degradación y estar formado por fragmentos de dimensiones inferiores a 2mm, al cabo de 3 meses.
- El polímero en cuestión debe alcanzar un nivel de degradación superior al 90 % en menos de 6 meses sin dejar residuos visibles, distinguibles o tóxicos en el compost final.
- El polímero no debe tener efectos negativos sobre el compostaje por toxicidad o un porcentaje elevado de metales pesados.

Por esto, los biopolímeros se clasifican según su origen, renovable o no renovable, y según su capacidad de biodegradación (**Figura 6**). Teniendo en cuenta esta clasificación, se conocen los siguientes grupos; el primer grupo los materiales obtenidos de fuentes renovables pero que no son biodegradables (Bio-PE), otro grupo aquellos materiales que provienen de recursos no renovables pero que son biodegradables (PCL) y, el último grupo materiales procedentes de fuentes renovables que son biodegradables (PLA, PHB, TPS).

INTRODUCCIÓN

Hay que tener en cuenta, que fuera de estos grupos que llevan el nombre de biopolímeros, existe un cuarto grupo de materiales de fuentes no renovables y no biodegradables, en el cual se encuentran los polímeros tradicionales.

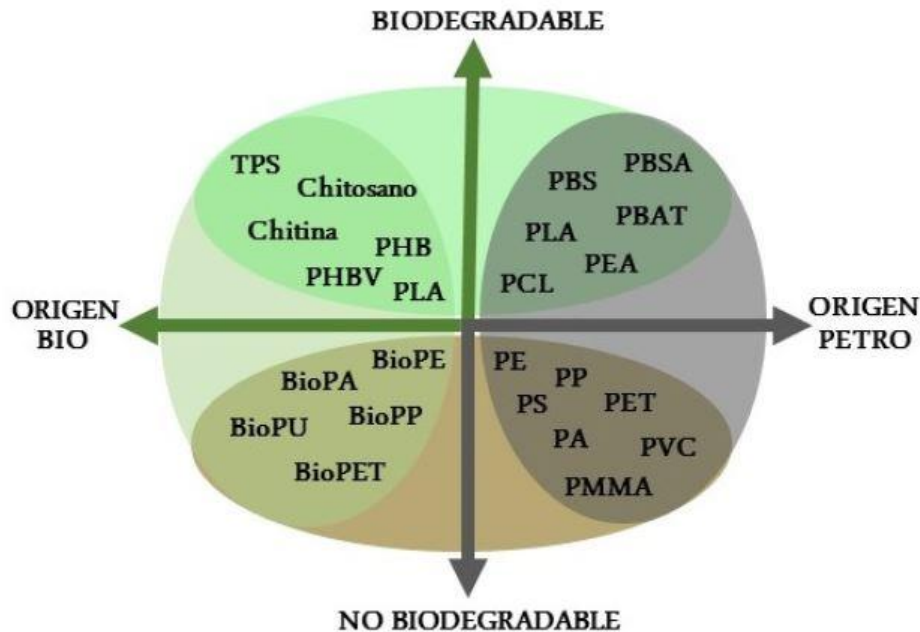


Figura 6. Clasificación de polímeros según su origen y biodegradabilidad [5].

Los materiales de origen renovable y que son biodegradables son los que presentan un mayor interés, ya que son los más ecológicos. Estos se pueden obtener de diferentes fuentes, biomasa, obteniendo polisacáridos, los cuales se obtienen del almidón, celulosa o quitina, también de proteínas obtenidas del gluten, caseína, proteína de soja o colágeno. Se pueden obtener polímeros a partir de monómeros de fuentes renovables, entre ellos el poli(ácido láctico) (PLA), y como tercera opción polímeros sintetizados por microorganismos, compuesto por los polihidroxialcanoatos.

Los biopolímeros se clasifican en tres grupos, dependiendo de su origen y su capacidad de biodegradación:

- El primer grupo es el de polímeros de origen renovable no biodegradables. Dentro de este grupo se encuentran polímeros con estructuras similares a la de los polímeros derivados del petróleo, pero a diferencia de estos, se obtienen parcialmente o completamente de fuentes renovables. Estos polímeros se caracterizan por tener propiedades mecánicas y térmicas similares a los polímeros derivados del petróleo, sin embargo su impacto ambiental es mucho menor. Algunos ejemplos incluidos en este grupo de biopolímeros son el polietileno (Bio-PE), el polietilén tereftalato (Bio-PET), las poliamidas (Bio-PA), el policloruro de vinilo (Bio-PVC) o el poliuretano (Bio-PU).

INTRODUCCIÓN

- En el segundo grupo, los polímeros de origen no renovable pero biodegradable, el cual abarca a los polímeros sintetizados químicamente mediante la polimerización de monómeros obtenidos de recursos no renovables y que tienen la capacidad de biodegradarse.

Dentro de este grupo, tienen especial relevancia los poliésteres alifáticos como la poli(ϵ -caprolactona) (PCL), el poli(butilén adipato) (PBA), el poli(ácido glicólico) (PGA) o el poli(butilén succinato) (PBS) y su copoliéster, el poli(butilén succinato-co-adipato) (PBSA).

También se encuentran copoliésteres que presentan componentes alifáticos y aromáticos en su estructura, como es el caso del poli(butilén adipato-co-tereftalato) (PBAT) o el poli(butilén succinato-co-tereftalato) (PBST).

El nivel de biodegradación de este tipo de poliésteres se debe a que el grupo éster presente en sus estructuras es fácilmente hidrolizable, lo cual contribuye a su biodegradabilidad. El nivel de biodegradación de este grupo reduce los problemas medio ambientales generados al final de su vida útil con respecto a los polímeros derivados del petróleo, sin embargo estos polímeros se obtienen a partir de recursos no renovables, lo que hace que la producción de estos contribuya a aumentar la huella de carbono.

- El tercer grupo es de los polímeros de origen renovable y que son biodegradables, estos polímeros se producen con recursos renovables y son biodegradables. Esto los hace de gran interés, sin embargo, este tipo de polímeros tiene una serie de limitaciones físicas y mecánicas, además de un coste económico mayor, que no lo hacen competitivo con el resto de los polímeros, lo cual los limita a un nivel industrial.

Actualmente se realizan investigaciones dirigidas a mejorar sus propiedades y de conseguir polímeros más competitivos a nivel industrial, y poder sustituir a los polímeros más contaminantes.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros de origen renovable y que son biodegradables se pueden obtener mediante tres procesos de síntesis, polímeros derivados de polisacáridos, polímeros derivados de proteínas y polímeros sintetizados a partir de monómeros obtenidos de la biomasa, como se puede observar en la **Figura 7**.

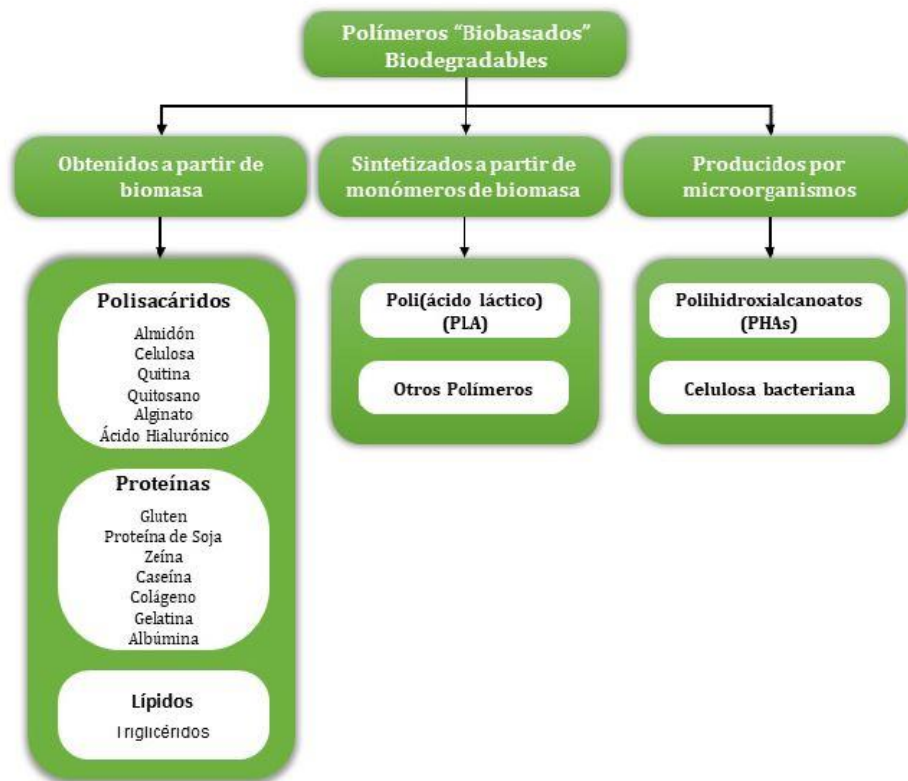


Figura 7. Clasificación de los biopolímeros de orígenes renovables y biodegradables según su proceso de síntesis [6].

Los polisacáridos son las macromoléculas más abundantes en la biosfera. Estos carbohidratos complejos constituidos por enlaces glucosídicos, presentan dos funciones, una como elementos estructurales del exoesqueleto de plantas y animales, y otra como material de almacenamiento de energía.

Algunos de los polisacáridos más importantes a nivel industrial son el almidón, la celulosa, la quitina, el quitosano y las pectinas. El otro grupo de los considerados agropolímeros son las proteínas, las cuales son producidas por animales, plantas y bacterias. Entre las proteínas más importantes empleadas a nivel industrial como polímeros biodegradables se encuentran proteínas vegetales como la proteína de soja, de maíz o de trigo y proteínas animales como la caseína, el colágeno (gelatina) o la queratina.

También existen polímeros biodegradables que no se encuentran directamente en la naturaleza, como los vistos en el punto anterior, pero que pueden sintetizarse mediante la intervención humana a partir de recursos naturales biológicos. El principal polímero perteneciente a este grupo de biopolímeros es el poli(ácido láctico) (PLA).

INTRODUCCIÓN

Los polímeros biodegradables producidos por microorganismos son completamente biosintetizados y biopolimerizados. Este tipo de polímeros pueden presentar propiedades mecánicas y térmicas parecidas a las de los polímeros tradicionales de origen petroquímico, por ello pueden ser futuros sustitutos. Los biopolímeros de más interés son el grupo de los PHAs, poli (3-hidroxi-butirato) (PHB) y el poli (3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV).

I.3. PLA

I.3.1. Introducción

El PLA se obtiene del monómero ácido láctico. Es un polímero biodegradable que se puede obtener de recursos de origen renovable, como el maíz, la celulosa, caña de azúcar y remolachas azucareras. El PLA se puede sintetizar a partir de tres métodos, por polimerización directa por condensación del ácido láctico, por condensación azeotrópica deshidratante o por polimerización de apertura del anillo de lactida. De la síntesis del ácido láctico se obtiene dos estructuras diferentes L-ácido láctico y D-ácido láctico, de las cuales se obtiene poli (L-ácido láctico) (PLLA) y poli (D-ácido láctico) (PDLA).

I.3.2. Historia del PLA

El poliacido láctico (PLA) es uno de los polímeros de uso más común, con propiedades parecidas al tereftalato de polietileno (PET).

El descubrimiento del monómero de ácido láctico es atribuido al químico sueco Carl Wilhelm Scheele en 1780. Sin embargo, no fue hasta el año 1845 cuando Pelouze condensó ácido láctico por medio de una destilación con agua para formar PLA de poco peso molecular.

En 1954 Dupont patentó el proceso de Carothers. Aunque, debido a los grandes costes, este descubrimiento fue utilizado principalmente para la fabricación de suturas médicas, de implantes y como medio para dosificar medicamentos.

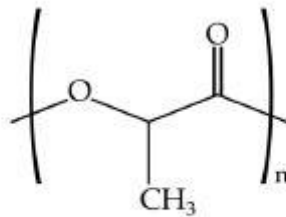
En 1948 Watson publicó posibles aplicaciones del PLA para revestimientos y como constituyente en las resinas.

Durante todas las investigaciones llevadas a cabo, el principal problema en el desarrollo del polímero ha sido el elevado coste de producción. Con los avances tecnológicos y en la fermentación de la glucosa, la obtención de ácido láctico ha experimentado una bajada considerable en el coste de producción del ácido y como consecuencia, un aumento en el interés del polímero.

Cargill, fue una de las primeras compañías que desarrolló los polímeros de ácido poli láctico, la cual comenzó a investigar la tecnología de producción de PLA en 1987, y su producción en planta data de 1992. En 1997 Cargill se asoció con la empresa Dow Chemical Company, creando NatureWorks LLC, principales compañías productoras de materiales poliméricos de origen natural.

I.3.3. Estructura del PLA

El PLA es un polímero cristalino que se obtiene mediante la polimerización del ácido láctico, donde los monómeros son producidos por fermentación o síntesis química, la unidad monomérica del PLA se puede observar en la **Figura 8**. De la polimerización se pueden obtener isómeros D- y L-. La sintonización del PLA a partir de los isómeros D- y L- obtiene poli (L-ácido láctico) (PLLA) y poli (D-ácido láctico) (PDLA), respectivamente.



Poli(ácido láctico) (PLA)

Figura 8. Representación esquemática de la unidad monomérica del poli(ácido láctico)[6].

I.3.4. Procesado del PLA

El PLA puede procesarse utilizando los equipos convencionales de moldeo para termoplásticos comunes, como moldeo por inyección, moldeo por soplado, extrusión y formación de films. Cuando se procesa el PLA hay que tener en cuenta que la presencia de humedad, ya que puede provocar imperfecciones en la pieza final.

Para evitarlo, el PLA debe secarse antes de ser procesado a temperaturas de entre (43 °C y 55°C). Para obtener un óptimo procesado habrá que mantener un riguroso control sobre los parámetros como, la temperatura y el tiempo de procesado.

I.3.5. Propiedades del PLA

Las propiedades del PLA varían dependiendo de la estructura isomérica, D y L que contienen, y la masa molar (

Figura 9). Aunque el PLA sintetizado a partir de recursos renovables, contiene mayor parte de L-ácido láctico.

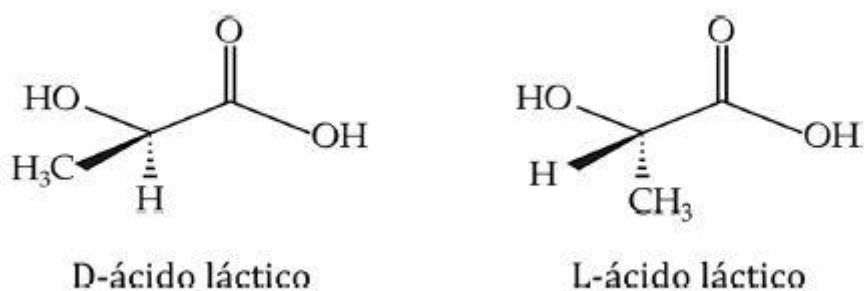


Figura 9. Representación esquemática de la estructura química de los isómeros del ácido láctico [6].

1.3.5.1. Cristalinidad y transiciones térmicas

La temperatura de fusión y el grado de cristalinidad dependen de la masa molar, de la historia térmica del material y de la pureza del polímero. Para propiedades como el grado de cristalinidad, las temperaturas de transformación del material, o incluso las propiedades mecánicas habrá que tener un control de la estereo química consiguiendo así control sobre la velocidad de cristalización.

Hay que tener en cuenta que la cristalinidad influye en propiedades como, dureza, modulo elástico y resistencia a la tracción.

El PLA de alta masa molar puede tener una estructura amorfa o semicristalina, dependiendo de las cantidades de L, D en su estructura. El PLA cuando contiene más del 93 % de L-ácido láctico es semicristalino, mientras que si contiene entre 50 y 93 % es amorfo. El PLA amorfo con aplicaciones comerciales contiene aproximadamente un 4% de isómero D, también hay amorfos con una mezcla de D y L lactida de entre 50% de D y 50 % de L.

1.3.5.2. Estabilidad térmica

El PLA puede sufrir una degradación, debido al método de procesado y por la temperatura de almacenaje. Por lo que, una de las principales limitaciones del PLA es su inestabilidad térmica para el procesado.

Durante un procesado del PLA, los enlaces de tipo éster pueden sufrir una degradación, que puede provocar defectos en ciertas propiedades finales, como la resistencia mecánica y la velocidad de degradación hidrolítica.

La humedad puede provocar problemas en la estructura cristalina del PLA. Además, el comportamiento de degradación depende fuertemente de la cristalinidad de las muestras.

La degradación térmica del PLA puede causar problemas en la estructura, causados por someter al material a temperaturas superiores a 200°C.

INTRODUCCIÓN

I.3.5.3. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del PLA dependen, principalmente, del peso molecular y del porcentaje de cristalinidad. El PLA puede tener una variedad de valores de rigidez, desde materiales blandos y elásticos hasta materiales con una alta resistencia, la cual depende de la proporción de D y L- ácido láctico que contenga.

Con un PLA semicristalino se obtendrán propiedades mecánicas altas, debido a las regiones cristalinas que tienen una estructura ordenada que actúan como centros de alta densidad de enlaces covalentes. Este tipo de PLA presenta mayor rigidez que el PLA amorfo. En lo que respecta al PLA amorfo, es un material más dúctil.

Una posible solución para corregir la falta de ductilidad del PLA es con la adición de plastificantes. También hay que tener en cuenta que las propiedades mecánicas finales de la pieza moldeada también dependen de la técnica y condiciones de procesado.

I.3.5.4. Degradación

Una de las principales ventajas del PLA es que es un plástico biodegradable, los cuales se degradan fácilmente por microorganismos que hay en el medio ambiente a diferencia de los polímeros convencionales. Un producto moldeado con PLA, expuesto a condiciones de compostaje se degradara en agua y dióxido de carbono, completando así su ciclo de vida.

I.3.5.5. Propiedades barrera.

Los materiales poliméricos son permeables a pequeñas moléculas, como gases, vapores y líquidos. En el caso del PLA, que se utiliza en el sector envase y embalaje, sus propiedades de barrera son fundamentales.

Los envases están en contacto con líquidos y gases, y uno de sus principales objetivos es evitar que los alimentos sufran una oxidación causada por el oxígeno, protegiendo el alimento el mayor tiempo posible. La permeabilidad del PLA depende, en gran medida, del grado de cristalinidad y del coeficiente de difusión.

I.3.6. Aplicaciones del PLA

En el campo médico, con el paso de los años, se ha demostrado que las prótesis fabricadas a partir de aleaciones biocompatibles, no son la mejor solución. Debido a que pueden provocar metalosis, difusión de metales en el cuerpo, además con el tiempo deben ser retiradas del cuerpo. El uso de prótesis metálicas supone, como mínimo, una doble intervención por parte de los cirujanos, lo que genera un riesgo potencial para el paciente.

Por estas razones, en los últimos años se han estudiado diversas alternativas entre estas el PLA. La principal ventaja del PLA es ser absorbible por el organismo, ya que el ácido láctico forma parte de nuestro cuerpo, pudiendo así ser metabolizado.

INTRODUCCIÓN

Las propiedades mecánicas y su biocompatibilidad hacen del PLA un material excelente para todo tipo de prótesis y piezas para el sector médico tales como puntos de sutura, placas para reparación de huesos, etc.

Otra aplicación de gran interés por parte de la sociedad de reemplazar los polímeros no biodegradables por polímeros que si lo sean en el sector de envase y embalaje, en particular los productos destinados para envases alimenticios, de los cuales se producen una gran cantidad día tras día. Siendo así el objetivo de minimizar el impacto medioambiental generado por residuos no degradables.

El sector de los envases no es el único en el cual los materiales biodegradables van tomando fuerza. El sector del textil está mejorando su producción mediante la utilización de fibras para el uso de tejidos y demás. Las empresas de automoción también están empezando a utilizar materiales ecológicos para las tapicerías de los vehículos.

Aunque existen empresas que utilizan el PLA para la fabricación de telas, en este sector todavía hay predominancia por las fibras sintéticas, las cuales tienen mejores propiedades.

Los materiales poliméricos se han utilizado en el sector de la agricultura para proteger los cultivos del sol, animales e insectos, y para proteger los suelos y retener su humedad. Actualmente el material con el que se trabaja es PE, material que se genera en grandes cantidades y que genera grandes cantidades de residuos difíciles de reciclar. Además, la utilización de este tipo de materiales podría filtrar sustancias dañinas para el medio ambiente y los cultivos, afectando al bienestar y la salud de las personas.

Por estas razones, la utilización de un material biodegradable, como el PLA, es muy prometedor. Al tratarse de un material biodegradable y compostable, al final de su ciclo de vida este material pasara a formar parte del compostaje o ser sintetizado de forma natural por los nuevos cultivos.

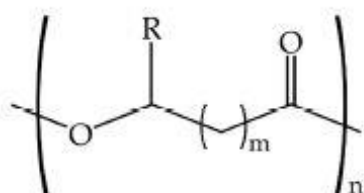
Las aplicaciones comentadas anteriormente, son las que más consumo de PLA suponen. Aunque la fabricación de filamento para impresión 3D va en aumento, debido a que muchas empresas están empezando a utilizarlas para realizar prototipos, piezas a medida, etc.

I.4. PHB

I.4.1. Introducción del PHB

El poli- β -hidroxibutirato (PHB) es un polímero con una estructura cristalina, producido a partir de una variedad de bacterias. Este polímero tiene un origen renovable a partir de carbono, como el que se encuentra en el maíz, siendo así un material biodegradable que puede reemplazar a los polímeros sintéticos, (**Figura 10**). Aunque, el PHB no tiene una gran producción de productos, debido a su elevado coste en comparación con los polímeros de petroquímico, además es rígido y frágil, y presenta una baja resistencia a la degradación térmica lo que limita su grado de procesabilidad.

INTRODUCCIÓN



m	R	Polimero	Abreviatura
1	Hidrógeno	Poli(3-hidroxipropionato)	P(3HP)
1	Metilo	Poli(3-hidroxi butirato)	P(3HB)
1	Etilo	Poli(3-hidroxi valerato)	P(3HV)
1	Propilo	Poli(3-hidroxi hexanoato)	P(3HHx)
1	Pentilo	Poli(3-hidroxi octanoato)	P(3HO)
1	Nonilo	Poli(3-hidroxi dodecanoato)	P(3HDD)
2	Hidrógeno	Poli(4-hidroxi butirato)	P(4HB)
2	Metilo	Poli(4-hidroxi valerato)	P(4HV)
3	Hidrógeno	Poli(5-hidroxi valerato)	P(5HV)
3	Metilo	Poli(5-hidroxi hexanoato)	P(5HHx)
4	Hexilo	Poli(6-hidroxi dodecanoato)	P(6HDD)

Figura 10. Representación esquemática de la unidad monomérica repetitiva general de los polihidroxicanoatos y los principales polímeros obtenidos en función de la unidad de repetición “m” y del radical “R” [6].

I.4.2. Historia del PHB

El poli-β-hidroxi butirato (PHB), fue aislado por primera vez en 1925 por Maurice Lemoigne. El PHB es producido por varias bacterias y hongos cuando están en un medio con pocos nutrientes o carente de nitrógeno, fósforo u oxígeno. Lemoigne se involucró con PHB en un intento por determinar la causa de la acidificación de suspensiones acuosas de la bacteria.

Durante los años venideros Chemical Industries desarrollo una investigación de ingeniería genética y biotecnología, con el propósito de realizar un estudio sobre enzimas involucradas en la biosíntesis y biodegradación.

Lemoigne y sus colaboradores informaron sobre sus estudios de PHB en 27 publicaciones desde 1923 hasta 1951, y en su posterior encontraron que las células de *B-megaterium* podrían contener tanto como 44% de su peso seco de PHB dependiendo de condiciones de crecimiento. Lemoigne fue el primero en describir un método analítico para cuantificar PHB, y mostró que dicho PHB podría convertirse en una película transparente.

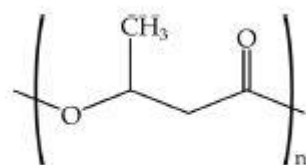
Desde que Lemoigne descubrió el PHB homopolíester, a mediados de los años veinte, se han descubierto más de 100 poliésteres alifáticos diferentes con la misma estructura general. Dependiendo de las especies bacterianas y sustratos, estos poliésteres de alto peso molecular se han convertido en una nueva especie en la clasificación de polímeros, constituida por ácidos nucleicos, poliamidas, poliisoprenoides, polifenoles, polifosfatos y polisacáridos.

La síntesis del homopolímero PHB fue realizada por primera vez en 1992.

INTRODUCCIÓN

I.4.3. Estructura de PHB

El PHB es un poliéster que tiene la cadena más corta dentro de la familia de los poli (hidroxialcanoatos) (Figura 11). Esto influye en sus propiedades físicas, en especial para las enzimas que actúan en su biosíntesis y en su biodegradación.



Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)

Figura 11. Representación esquemática de la unidad monomérica del poli(3-hidroxibutirato) [6].

I.4.4. Procesado del PHB

Hoy en día, no se producen una gran cantidad de productos de PHB, debido a que tiene un coste mayor que los polímeros derivados del petróleo. El PHB tiene un alto grado de cristalinidad, lo que reduce su procesabilidad. Aunque, su baja resistencia térmica es el principal problema a la hora de procesarlo.

El punto de fusión del PHB se encuentra sobre los 170 °C - 180°C, la temperatura de proceso debería ligeramente superior, unos 10°C. La diferencia entre la temperatura de descomposición y la temperatura de fusión proporciona una opción para procesarlo mediante de extrusión, en estado fundido.

I.4.5. Propiedades del PHB

El PHB es un biopoliéster que presenta un alto grado de cristalinidad, el cual puede variar entre el 55 y 80 %. Las principales propiedades ventajosa de este termoplástico, son que sea biodegradable y biocompatible, resistencia a los rayos UV, propiedades piezoeléctricas, lo que hacen que sea un material muy interesante para varios sectores.

I.4.5.1. Propiedades mecánicas del PHB

El PHB presenta una elevada rigidez y fragilidad, con un bajo alargamiento a la rotura y una baja absorción de energía a impacto, lo cual es debido a su elevado grado de cristalinidad. Esta elevada fragilidad es uno de los principales inconvenientes que limita su aplicabilidad industrial.

También hay que tener en cuenta, el enfriamiento que sufre el material después de ser procesado, la duración del enfriamiento desde las altas temperaturas de cristalización hasta la temperatura ambiente, que aumenta la fragilidad del PHB.

INTRODUCCIÓN

I.4.5.2. Envejecimiento del PHB

El envejecimiento del PHB provoca un aumento en su fragilidad, durante su almacenamiento a temperatura ambiente o su vida útil. Dicho aumento de la fragilidad es uno de los principales inconvenientes del PHB, que lo limita para posibles usos industriales.

El PHB recién procesado presenta un comportamiento dúctil, sin embargo el material moldeado sufre un proceso de envejecimiento progresivo cuando se almacena a temperatura ambiente, dando lugar a la fragilización del material.

I.4.5.3. Propiedades térmicas del PHB

El PHB es un material altamente cristalino que presenta una temperatura de fusión relativamente alta, entre los 170 y 180°C, y una temperatura de transición vítrea baja, entre 0 y 5°C.

Este material presenta una baja estabilidad térmica durante su procesado, ya que el PHB sufre una degradación térmica a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión, entre 170 y 200°C, siendo un material con una estrecha posibilidad de procesado, otra de sus principales limitaciones.

I.4.6. Aplicaciones del PHB

El PHB es un material que puede substituir a los polímeros convencionales no biodegradables. En el sector de envase y embalaje, en especial para envase alimenticio, donde sus propiedades de barrera, biodegradabilidad y su resistencia a la luz UV, destacan.

Sin embargo, hoy en día aún no es un material principal en este sector, debido a sus limitaciones, su elevada fragilidad y su elevado coste, consiguiendo así que el material no sea competitivo en las dos características más importantes para este sector, las propiedades mecánicas y su precio.

Debido a ello, el PHB en este sector está más centrado en investigaciones para reducir su coste, mediante microorganismos con mayor capacidad reproductora, introduciendo substratos más económicos, o para mejorar sus propiedades mediante sistemas de plastificación o con una mezcla física con polímeros más dúctiles.

En el sector médico y farmacéutico donde se han experimentado un aumento en la fabricación de productos cardiovasculares. Esto es debido a que el PHB es un polímero biodegradable no tóxico, formado por ácido R-3-hidroxi-butírico, el cual está presente de forma natural en la sangre humana.

Por ello, el PHB se ha utilizado para ingeniería de tejidos para la regeneración o reparación de tejidos óseos, cardiovasculares, subcutáneos o válvulas cardíacas. Otras aplicaciones en el sector médico son los implantes ortopédicos, las suturas y mallas quirúrgicas, o como material para la liberación controlada de fármacos.

INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos se han utilizado en el sector de la agricultura para proteger los cultivos del sol, animales e insectos, y para proteger los suelos y retener su humedad. Actualmente y como se ha comentado anteriormente, el material con el que se trabaja es PE, material que se genera a grandes cantidades y que genera grandes cantidades de residuos difíciles de reciclar.

Además, la utilización de este tipo de materiales podría filtrar sustancias dañinas para el medio ambiente y los cultivos, afectando al bienestar y la salud de las personas.

Por estas razones, la utilización de materiales biodegradables como el PHB sería de gran importancia. Las propiedades del PHB, la capacidad de ser procesado en múltiples formas y junto con su degradación enzimática, conseguirían que al final de su ciclo de vida este material pasara a formar parte del compostaje o ser sintetizado de forma natural por los nuevos cultivos.

1.5. Mezclas de materiales poliméricos.

Las mezclas entre polímeros se desarrollan con el fin de mejorar las propiedades de uno o de más componentes. Las mezclas se clasifican según el proceso de mezclado:

Mezclas físicas o “blends”

Este tipo de mezcla utiliza materiales que ya están polimerizados, con lo que no hay una unión química entre componentes, como se puede apreciar en la **Figura 12**.

En este método hay que tener en consideración las temperaturas de fusión y degradación de los componentes para impedir una degradación térmica. Este proceso puede realizar mezclas de dos o tres componentes. Aunque para el proceso de mezcla de tres componentes puede suponer un coste demasiado elevado, además de una complejidad de la maquinaria de procesado.

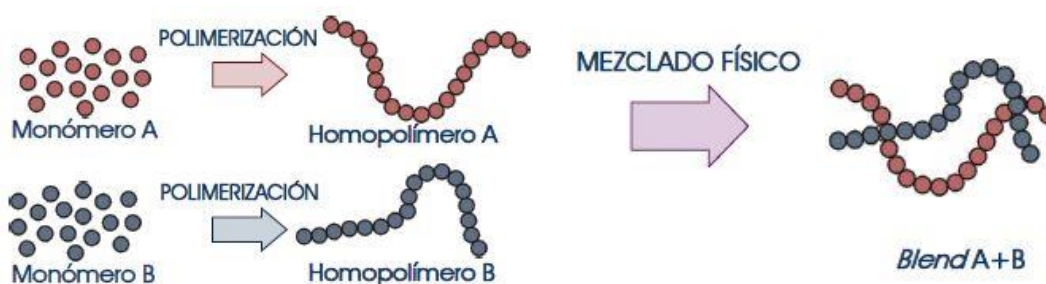


Figura 12. Esquema de las mezclas físicas [1].

Este método es económico y sencillo, debido a que para realizar la mezcla se utiliza una máquina convencional, los materiales se mezclan en estado sólido y líquido. La utilización de materiales que sean similares químicamente para realizar la mezcla consigue una mejora o mayor variación de las características del resultado final.

INTRODUCCIÓN

En caso contrario pueden aparecer problemas de falta de miscibilidad o compatibilidad, que pueden solucionarse mediante la utilización de agentes compatibilizantes. La falta de miscibilidad puede provocar que no se mejoren las propiedades de ninguno de los componentes, por ello la afinidad entre ambos materiales es clave en este método. En algunos casos se pueden utilizar plastificantes para mejorar la unión entre componentes.

Mezclas químicas o es copolímeros

Este tipo de mezcla se realiza en el proceso de polimerización de los materiales, por lo que hay una unión química entre los componentes, como se puede apreciar en la

Figura 13. Generalmente con este tipo de mezcla se consiguen mejores resultados que con las mezclas físicas, aunque no se puede realizar con todos los materiales.



Figura 13. Esquema de las mezclas químicas [1].

1.6. Plastificantes en ingeniería

Los plastificantes son moléculas o cadenas de bajo peso molecular que se utilizan para mejorar las características de los materiales poliméricos. Este tipo de materiales, generalmente, mejoran la ductilidad y el procesado de los polímeros. Los plastificantes consiguen facilitar el procesado disminuyendo la temperatura de las principales transiciones térmicas, como la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión. Un descenso de estas temperaturas implica un coste energético menor para la producción. Además, un aumento del índice de fluidez o descenso de la viscosidad implica la utilización de maquinaria menos potente.

1.6.1. Clasificación de los plastificantes.

La clasificación de los plastificantes depende de si se trata de plastificantes primarios o secundarios.

INTRODUCCIÓN

Plastificantes primarios

Dentro de esta categoría se encuentran moléculas compatibles con los polímeros, capaces de mezclarse utilizando una gran cantidad de plastificante. Este tipo de plastificantes reacciona con las cadenas poliméricas, además de conseguir una buena compatibilidad.

Plastificantes secundarios

Este tipo de plastificantes consigue una menor compatibilidad con los polímeros, aunque también se utiliza en grandes cantidades. Los materiales de esta categoría pueden ser plastificantes primarios o secundarios dependiendo de los polímeros con que se vaya a trabajar.

Además de clasificarlos entre plastificantes primarios y secundarios, también se pueden clasificar según su estructura y origen:

- Los plastificantes de origen natural pueden ser sintetizados a partir de aceites vegetales y animales, ácidos, ésteres y sales.
- Los plastificantes de origen petroquímico como aceites de antraceno, alquitrán, brea, betunes, aceites aromáticos, resinas de polimerización, etc.

I.6.2. Plastificantes naturales.

Los plastificantes de origen natural suelen obtenerse a partir de aceites o grasas naturales (triglicéridos) (**Figura 14**), estos están formados en su mayoría por oligómeros que a su vez están formados por cadenas de diversos monómeros con diversos pesos moleculares. Este tipo de estructura consigue una alta compatibilidad y alta resistencia a la migración, siendo de una alta eficiencia.



Figura 14. Representación de la estructura de un triglicérido [6].

Debido a las crecientes preocupaciones medio ambientales sobre los materiales poliméricos, en este proyecto se dará una especial importancia a los aceites vegetales como plastificantes.

La utilización de aceites vegetales es una alternativa económica y de especial interés para la plastificación de muchos polímeros biodegradables o con un alto contenido bio.

INTRODUCCIÓN

Además, existen varios métodos para modificar los triglicéridos, epoxidación, maleinización, alquilación, etc, que consiguen aumentar la reactividad de las cadenas poliméricas, mejorando la interacción con los polímeros.

I.7. Justificación del proyecto.

El taburete es un objeto del mobiliario simple, económico y que cumple con su función. Hoy en día se pueden encontrar taburetes con distintos diseños y fabricados con todo tipo de materiales. Los materiales poliméricos son uno de los materiales más utilizados para su fabricación. Este tipo de materiales son económicos y fáciles de manipular, por lo que se utilizan en cadenas de alta producción. La mayoría de materiales utilizados son de origen petroquímico y no son biodegradables, por lo que se va a realizar un estudio a nuevos materiales ecológicos y biodegradables, para sustituir un diseño ya existente fabricado con PP.



II. OBJETIVOS

OBJETIVOS

II. Objetivos

II.1. Objetivos.

La producción de plásticos a nivel mundial en 2017 alcanzó 350 millones de toneladas, un 64.4 millones de toneladas fueron producidas solo en Europa. El sector que más materiales plásticos utiliza a nivel mundial es el de envases y embalajes, este sector consume un 39.7% del total, además este sector genera principalmente productos de un solo uso, lo que se traduce en la generación de una elevada cantidad de residuos plásticos. El segundo sector más importante en consumo de plástico es el sector de la construcción [4]. La gran mayoría de los polímeros utilizados son de origen petroquímico y no biodegradable [4].

Debido a la gran acumulación de residuos plásticos en el medio ambiente, tanto la comunidad científica como los gobiernos han centrado sus investigaciones en sustituir, los polímeros de origen petroquímico no biodegradable por materiales de origen natural y biodegradable.

En el sector mobiliario, además de la madera, metales y aglomerados, los materiales plásticos también se usan en grandes cantidades, siendo en su mayoría de origen petroquímico y no biodegradable. También hay que tener en cuenta que este sector tiene una alta producción, y provoca acumulación de residuos no biodegradables.

El objetivo de este proyecto es la utilización de un plástico biodegradable en sustitución de un plástico tradicional con el que se suele realizar sillines de taburetes, **Figura 15**, el cual es de origen petroquímico, polipropileno (PP).



Figura 15. Modelo de taburete con sillín de PP, parte superior derecha y parte inferior izquierda.

Uno de los materiales más interesantes para esta finalidad es el PLA, ya que es uno de los materiales de origen natural y biodegradable más utilizados. El PLA es un material biodegradable que forma parte del grupo denominado como poliésteres alifáticos que se producen mediante la síntesis de monómeros naturales. Aunque su principal

II. Objetivos

inconveniente es su elevada fragilidad. Para mejorar estas propiedades se puede combinar con otros polímeros y utilizar plastificantes para mejorar la miscibilidad de ambos materiales.

En este trabajo se ha decidido trabajar con una mezcla de PLA y PHB, 75%-25% respectivamente. Además, la mezcla va a ser plastificada con distintos porcentajes de aceite de maíz epoxidado (ECO), 1, 2'5, 5, 7'5 y 10 phr respecto a la base de PLA-PHB.

Las muestras serán caracterizadas mediante análisis térmico, ensayos para conocer sus propiedades mecánicas a temperatura ambiente, caracterización de superficie de fractura, análisis de propiedades mecánicas bajo un aumento de temperatura, a un análisis de espectrofotometría mediante infrarrojos y un estudio de degradación en compostaje.

Con los resultados de la caracterización de los materiales, se elegirá la mejor opción para substituir el polipropileno (PP) sin perder la calidad del producto. Para tal fin se realizará un estudio del diseño del asiento del taburete, y una simulación de inyección con el material elegido, para comprobar que es factible. Se utilizara el programa SolidWorks, para el diseño del asiento, y este archivo se exportara al programa Moldflow para realizar una simulación de inyección del material elegido.

II.2. Planificación de investigación

Con el fin de obtener los objetivos planteados anteriormente se ha utilizado la siguiente metodología.

- **Fase 1.** Obtención y preparación del PLA, PLA+PHB y PLA+PHB+ECO (diferentes %)
 - **Tarea 1.1.** Realización del proceso de epoxidación del aceite de maíz.
- **Fase 2.** Procesado de extrusión.
 - **Tarea 2.1.** Pesado y preparación de la mezcla base.
Se prepara el PLA, el PLA+PHB y PLA+PHB con distintos porcentajes de ECO.
 - **Tarea 2.2.** Extrusión de las mezclas.
 - **Tarea 2.3.** Triturado del material extruido.
- **Fase 3.** Inyección de probetas normalizadas para ensayos.
 - **Tarea 3.1.** Una vez se tenga el material preparado en la forma correspondiente, se inyectará utilizando un molde para las probetas normalizadas para los ensayos de tracción, flexión e impacto.
- **Fase 4.** Caracterización de los materiales.
 - **Tarea 4.1.** Realización de los ensayos mecánicos.
Ensayos de tracción, flexión, dureza e impacto.
 - **Tarea 4.2.** Realización de los ensayos de análisis térmico.
Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC).
 - **Tarea 4.3.** Realización de los ensayos de análisis termo mecánico.
Ensayos con VICAT y HDT.
 - **Tarea 4.4.** Caracterización de la superficie de fractura.
Análisis de la superficie de fractura con la utilización de un microscopio electrónico de barrido.
- **Fase 5.** Estudio del proceso de degradación.

II. Objetivos

- Tarea 5.1. Preparación de los films de degradación según UNE-EN ISO 20200
- Tarea 5.2. Preparación del reactor y el compostaje según UNE-EN ISO 20200
- Tarea 5.3. Control de proceso de compostaje como indica la norma UNE-EN ISO 20200.
- Fase 6. Estudio de simulación de inyección en Moldflow.
 - Tarea 6.1. Diseño del sillín del taburete mediante el programa SolidWorks.
 - Tarea 6.2. Importado el archivo creado de SolidWorks a Moldflow.



III. DESARROLLO PROYECTO

DESARROLLO PROYECTO

III. Desarrollo proyecto

III.1. Materiales.

El objetivo principal de este trabajo es el estudio del uso de aceites naturales como plastificantes. La mezcla a la que se le han aplicado distintos porcentajes de plastificantes son un 75 % de ácido poliláctico (PLA) y un 25 % de poli-hidroxibutirato (PHB). El plastificante utilizado es aceite de maíz epoxidado (ECO), en distintos porcentajes.

III.2. Preparación de las muestras

Las muestras utilizadas en las diferentes técnicas experimentales y ensayos se obtuvieron mediante procesos de mezclado en el laboratorio. Los materiales utilizados han sido los siguientes:

- El ácido poliláctico (PLA), utilizado ha sido suministrado por Nature Works LLC, con sede en Minnetonka, Minnesota (EEUU). El nombre comercial del PLA utilizado es Biopolymer 2003D.
El PLA 2003D puede contener un porcentaje de humedad de hasta 0.025% (250 ppm), según el proveedor. Por ello, antes de su manipulación el material es secado a 60°C durante 24 horas, para evitar la degradación hidrolítica que sucede si hay un exceso de humedad.
- El ácido polihidroxibutírico (PHB), ha sido suministrado por Biomer, con sede en Krailling (Alemania). El nombre comercial del PHB utilizado es P226E.
El PHB P226E puede contener humedad según su proveedor. Por ello, antes de su manipulación el material es secado a 60°C durante 24 horas, para evitar la degradación.

La primera parte de la preparación de las muestras consiste en preparar distintas mezclas con un 75% de PLA, un 25% de PHB, y con distintos porcentajes de aceite de maíz epoxidado. Para conseguir las mezclas se ha utilizado una balanza de precisión, en la cual se han pesado las mezclas. Las mezclas se han dejado secar un mínimo de 24 horas a 60°C.

Para conseguir una homogeneidad en las mezclas se realiza un proceso de extrusión. El programa de temperaturas utilizado es para las diferentes zonas de la extrusora es el siguiente; 175-180-180-185°C, desde la tolva a la boquilla de extrusión, respectivamente. Las temperaturas han sido elegidas teniendo en cuenta los puntos de fusión tanto del PLA como del PHB, proporcionados por el proveedor, para evitar la degradación de algún material que provocaría daños en las probetas de ensayo, y una distorsión desfavorable en los resultados finales.

Al terminar el proceso de extrusión, el material se ha triturado utilizando una trituradora, hasta conseguir reducir el material al tamaño de la granza.

El material triturado se utiliza en una inyectora, para finalmente conseguir probetas para su posterior caracterización. Las temperaturas de inyección, han sido elegidas según las proporcionadas por el proveedor. El programa de temperaturas elegido es el siguiente, 175-180-185 °C, desde la tolva a la boquilla de inyección, respectivamente.

III. Desarrollo proyecto

Las temperaturas de 175 y 180 °C, en la zona 1 y 2, respectivamente, son las zonas donde el material se prepara y funde antes de su inyección. La temperatura en la boquilla es de 185 °C, con la que va a ser inyectado el material.

En lo que respecta a los materiales con un porcentaje de ECO, se realizó una modificación química al aceite vegetal de maíz de grado alimentario (CO, Corn Oil), cuya estructura se observa en la (Figura 16), tratándose de un aceite vegetal compuesto por triglicéridos que contiene una media de 4,3 insaturaciones por triglicéridos. En concreto, se ha realizado un proceso de epoxidación al aceite de maíz (Tabla 1).

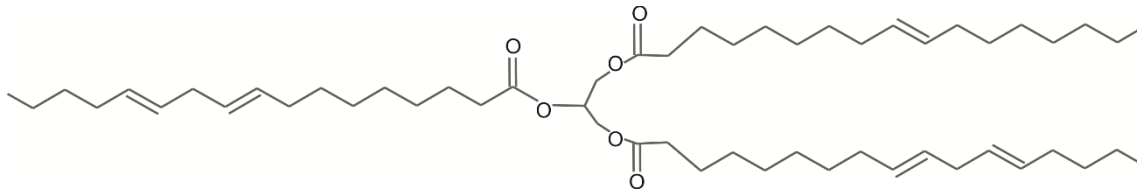


Figura 16. Estructura química del aceite de maíz.

Aceite de maíz		
Propiedad	Valor	Unidades
Densidad	0,91	g/cm ³
Índice de Yodo	138,9	gI ₂ /100g aceite
Índice de Oxígeno oxirano	0	%
Índice de acidez	0,04	mg KOH/g aceite

Tabla 1. Datos más significativos del aceite de maíz.

Para poder utilizar el aceite como plastificante, se realiza un proceso de epoxidación mediante el cual se obtiene aceite epoxidado a partir de aceite con dobles enlaces, de esta forma, pasa a llamarse resina epoxidada.

Los aceites epoxidados tradicionalmente se han obtenido a partir de aceites con un alto índice de yodo como son los de girasol y soja. A escala industrial, la epoxidación se lleva a cabo mediante la reacción de Prilezhaev, donde un aceite insaturado reacciona con un ácido peroxicarboxílico para dar origen al correspondiente epóxido.

Los ácidos peroxicarboxílicos utilizados en la producción de epóxidos son el ácido peroxiacético y el ácido peroxifórmico (perácidos). Estos perácidos se preparan a través de la oxidación del ácido orgánico (acético o fórmico) con peróxido de hidrógeno. Existen varios métodos para llevar a cabo la obtención de dichos perácidos, aunque los

III. Desarrollo proyecto

más utilizados son el del perácido preformado y el del perácido formado in situ. En general, el proceso de formación de perácido in situ es más seguro, ya que los ácidos peroxicarboxílicos preformados son muy inflamables e inestables, por lo que se podrían generar explosiones durante su manipulación.

En el método preformado, la producción del epóxido sucede en dos etapas (**Figura 17**); una primera, donde se hace reaccionar el ácido orgánico con perácido de hidrógeno en presencia de un catalizador ácido, obteniendo el perácido, y posteriormente, el perácido se purifica y se hace reaccionar con el aceite. En cambio, en el proceso de formación de perácido in situ estas dos reacciones se realizan simultáneamente. En la siguiente figura se muestran los dos posibles procesos:

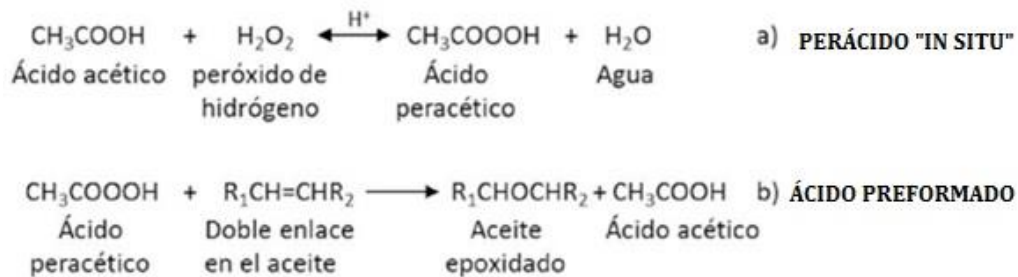


Figura 17. Tipos de reacción del proceso de epoxidación.

El proceso de epoxidación realizado para la epoxidación del aceite de maíz fue mediante el proceso de perácido "in situ". En dicho proceso los dobles enlaces o insaturaciones presentes en los triglicéridos reaccionan con el peróxido de hidrógeno transformándose en grupos epoxi, tal y como se puede observar en la **Figura 18**, donde se puede observar la estructura del aceite de maíz epoxidado (ECO).

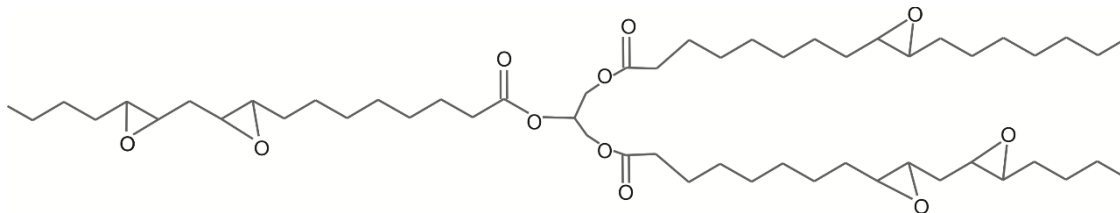


Figura 18. Estructura química del aceite de maíz epoxidado.

Inicialmente se calculó el índice de Yodo del aceite de maíz, ya que indica el contenido de ácidos grasos no saturados, y por tanto si el aceite es apto para procesos de modificación química. El valor obtenido fue de 138,9 g I₂/100g aceite de maíz, que indica que presenta un valor elevado de dobles enlaces que son capaces de reaccionar con Yodo.

Una vez obtenido el índice de Yodo y sabiendo que es un aceite apto para su modificación química se realizó la epoxidación (**Tabla 2**), con una relación molar 3:1 (peróxido:aceite) a 70 °C y una duración de 6 h. La reacción de epoxidación se realizó en un reactor de vidrio de 1000 ml conectado a un condensador de reflujo y a un sistema de calentamiento y agitación. Terminada la reacción se formaron dos fases, una oleosa y otra acuosa (agua ácida), las cuales fueron separadas por centrifugación y purificadas.

III. Desarrollo proyecto

Para verificar que el aceite se ha epoxidado correctamente se determinó el índice de oxígeno, según la norma ASTM D1652-97, antes de la epoxidación y una vez finalizada la reacción. Obteniendo un resultado de 0% de índice de oxígeno oxirano antes de la reacción y de 5,8% de índice de oxígeno oxirano al finalizar la epoxidación, después de las 6 h de proceso.

Aceite de maíz epoxidado		
Proceso Epoxidación	Valor	Unidades
Relación molar	3:1	Peróxido:aceite
Temperatura proceso	70	°C
Tiempo	6	h
Índice de oxígeno oxirano	5,8	%

Tabla 2. Datos más significativos del aceite de maíz epoxidado.

III.3. Técnicas experimentales.

Los materiales pueden tener una gran variedad de aplicaciones, siempre dependiendo de sus propiedades, que dependen de su estructura, y en el caso de ser compuestos de los porcentajes de cada material.

En este proyecto se ha realizado una mezcla de PLA-PHB, con distintos porcentajes de aceite de maíz epoxidado, por lo que, se ha realizado un análisis térmico, de propiedades mecánicas, de propiedades termo mecánicas, caracterización de superficie de fractura, infrarrojos y degradación en compostaje.

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos, se consigue saber si las mezclas estudiadas pueden tener una aplicación, y en cual son más óptimas.

III.4. Técnicas de análisis térmico

Las técnicas de análisis térmico aportan información sobre el plástico de estudio, como las condiciones de transformación, las posibilidades de reciclado, y profundizar en los procesos de degradación.

III. Desarrollo proyecto

Los materiales a lo largo de los procesos de transformación y utilización acumulan cierta historia térmica, ya que los cambios de temperatura o al estar expuestos durante tiempos elevados a ciertos niveles de temperatura, provocan cambios importantes en la estructura del material que pueden condicionar su procesado o restringir su uso.

El análisis térmico plantea un conjunto de herramientas basadas en programas térmicos que permiten identificar las transiciones más relevantes que son consecuencia directa de la temperatura. Estas transiciones serán de gran ayuda, por ejemplo para conocer las posibilidades de reciclado y evaluar un correcto proceso de transformación.

Además, el análisis térmico incluye una serie de técnicas que permiten evaluar determinadas propiedades físicas y químicas de un material sometiéndolo a un programa de temperatura.

1.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica de análisis térmico puede ser muy útil para conocer el comportamiento de los materiales poliméricos mediante cambios de temperatura. Con esta técnica es posible conocer qué tipo de material es, y si tiene algún tipo de mezcla o de blends, puede determinar el grado de cristalinidad, determinar y calcular la capacidad calorífica, evaluación de la historia térmica acumulada, determinación de grados de humedad y estudio de procesos de degradación.

Con esta técnica se registran cambios de energía que experimenta una muestra en relación a una materia inerte de referencia. Cuando ocurre un cambio físico que provoca una emisión o una absorción de calor en la muestra, se añade energía térmica a ambas células, muestra y referencia, con el fin de mantener ambas a la misma temperatura.

Debido a que la energía transferida es exactamente igual a la energía absorbida, el balance de energía supone una medida calorimétrica directa de la energía de dicha transición.

Los ensayos se han realizado en un DSC modelo Mettler -Toledo 822e (Mettler-Toledo S.A.E., Barcelona, España) (**Figura 20**) y, utilizando crisoles de aluminio de 40 μ l de capacidad (**Figura 19**). Para conseguir optimizar los resultados se realiza un calentamiento previo (-50 a 180 $^{\circ}$ C), un enfriamiento hasta la temperatura inicial (180 a -50 $^{\circ}$ C) y un segundo proceso de calentamiento (-50 a 220 $^{\circ}$ C). De esta manera se consigue eliminar la historia térmica que posea el plástico. La historia térmica puede estar relacionada con las condiciones de uso o de procesado del material. Al identificar y eliminar la historia térmica se consigue apreciar correctamente su comportamiento. Como se ha comentado anteriormente para su eliminación hay que realizar un calentamiento previo, por debajo de la temperatura de degradación, y después un enfriamiento lento. Por ello se analizarán solamente las curvas del segundo calentamiento. Las muestras ensayadas tenían un peso de entre 5 y 12 mg. El ensayo se realiza en una atmósfera de nitrógeno.

III. Desarrollo proyecto

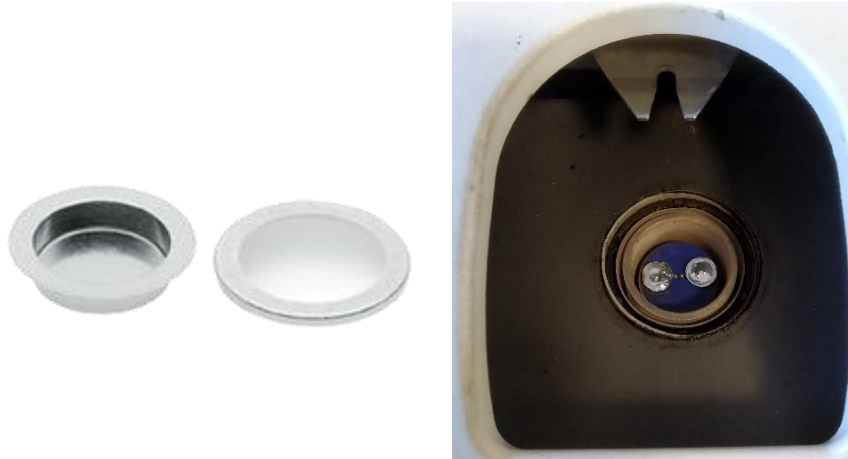


Figura 19. Crisoles de aluminio, izquierda crisol vacío. Derecha crisol preparado para iniciar el ensayo.



Figura 20. Máquina de calorimetría diferencial de barrido.

III.5. Temperatura de reblandecimiento VICAT (VST)

Los ensayos de temperatura de reblandecimiento VICAT se han realizado con un equipo modelo Metrotec (San Sebastián, España). Se ha utilizado el método B50 de la norma UN EN ISO306. Esta norma establece una carga de 50 N (Figura 21) y elevar la temperatura a 50°C/h hasta que el penetrador penetre 1 mm en la muestra Figura 22.

III. Desarrollo proyecto



Figura 21. VICAT con el peso correspondiente por la normativa 5 kg.



Figura 22. Punzón utilizado para realizar los ensayos de VICAT.

III.6. Temperatura de flexión térmica (HDT)

Los ensayos de temperatura de reblandecimiento HDT se han realizado con un equipo modelo Metrotec (San Sebastián, España) (Figura 24). Se ha utilizado el procedimiento B de la norma UNE EN ISO75. Esta norma establece la utilización de 0,45 MPa de carga,

III. Desarrollo proyecto

utilizando un peso de 74g y realizar el ensayo a 120 °C/min hasta llegar a 0,31 mm de deformación (Figura 23). Con HDT se mide la temperatura de deformación por calor que puede soportar el material sometido a flexión, con un aumento determinado de la temperatura. El resultado del ensayo depende, en gran medida, de la carga seleccionada, la geometría de la probeta y la velocidad de calentamiento.



Figura 23. Punzón utilizado para realizar los ensayos de HDT.



Figura 24. Máquina utilizada para realizar los ensayos de VICAT/HDT.

III. Desarrollo proyecto

III.7. Microscopia electrónica de barrido (FESEM)

Esta técnica es de las más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales. La técnica de microscopía electrónica de barrido se basa en la información que contienen los electrones que rebotan en la superficie de un material al hacer incidir un haz electrónico a gran velocidad. Este método puede trabajar con una topografía de superficie bastante variada, y consigue producir imágenes de alta resolución.

Los ensayos se han realizado en un microscopio ZEISS ULTRA de Oxford Instruments (Oxfordshire, Reino Unido) utilizando un voltaje de aceleración de 1,5 kV. Antes de realizar la observación, se pulveriza la muestra con una delgada capa de platino, utilizando un recubridor por pulverización catódica de alto vacío EM MED020 de Leica Microsystems (Buffalo Grove, Illinois, EE.UU.) (Figura 25).

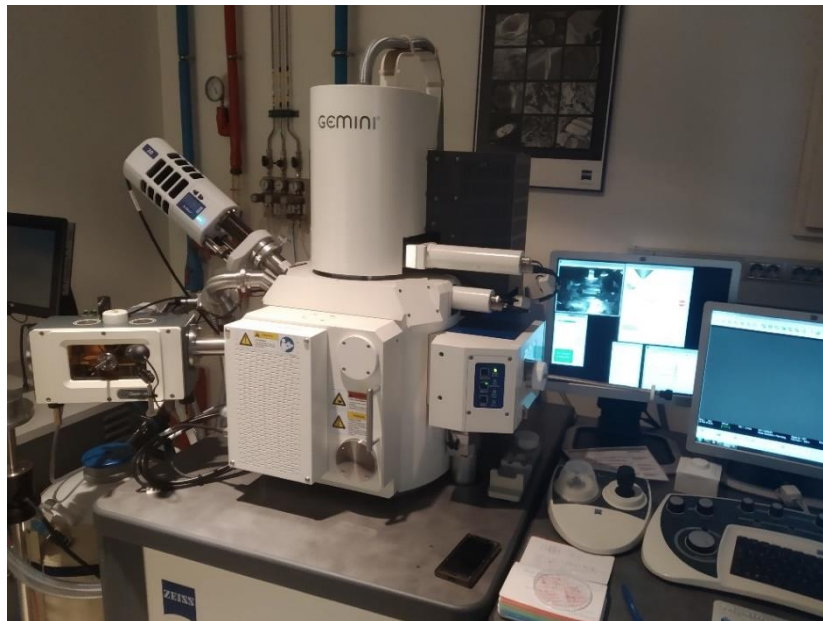


Figura 25. Microscópico electrónico de barrido.

III.8. Pruebas de propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico de un material polimérico depende de las condiciones en las que se va a trabajar. Para su correcta utilización y un aprovechamiento óptimo, se debe tener un conocimiento previo de las variaciones en distintas condiciones a las habituales. Mediante estos ensayos se analiza el comportamiento del material ante diferentes esfuerzos.

III. 8.1. Ensayo a tracción

En este ensayo se analiza el comportamiento mecánico a tracción de los materiales. Este comportamiento es la relación entre el nivel de tensiones que soporta el material y su respuesta ante tal perturbación, lo que repercute en el material en forma de deformación elástica o plástica.

El ensayo a tracción permite, a partir del diagrama tensiones-deformaciones, conocer las deformaciones elásticas y plásticas, parámetros que definen el comportamiento a tracción como tensión a la rotura, módulo elástico y el porcentaje de alargamiento. En este tipo de ensayo se somete a la probeta de material a un esfuerzo axial, en la mayoría de los casos hasta la rotura.

Existen diversas maneras de realizar un ensayo de tracción. Una forma habitual es realizar un control por carrera, este supone establecer una velocidad constante de separación de dos mordazas, una de ellas sin moverse (**Figura 26**).

El ensayo se realiza a una velocidad de 5 mm/min , a temperatura ambiente. La célula utilizada es la de 5 kN , mínimo se han realizado 5 muestras. Para realizar los ensayos de flexión se ha utilizado un equipo universal de ensayos ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) (**Figura 28**).

III. Desarrollo proyecto



Figura 26. Mordazas utilizadas para tracción.

III. 8.2. Ensayo a flexión

En este ensayo se analiza el comportamiento mecánico a flexión de los materiales. El esfuerzo a flexión se realiza en un eje vertical y están implicados esfuerzos de tracción y de compresión. La velocidad y la fuerza aplicadas para el ensayo son constantes.

En este tipo de ensayo se coloca una probeta sobre dos soportes distanciados, según la norma y se aplica una carga sobre el centro de la probeta. La distancia entre los soportes, para este trabajo, es 60 mm, en todo momento constante (**Figura 27**). En estos ensayos no se llega a la rotura de la probeta, debido a que esta se deforma lo suficiente como para a la resistencia máxima sin romper.



Figura 27. Soporte y módulo de flexión.

III. Desarrollo proyecto

El ensayo se realiza a una velocidad de 5 mm/min , a temperatura ambiente. La célula utilizada es la de 5 kN , mínimo se han realizado 5 muestras. Para realizar los ensayos de flexión se ha utilizado un equipo universal de ensayos ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) (Figura 28).



Figura 28. Máquina utilizada para los ensayos de tracción y flexión.

III.8.3. Ensayo de Dureza

En este ensayo se analiza la dureza, la cual se define como la medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada. Con estas pruebas se mide la profundidad y el tamaño de la huella resultante tras la aplicación de una fuerza constante con un vástago, lo cual da un número de dureza.

Cuando más blando es el material, mayor y más profunda es la huella hecha por el vástago y consecuentemente, menor dureza. Para materiales plásticos de dureza intermedia se utiliza el durómetro Shore con la escala D, ya que la escala A es para materiales blandos y elastómeros. Los datos obtenidos de las mediciones son útiles para comparar comportamientos de diferentes materiales, aunque no son relevantes para su diseño y cálculo.

Se han realizado 5 medidas, en diferentes puntos de la superficie de la probeta, para obtener una media, con el durómetro Shore D. Se ha utilizado una aguja no roma con ángulo en la punta de 30° . Los registros de dureza se han realizado con un durómetro Shore de JBA S.A. modelo 673-D (instruments JBot, S.A. Barcelona) Figura 29.

III. Desarrollo proyecto



Figura 29. Durómetro utilizado para realizar las medidas de dureza.

III.8.4. Ensayo de impacto

En este ensayo se analiza el comportamiento del polímero sometido a condiciones de flexión con impacto, empleando probetas con o sin entalla. Los ensayos de impacto determinan la cantidad de energía que absorbe el material frente a un impacto.

El ensayo consiste en romper de un solo golpe la probeta, mediante un péndulo suspendido a cierta altura. La probeta se coloca de forma horizontal y biapoyada en el bastidor de la máquina.

Dependiendo de la cantidad de energía que puede absorber el material y del tipo de ensayo que se va a realizar, con o sin entalla, la probeta romperá o no. En este trabajo se han realizado todos los ensayos con un péndulo de 6 J (**Figura 30**), y probetas sin entalla. Los registros de impacto se han realizado con el modelo Metrotec (San Sebastián, España) **Figura 31**.



Figura 30. Péndulo de 6J utilizado en el ensayo a impacto.

III. Desarrollo proyecto



Figura 31. Máquina utilizada para medir la resistencia a impacto con un péndulo de 6J.

III.9. Degradación en compostaje.

Para conocer el grado de desintegración que otorga cada porcentaje de aceite, se ha realizado un ensayo de degradación siguiendo la norma UNE-EN ISO 20200. Con esta norma se determina el grado de desintegración de materiales plásticos cuando se exponen a un ambiente de compostaje. El método es simple y poco costoso, y está adaptado para utilizarse en cualquier laboratorio general.

El grado de desintegración se determina tras un ciclo de compostaje, dejando las muestras de material en un tamiz de 2 mm para recuperar los residuos no desintegrados. La reducción de la masa de las muestras se considera material desintegrado y se utiliza para conocer el grado de desintegración.

El compost se prepara mediante la mezcla manual de los diferentes componentes de la **Tabla 3 (Figura 32)**.

III. Desarrollo proyecto

Material	Masa seca %
Serrín	40
Alimento para conejos	30
Compost maduro	10
Almidón de maiz	10
Sacarosa	5
Aceite de maiz	4
Urea	1
Total	100

NOTA 1 Se debe utilizar serrín de madera no tratada. Es preferible utilizar madera de árboles de hoja caduca. El serrín se debe tamizar en un tamiz de 5 mm, antes de utilizarlo.

NOTA 2 El alimento para conejos debe ser un producto comercial a base de alfalfa (*Medicago sativa*) y harina vegetal. Si se utiliza un producto con una composición diferente, ésta debe indicarse en el informe del ensayo. El contenido en proteína del alimento para conejos debe ser aproximadamente del 15% y el contenido en celulosa de aproximadamente el 20%.

Tabla 3. Composición del residuo sólido sintético [27].



Figura 32. Reactor con el compost preparado.

El material de ensayo se corta en fragmentos de 25x25 mm, como indica la **Tabla 4**, y se realizan ocho fragmentos de cada tipo de material. Para conseguir films con las dimensiones necesarias, se ha comprimido con una plancha térmica las probetas utilizadas en los demás ensayos. Durante unos segundos se precalentó la muestra, y una vez el material está fundido se aplica la presión durante un par de minutos,

III. Desarrollo proyecto

consiguiendo films del espesor requerido para el ensayo. La temperatura utilizada varía entre 190 – 160°C dependiendo del porcentaje de aceite de las muestras (**Figura 33**).



Figura 33. Plancha utilizada para preparar las muestras de degradación.

Espesor del material de ensayo	Dimensiones de los fragmentos mm
< 5 mm	25 × 25 × espesor original
> 5 mm	15 × 15 × espesor (de 5 mm a 15 mm)

Tabla 4. Dimensiones de los fragmentos del material de ensayo utilizados en el ensayo de desintegración [27]

Cada reactor se cierra, se pesa y se introduce en una estufa a una temperatura constante de $58 \pm 2^\circ\text{C}$, durante el periodo de duración del ensayo.

Para mantener las condiciones del ensayo adecuadas, se lleva acabo el procedimiento descrito en la **Tabla 5**.

III. Desarrollo proyecto

Duración desde el comienzo del ensayo días	Operación
0	Se registra la masa inicial del reactor
1, 2, 3, 4, 7, 9, 11, 14	Se pesa el reactor y, si fuera necesario, se añade agua para restituir la masa inicial. Se mezcla la materia de compostaje
8, 10, 16, 18, 21, 23, 25, 28	Se pesa el reactor y, si fuera necesario, se añade agua para restituir la masa inicial. No se mezcla la materia de compostaje
30, 45	Se pesa el reactor y, si fuera necesario, se añade agua para restituir la masa al 80% de la masa inicial. Se mezcla la materia de compostaje
Entre 30 y 60, dos veces por semana	Se pesa el reactor y, si fuera necesario, se añade agua para restituir la masa al 80% de la masa inicial. Se mezcla la materia de compostaje
60 y en adelante, dos veces por semana	Se pesa el reactor y, si fuera necesario, se añade agua para restituir la masa al 70% de la masa inicial. Se mezcla la materia de compostaje

Tabla 5. Procedimiento de compostaje (periodo de incubación termofílico) [27].

III. 10. Diseño y simulación

III.10.1. Diseño mediante SolidWorks

Para el diseño del sillín del taburete se ha utilizado el software SolidWorks, que se trata de un programa tipo CAD, diseño asistido por ordenador. La primera versión del programa fue lanzada al mercado en 1995, en este proyecto se utiliza la versión de 2018 con una licencia de alumno cedida por la universidad. El diseño final del sillín se exporta al programa de simulación Moldflow.

III.10.2. Simulación mediante Moldflow

Para realizar la simulación de inyección del sillín, y conocer si el material es capaz de utilizarse en un proceso de inyección se utilizara el software Moldflow. Este programa computacional se utiliza para simular el flujo de materiales poliméricos en un molde del proceso de moldeo por inyección. Además, con este programa se conseguirá conocer cuál es el mejor diseño para el molde de la pieza a producir. En este proyecto se utiliza la versión Autodesk Moldflow Adviser 2018, con una licencia de alumno cedida por la universidad.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV. Resultados y discusión

Para conocer si los materiales propuestos pueden substituir a los materiales petroquímicos en el sector industrial, es necesario realizar una serie de ensayos para conocer sus propiedades mecánicas, térmicas y estructura interna.

Los resultados serán comparados con distintas propiedades de PP, que es el material que se pretende substituir en este proyecto para el desarrollo de un sillín de taburete y su posterior simulación en un proceso de inyección. Además de la observación y comparación de los efectos del PHB y de los aceites ECO en una matriz de PLA.

IV.1. Caracterización térmica

En la caracterización térmica, se ha realizado un estudio sobre el comportamiento térmico de los materiales propuestos para evaluar la influencia del PHB y distintos porcentajes de ECO sobre el PLA.

El análisis térmico es de gran utilidad para llevar a cabo el estudio de los diferentes procesos de degradación. La calorimetría diferencial de barrido (DSC), permite identificar los diferentes procesos térmicos asociados al material, o a los diferentes componentes de una mezcla.

A partir de la información obtenida de ambos ensayos se puede saber a qué temperatura se deben moldear (o manipular) los materiales sin que estos sufran defectos graves.

IV.1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

A partir de los datos obtenidos en el ensayo de DSC, se conocerá la temperatura a la cual se puede trabajar con las diferentes mezclas, además que servirán para conocer si los materiales tienen las características térmicas para conseguir el objetivo del proyecto. Según las fichas técnicas de los materiales utilizados, la temperatura de transición vítrea del PLA esta alrededor de los 55 °C y su temperatura de fusión esta en 180°C. En el caso del PHB su temperatura de fusión se encuentra alrededor de los 170 °C. Al final de este apartado se comparan los resultados obtenidos de todas las formulaciones con contenidos de ECO en la **Tabla 6**.

A continuación se analizara la curva de una muestra de PLA-PHB (**Figura 34**).

IV. Resultados y discusión

Curva DSC de la muestra de PLA-PHB

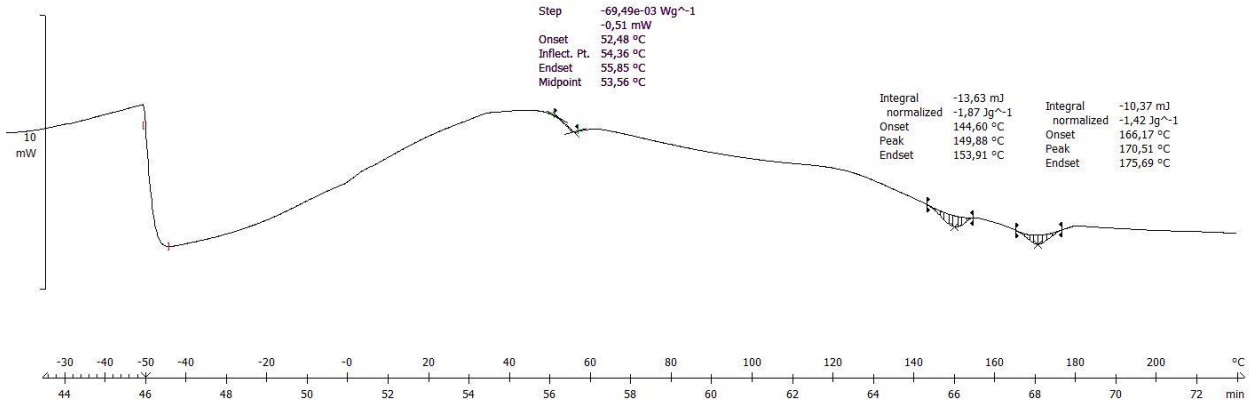


Figura 34. Curva d DSC de una muestra de PLA-PHB.

La mezcla de PLA y PHB consigue disminuir la temperatura de fusión de ambos materiales. En el caso del PLA su temperatura de fusión se ve reducida a $170,51 \text{ }^\circ\text{C}$ que se ve reducida $10 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente, y su temperatura de transición vítrea sufre una ligera variación a $54,4 \text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura de fusión del PHB también se ve reducida a $149,88 \text{ }^\circ\text{C}$, en esta caso unos $20 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente.

Curva DSC de la muestra de PLA-PHB con 1 phr de ECO

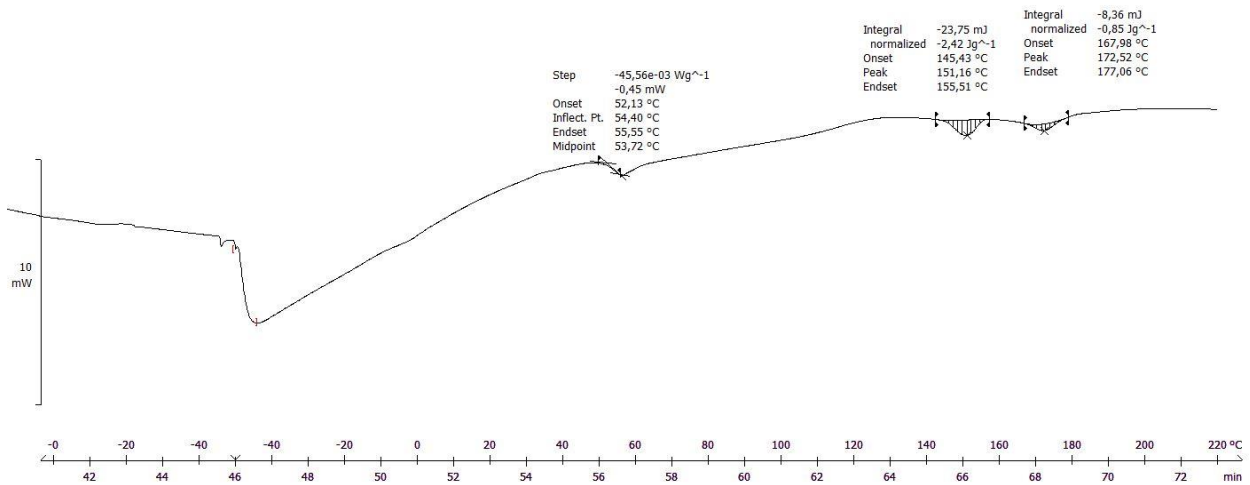


Figura 35. Curva de DSC de una muestra de PLA-PHB con 1 phr de ECO.

IV. Resultados y discusión

En este caso el aceite de maíz epoxidado en la mezcla de PLA-PHB también ha reducido la temperatura de fusión del PLA a 172,52 °C, aunque se ve ligeramente aumentada con respecto a la mezcla de PLA-PHB sin aceite. La temperatura de transición vítrea del PLA sufre una ligera disminución a 54,4 °C. La temperatura del PHB también se ve reducida a 151,16 °C, aunque se ve ligeramente aumentada con respecto a la mezcla de PLA-PHB sin aceite (Figura 35).

Curva DSC de la muestra de PLA-PHB con 2,5 phr de ECO

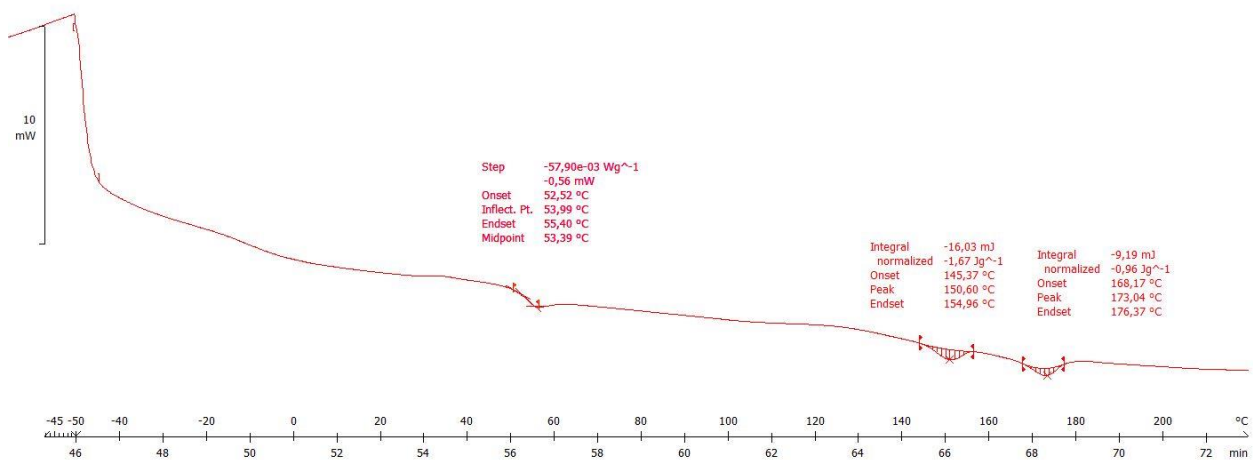


Figura 36. Curva de DSC de una muestra de PLA-PHB con 2,5 phr de ECO.

En este caso el aceite de maíz epoxidado en la mezcla de PLA-PHB también ha reducido la temperatura de fusión del PLA a 173,04 °C, aunque se ve ligeramente aumentada con respecto a la mezcla de PLA-PHB sin aceite. La temperatura de transición vítrea del PLA sufre una ligera disminución a 53,99 °C. La temperatura del PHB también se ve reducida a 150,60 °C, aunque se ve ligeramente aumentada con respecto a la mezcla de PLA-PHB sin aceite (Figura 36).

IV. Resultados y discusión

Curva DSC de la muestra de PLA-PHB con 5 phr de ECO

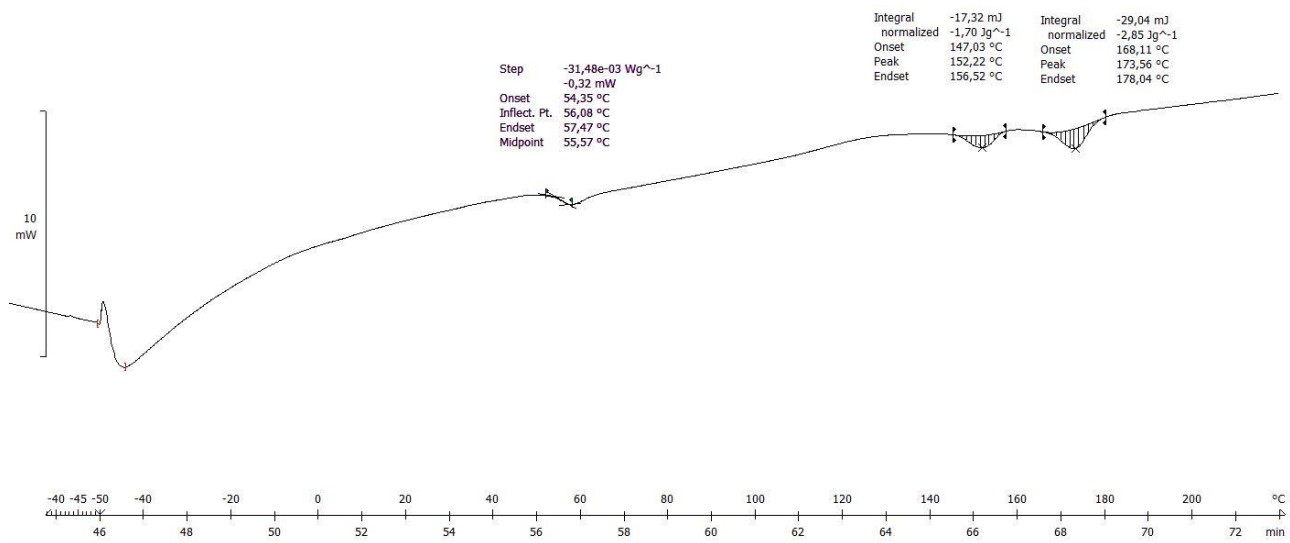


Figura 37. Curva de DSC de una muestra de PLA-PHB con 5 phr de ECO.

En este caso el aceite de maíz epoxidado en la mezcla de PLA-PHB también ha reducido la temperatura de fusión del PLA a $173,56 \text{ }^\circ\text{C}$, aunque se ve ligeramente aumentada con respecto a la mezcla de PLA-PHB sin aceite. La temperatura de transición vítrea del PLA sufre un aumento que podría ser de interés, $56,08 \text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura del PHB también se ve reducida a $152,22 \text{ }^\circ\text{C}$, aunque se ve ligeramente aumentada con respecto a la mezcla de PLA-PHB sin aceite (Figura 37).

IV. Resultados y discusión

Curva DSC de la muestra de PLA-PHB con 7,5 phr de ECO

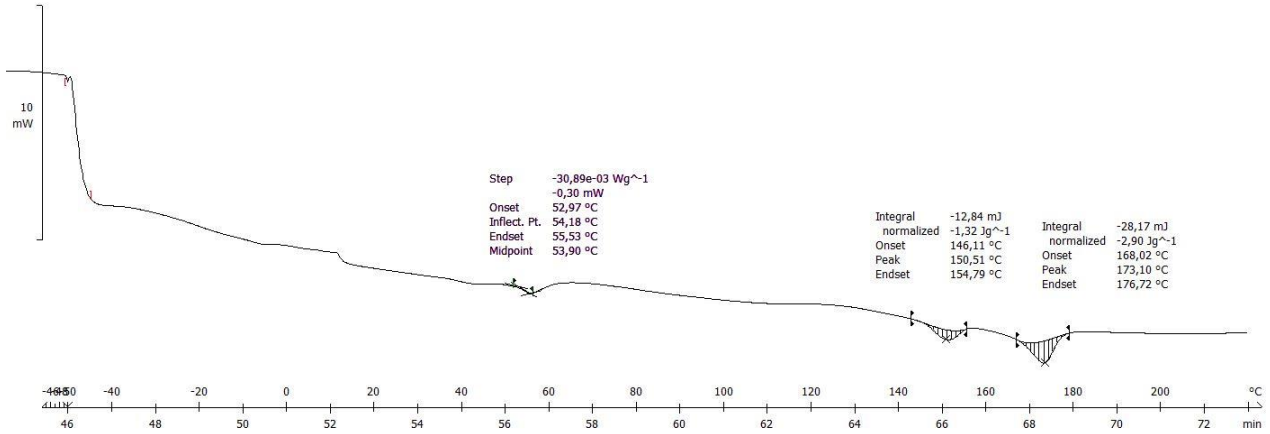


Figura 38. Curva de DSC de una muestra de PLA-PHB con 7,5 phr de ECO.

En este caso el aceite de maíz epoxidado en la mezcla de PLA-PHB también ha reducido la temperatura de fusión del PLA a 173,10 °C, aunque se ve ligeramente aumentada con respecto a la mezcla de PLA-PHB sin aceite. La temperatura de transición vítrea del PLA sufre una ligera disminución a 54,18 °C. La temperatura del PHB también se ve reducida a 150,51 °C, aunque se ve ligeramente aumentada con respecto a la mezcla de PLA-PHB sin aceite (Figura 38).

Curva DSC de la muestra de PLA-PHB con 10 phr de ECO

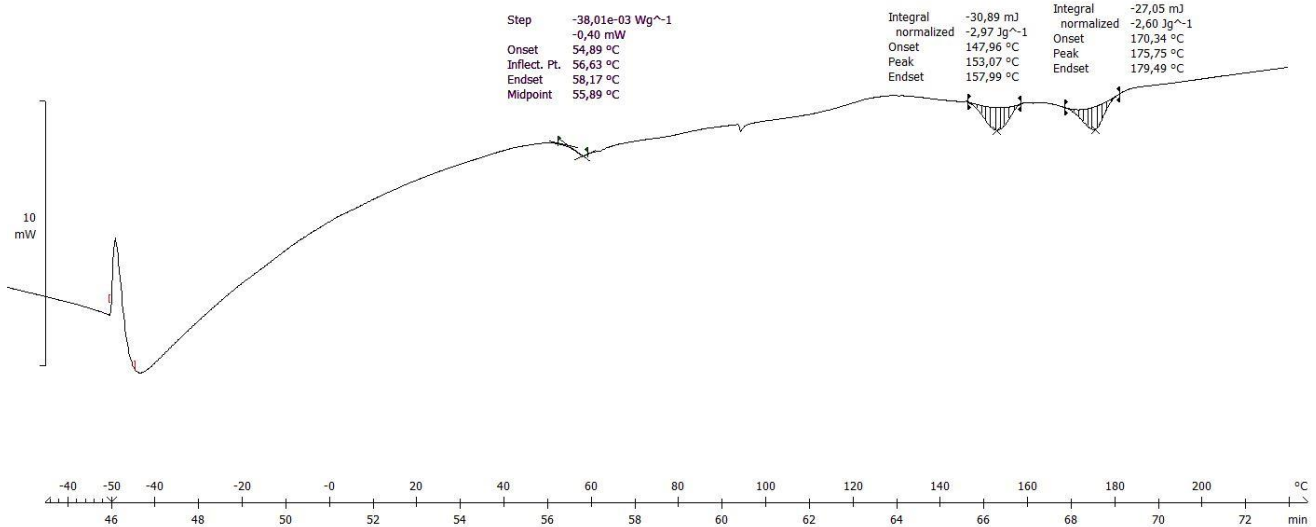


Figura 39. Curva de DSC de una muestra de PLA-PHB con 10 phr de ECO.

IV. Resultados y discusión

En este caso el aceite de maíz epoxidado en la mezcla de PLA-PHB también ha reducido la temperatura de fusión del PLA a 175,75 °C, aunque se ve ligeramente aumentada con respecto a la mezcla de PLA-PHB sin aceite. La temperatura de transición vítrea del PLA sufre un aumento que podría ser de interés 56,63 °C. La temperatura del PHB también se ve reducida a 153,07 °C, aunque se ve ligeramente aumentada con respecto a la mezcla de PLA-PHB sin aceite (**Figura 39**).

En la siguiente tabla se comparan los resultados obtenidos en el ensayo DSC.

	PLA	PHB	PLA-PHB	Phr 1 ECO	Phr 2,5 ECO	Phr 5 ECO	Phr 7,5 ECO	Phr 10 ECO
Tg (°C)	55	-	54,36	54,4	53,99	56,08	54,18	56,63
Tfusión (°C) del PLA	180	-	170,51	172,52	173,04	173,56	173,1	175,75
Tfusión (°C) del PHB	-	170	149,88	151,16	150,6	152,22	150,51	153,07

Tabla 6. Resultados de las muestras de DSC.

IV.2. Caracterización mecánica

Este tipo de ensayos darán a entender si los materiales propuestos son capaces de conseguir una mejora en la matriz de PLA, para ser utilizados como remplazo del PP.

IV.2.1. Ensayo a tracción

Este ensayo se realiza según la normativa ISO 527-1:2012, ISO 527-2:2012, y se ha utilizado el tipo de probeta B con un espesor de 4 mm aproximadamente. De los resultados obtenidos cabe resaltar los datos del módulo elástico, alargamiento a la rotura y la resistencia máxima. Para conseguir dichos resultados, el ensayo tiene que realizarse hasta la rotura.

A continuación se presenta una tabla con la media de los datos de módulo elástico, alargamiento a la rotura y resistencia máxima (**Tabla 7**).

IV. Resultados y discusión

Material	Resistencia Max.(Mpa)	Desv Estándar	Alargamiento a la rotura (%)	Desv Estándar	Módulo elástico (Mpa)	Desv Estándar
PLA-PHB	43	4,1	38,56	10,8	1048	186,9
PLA-PHB-1phr ECO	43	3,2	48,40	18,5	1480	326,2
PLA-PHB-2,5phr ECO	39	3,1	58,04	24,5	1781	140,4
PLA-PHB-5phr ECO	37	2,5	82,8	45,2	1433	236,3
PLA-PHB-7,5phr ECO	34	2,7	76,44	16,3	1726	555,9
PLA-PHB-10phr ECO	36	2,6	165,6	51,2	2101	196,7

Tabla 7. Resultados del ensayo a tracción de diferentes muestras.

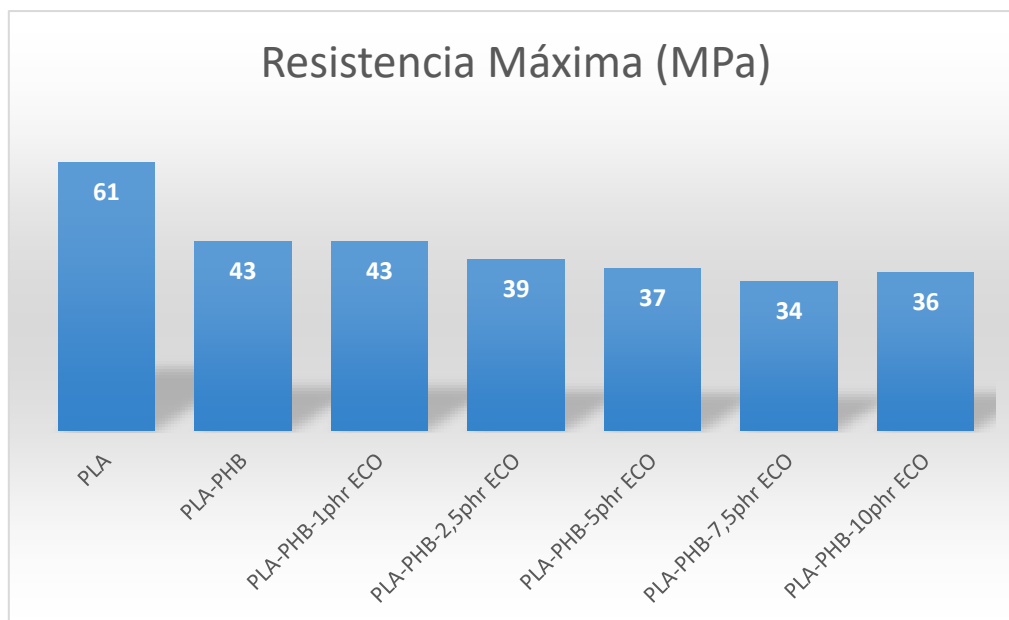


Figura 40. Resistencia máxima de diferentes muestras.

IV. Resultados y discusión

La matriz de PLA sufre un descenso en la resistencia máxima a tracción al añadirle un 25% de PHB. Al utilizar el ECO como plastificante se consigue una disminución de la resistencia, a mayor cantidad de aceite menor resistencia máxima a tracción (**Figura 40**).

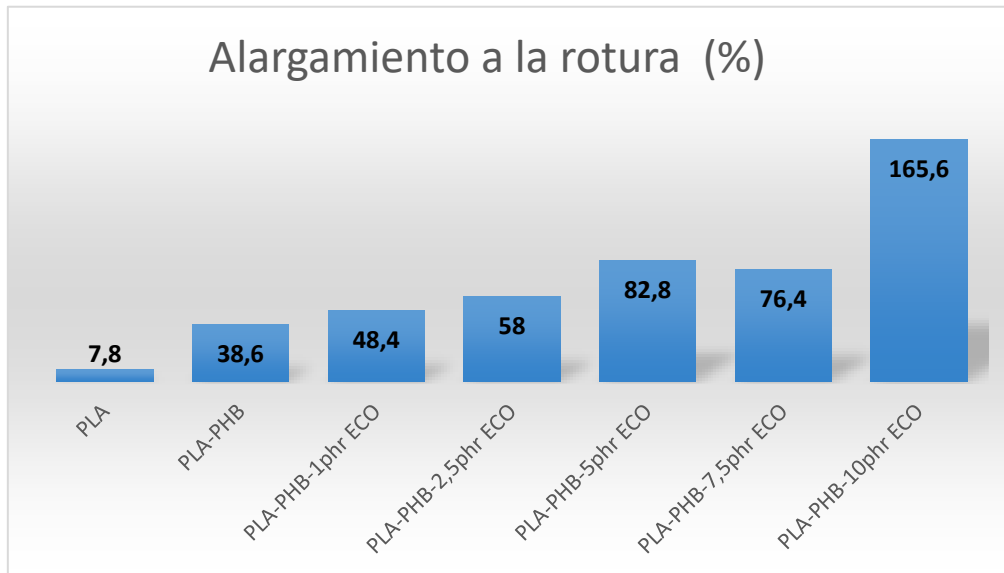


Figura 41. Alargamiento a la rotura de diferentes muestras.

En lo que respecta al alargamiento a la rotura, la utilización de PHB aumenta dicha característica. La utilización de ECO provoca el mismo resultado con saltos de mayor relevancia en los datos de alargamiento a la rotura (**Figura 41**).

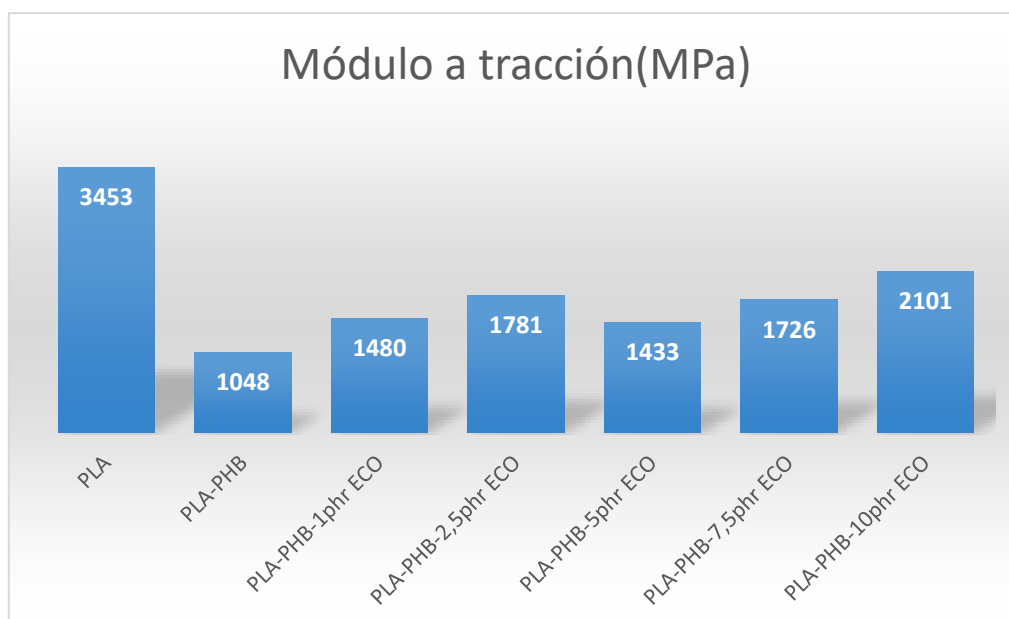


Figura 42. Módulo elástico de diferentes muestras.

IV. Resultados y discusión

El módulo elástico del PLA disminuye con la utilización del PHB y del aceite, aunque se consigue un mayor valor del módulo elástico a mayor cantidad de aceite en la mezcla (Figura 42).

IV.2.2. Ensayo a flexión

Este ensayo se realiza según la normativa ISO 178:2020, y se ha utilizado el tipo de probeta B. De los resultados obtenidos cabe resaltar los datos del módulo de flexión y la resistencia máxima. Para conseguir la resistencia máxima de los materiales hay que llegar hasta la rotura. Aunque los materiales estudiados no han llegado a la rotura, sino que la probeta se dobla hasta que se apoya en la máquina, finalizando así con el ensayo.

A continuación se presenta una **Tabla 8** con la media de los datos de módulo flexión y resistencia máxima.

Material	Resistencia máxima (Mpa)	Desv. Estándar	Modulo Flexión (Mpa)	Desv. Estándar
<i>PLA-PHB</i>	68	4	2041	91,9
<i>PLA-PHB-1phr ECO</i>	64	2,9	2322	153,7
<i>PLA-PHB-2,5phr ECO</i>	60	0,7	2198	195,4
<i>PLA-PHB-5phr ECO</i>	54	3,6	2256	84,2
<i>PLA-PHB-7,5phr ECO</i>	51	1,6	2240	106,6
<i>PLA-PHB-10phr ECO</i>	54	0,6	2391	64,4

Tabla 8. Resultados del ensayo a flexión de diferentes muestras.

IV. Resultados y discusión

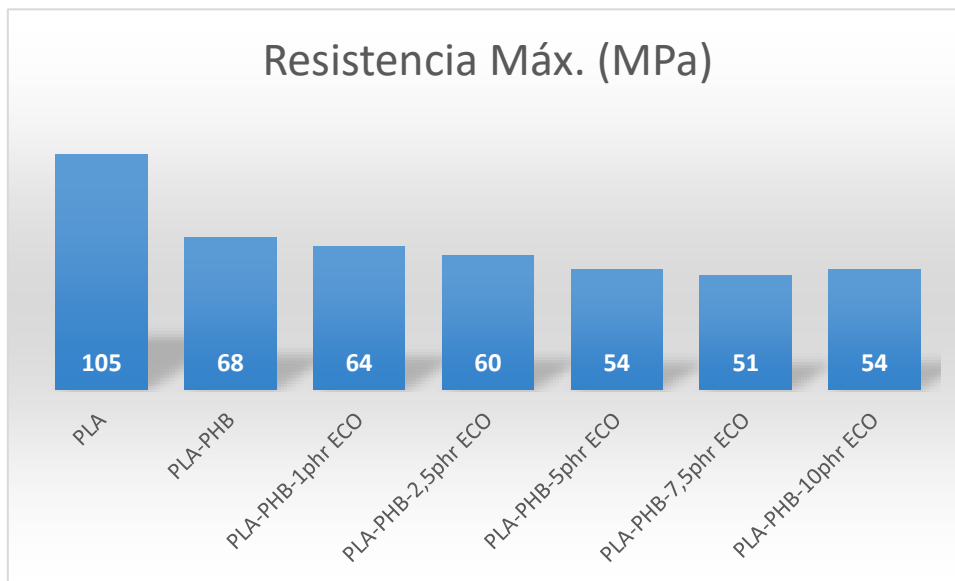


Figura 43. Resistencia máxima de diferentes muestras.

La incorporación de PHB en la matriz de PLA provoca un descenso en la resistencia máxima a flexión. La utilización de ECO como plastificante provoca un descenso de la resistencia máxima a flexión (**Figura 43**).

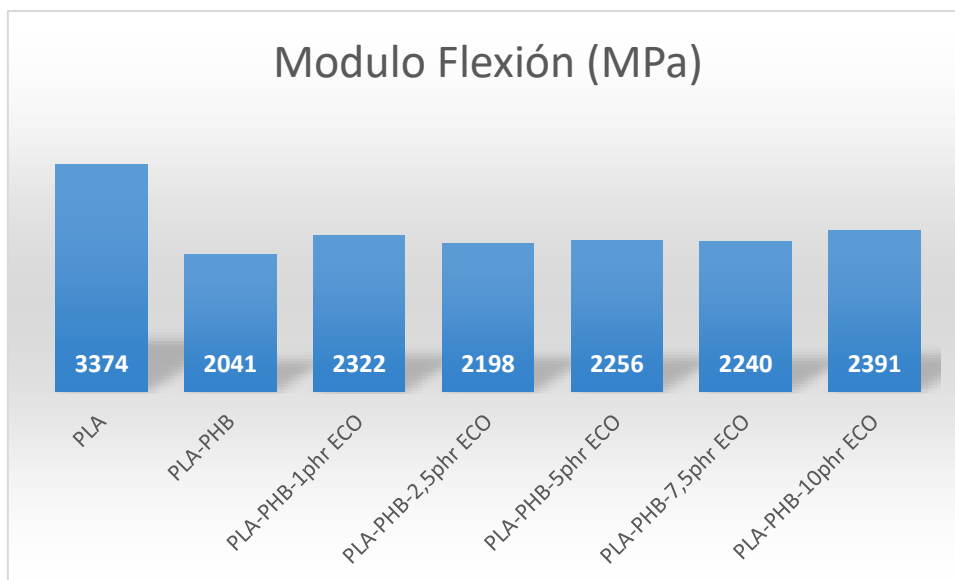


Figura 44. Módulo a flexión de diferentes muestras.

El módulo de flexión del PLA disminuye con la mezcla con PHB, al incorporar ECO a la mezcla se consigue una ligera variación, aumentando poco los valores pero sin llegar a los valores del PLA (**Figura 44**).

IV. Resultados y discusión

IV.2.3. Ensayo a impacto

En este ensayo se ha utilizado la normativa UNE EN ISO179-1:2010, las probetas son las mismas que las del ensayo de flexión. En este ensayo se analiza el comportamiento del polímero sometido a condiciones de flexión con impacto, empleando probetas sin entalla. Los ensayos de impacto determinan la cantidad de energía que absorbe el material frente a un impacto, los resultados se presentan en la **Tabla 9**. La resistencia al impacto de cada material, para probetas sin entallas, se calcula con el área de las probetas y la energía absorbida en la rotura. La expresión se ha obtenido de la norma UNE EN ISO179-1:2010:

$$a_{CU} = \frac{E_C}{h * b} * 10^3$$

- E_C , energía absorbida en la rotura de la probeta (J).
- h , espesor de la probeta (mm).
- b , anchura de la probeta (mm).

Charpy (kJ/cm ²)		Desv. Estándar
PLA/PHB	0,27	0,070
1 phr ECO	0,29	0,021
2,5 phr ECO	0,33	0,037
5 phr ECO	0,29	0,041
7,5 phr ECO	0,29	0,022
10 phr ECO	0,33	0,024

Tabla 9. Resultados del ensayo de impacto de diferentes muestras.

IV. Resultados y discusión

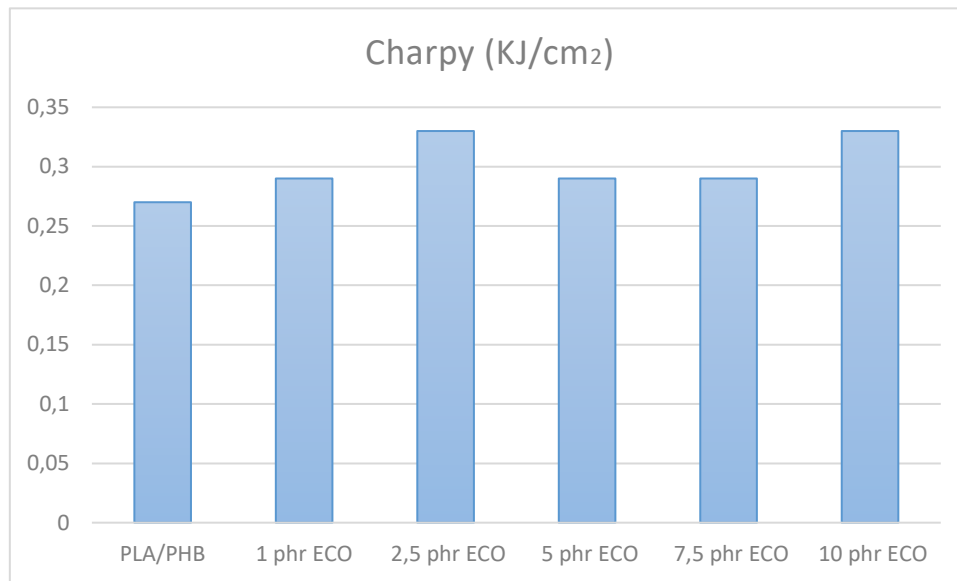


Figura 45. Resultados de impacto.

En los datos proporcionados por el fabricante, el PLA tienen una resistencia a impacto de $0,16 \text{ kJ/cm}^2$. La incorporación de PHB a la matriz de PLA provoca un aumento significativo, por lo que se puede deducir que el material es más dúctil y menos rígido. La incorporación de ECO a la mezcla provoca un ligero aumento de la resistencia a impacto, habiendo dos picos en los porcentajes de 2,5 phr y 10 phr. Por lo tanto, la incorporación de aceite de maíz epoxidado a la mezcla de PLA-PHB, ha aumentado la ductilidad del material (Figura 45).

IV.2.4. Ensayo de dureza

Este ensayo se realiza según la normativa ISO 868:2003, y se ha utilizado el tipo de probeta_. En este ensayo se han tomado cinco muestras de dos probetas diferentes, las muestras se han sacado de diferentes puntos de las probetas.

A continuación se presenta una Tabla 10 con la media de los datos obtenidos en el ensayo.

IV. Resultados y discusión

Material	Resultados Dureza Shore D	Desv. Estándar
PLA-PHB	77	3,6
PLA-PHB-1phr ECO	79	2,6
PLA-PHB-2,5phr ECO	75	3,2
PLA-PHB-5phr ECO	70	2,1
PLA-PHB-7,5phr ECO	70	0,8
PLA-PHB-10phr ECO	64	1,4

Tabla 10. Resultados del ensayo a dureza de diferentes muestras.

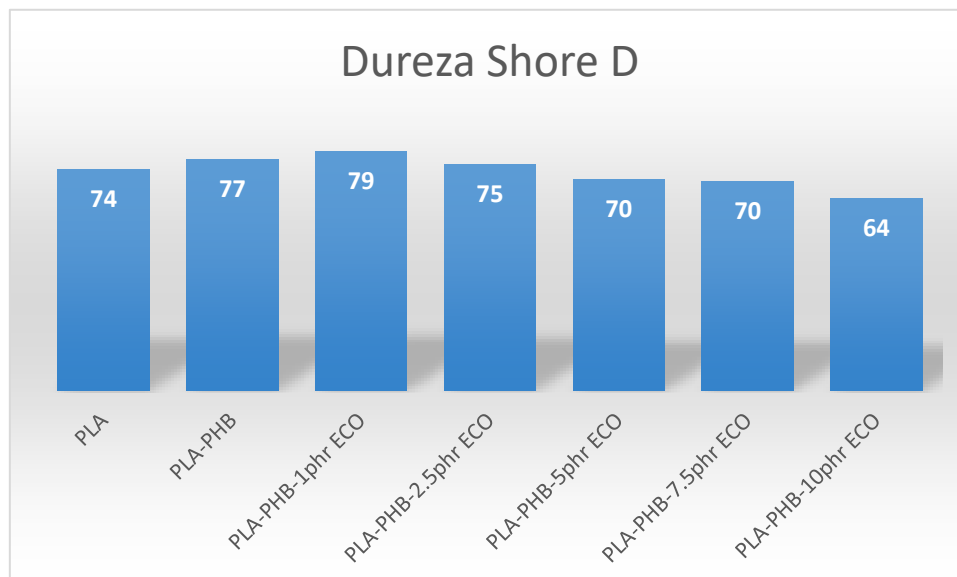


Figura 46. Resultados de la Dureza Shore D.

La incorporación de PHB en la matriz de PLA provoca un aumento en la dureza del material. Al incorporar ECO a la mezcla se observa un aumento en la dureza para los porcentajes en peso de 1 y 2,5. A partir de un 5 phr de ECO en la mezcla la dureza del material disminuye. También añadir, que al manipular las probetas este efecto es apreciable al tacto, incluso en la rebaba de cada material (**Figura 46**).

IV. Resultados y discusión

IV.2.5. Propiedades mecánicas del PP

La pieza original está fabricada con PP, por lo que en este apartado se comparan las propiedades mecánicas del PP con los materiales planteados (Tabla 11).

Resistencia a tracción	34,5	Mpa
Resistencia a flexión	33,1	Mpa
Modulo tracción	1310	Mpa
Modulo flexión	1340	Mpa
Alargamiento a la rotura	400	%
Dureza	78	D
Impacto	0,3	KJ/cm2

Tabla 11. Propiedades mecánicas del PP.

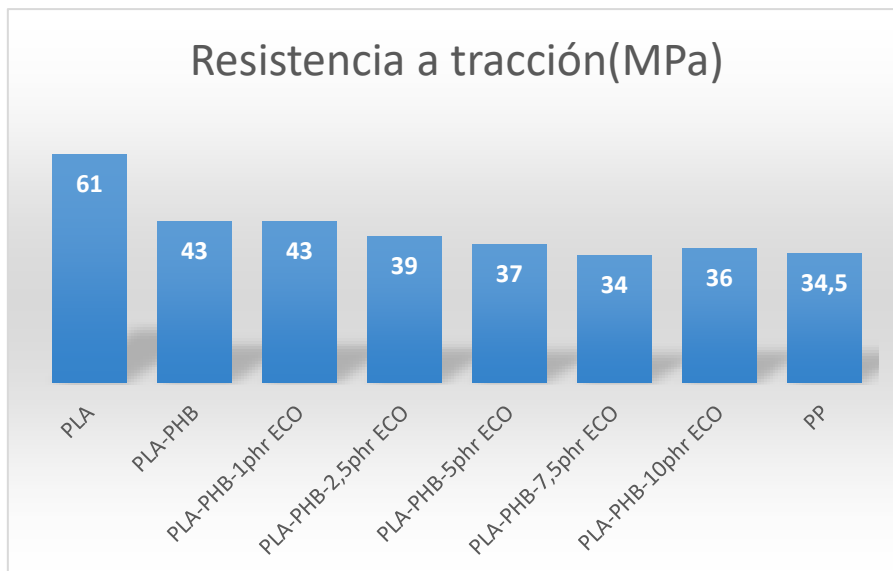


Figura 47. Comparación de los resultados de tracción.

El PP tiene una resistencia máxima a tracción similar a las mezclas con alto porcentaje de aceite ECO. Con los resultados obtenidos se puede afirmar que los materiales planteados son capaces de sustituir al PP, para dicha característica (Figura 47).

IV. Resultados y discusión

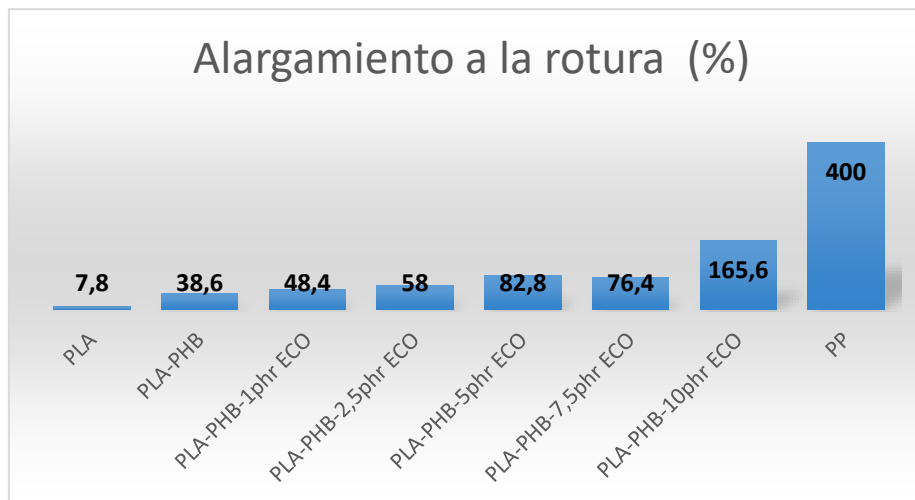


Figura 48. Comparación de los resultados de alargamiento a la rotura.

El PP puede tener un porcentaje de alargamiento a la rotura de 150 % hasta 400%, debido a que es un material más dúctil que los estudiados. En cualquier caso, supera a los materiales planteados, aunque el alargamiento a la rotura no es la propiedad más influyente para la pieza en cuestión (**Figura 48**).

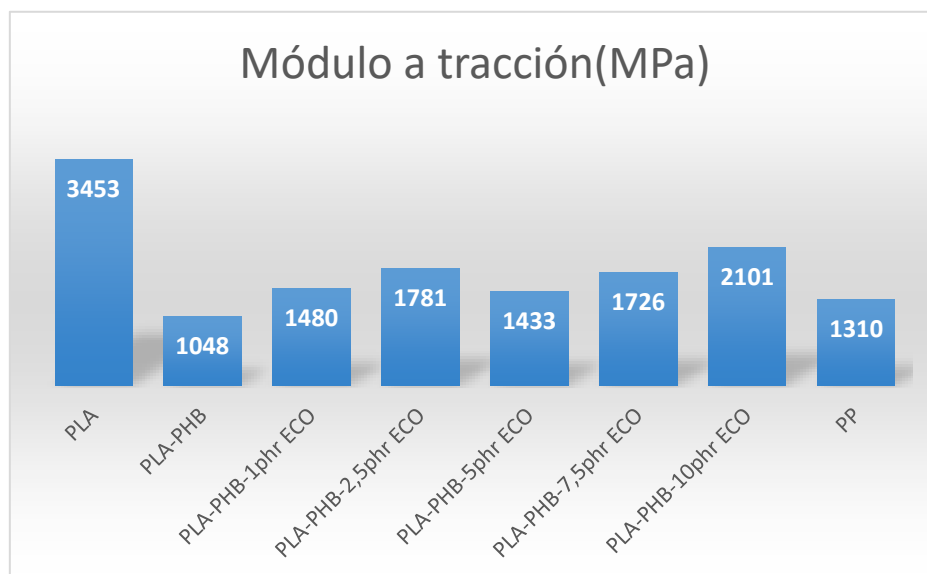


Figura 49. Comparación de los resultados del módulo de tracción.

El modulo a tracción del PP es superior al de la mezcla sin plastificantes. En comparación con los materiales con ECO como plastificante, el PP es ligeramente inferior. En lo que respecta al módulo a tracción los materiales planteados son capaces de igualar dicha característica del PP (**Figura 49**).

IV. Resultados y discusión

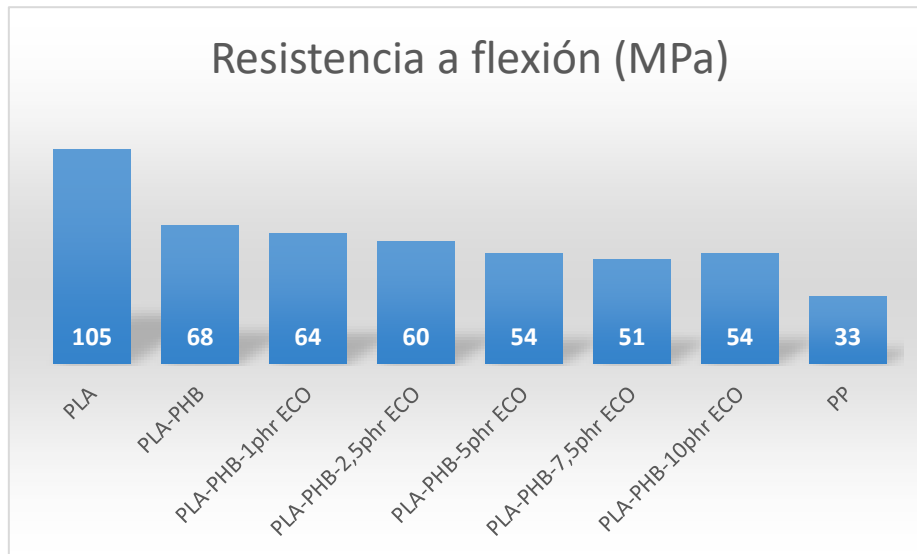


Figura 50. Comparación de los resultados de flexión.

La resistencia a flexión del PP es inferior tanto a la mezcla sin plastificantes como a los materiales con ECO como plastificante. En lo que respecta a la resistencia a flexión los materiales planteados son capaces de igualar dicha característica del PP (**Figura 50**).

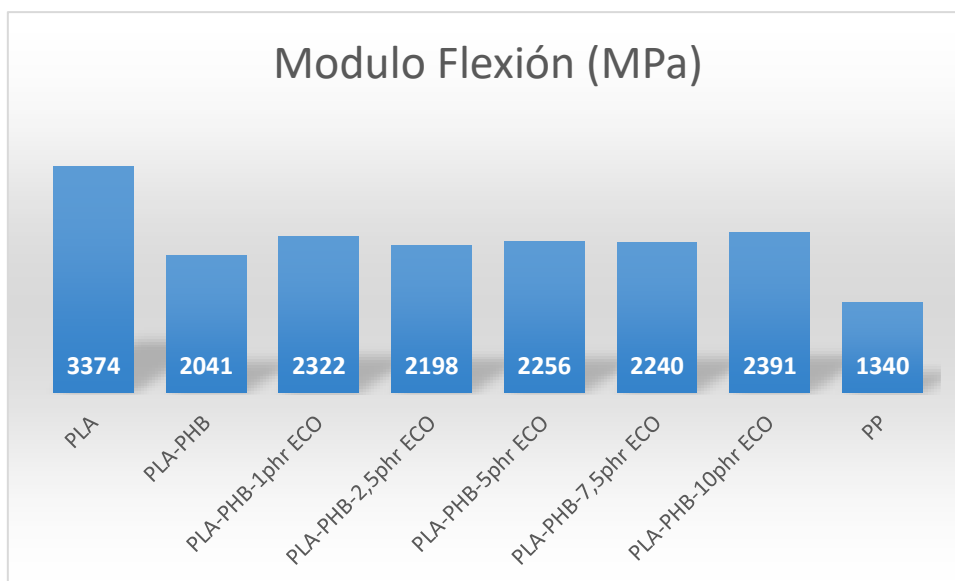


Figura 51. Comparación de los resultados del módulo de flexión.

El modulo a flexión del PP es inferior a los materiales planteados. En lo que respecta al módulo a flexión los materiales planteados son capaces de igualar dicha característica del PP (**Figura 51**).

IV. Resultados y discusión

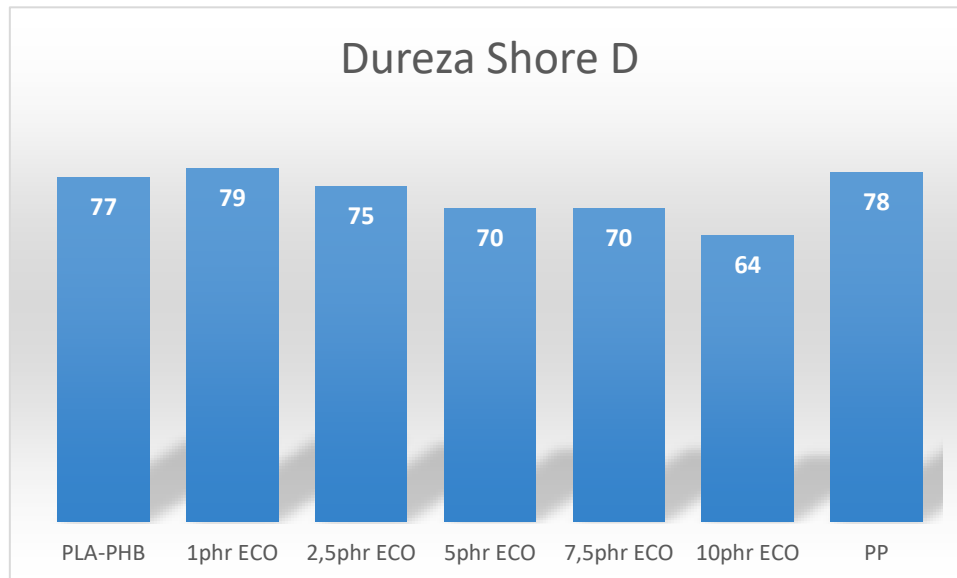


Figura 52. Comparación de los resultados de dureza.

En lo que respecta a la dureza el PP consigue mayores valores, exceptuando 1 phr de ECO. En lo que respecta a la dureza los materiales planteados son capaces de igualar dicha característica del PP (Figura 52).

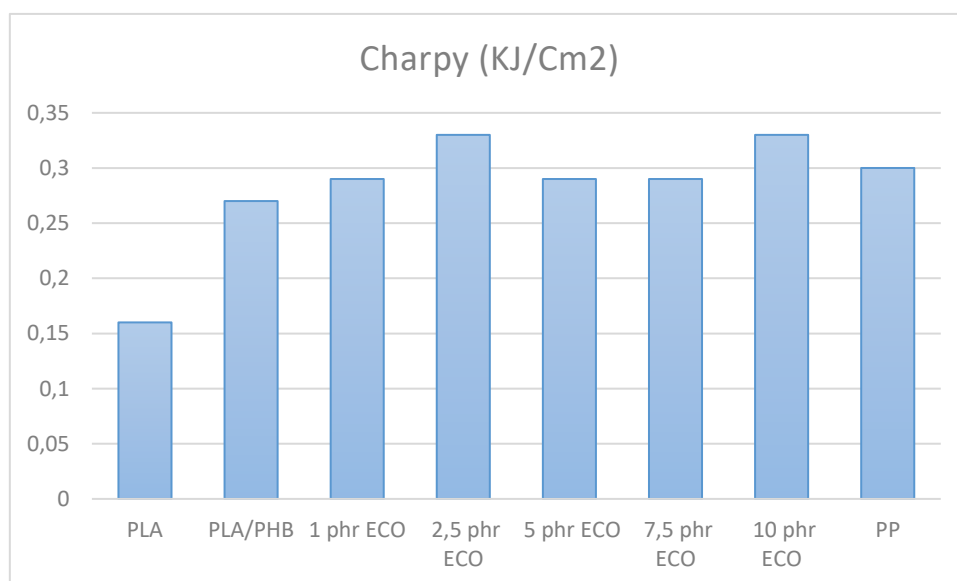


Figura 53. Comparación de los resultados de impacto.

En lo que respecta a los resultados de impacto, el PP tiene altos valores, que solamente los materiales con porcentaje de 2,5 ECO y 10 ECO consiguen superar. Cabe añadir que varios materiales consiguen igualar los valores de impacto del PP. En lo que respecta al ensayo de impacto los materiales planteados son capaces de igualar y superar dicha característica del PP (Figura 53).

IV. Resultados y discusión

El material elegido entre los propuestos es el PLA (75%)-PHB (25%) con un porcentaje en peso de 5 ECO. En lo que respecta a las propiedades a tracción, el material propuesto consigue superar la resistencia máxima (**Figura 47**) y el modulo a tracción (**Figura 49**), ambas propiedades son significativas para la pieza en cuestión. En lo que respecta al alargamiento a la rotura no supera al del PP (**Figura 48**), aunque el porcentaje no es bajo. En lo que respecta a flexión, el material propuesto consigue superar la resistencia máxima a flexión (**Figura 50**) y el modulo a flexión (**Figura 51**), ambas propiedades son útiles debido a que la pieza deberá soportar esfuerzos de flexión y compresión.

En lo que respecta a la dureza del material, el PP consigue valores por encima del material propuesto, aunque la diferencia no es alta (**Figura 52**). Finalmente, comparando los resultados de impacto se puede observar que no hay una gran diferencia entre los valores de PP y el material propuesto (**Figura 53**). Después de realizar una comparación entre los materiales propuestos y el PP, se puede afirmar que dichos materiales pueden llegar a convertirse en buenos sustitutos, en este proyecto se ha elegido PLA (75%)-PHB (25%)- 5 phr ECO.

IV.3. Caracterización termo mecánica

Este tipo de caracterización puede ser útil para conocer, como los materiales trabajan bajo altas temperaturas.

IV.3.1. Método VICAT/ Método HDT

Los resultados obtenidos (**Tabla 12**) al realizar e ensayo VICAT a las muestras de PLA con cierto porcentaje de aceite provoca una variación insignificante menor al 1% (**Figura 54**).

IV. Resultados y discusión

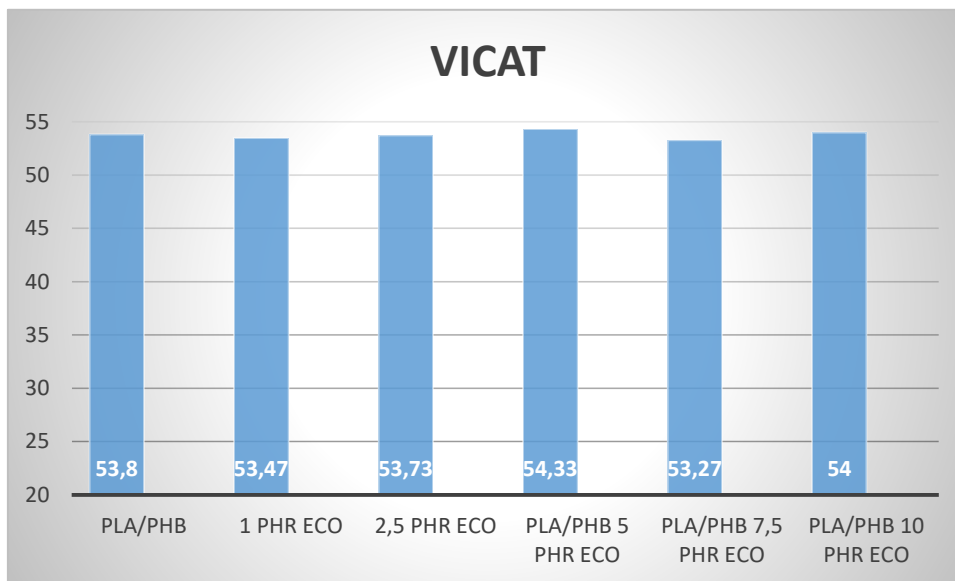


Figura 54. Temperaturas alcanzadas en VICAT.

Los resultados obtenidos (Tabla 12) al realizar e ensayo HDT a las muestras de PLA con cierto porcentaje de aceite provoca una variación insignificante que no supera el 1%,(Figura 55).

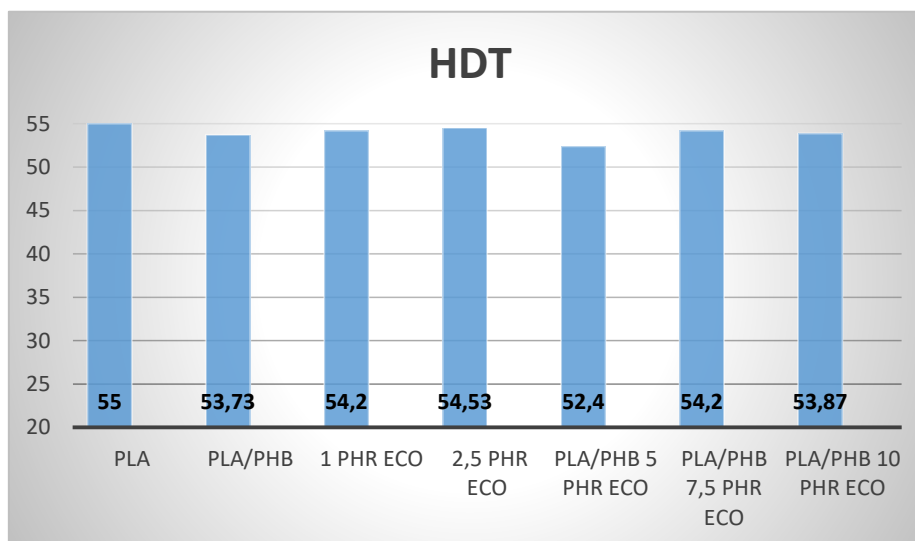


Figura 55. Temperaturas alcanzadas en HDT.

El PLA sin añadirle PHB ni aceites como plastificantes tiene una temperatura de HDT de 55 °C. La incorporación de PHB provoca una disminución de entre 2 a 3 °C aproximadamente. La incorporación de ECO a la mezcla provoca un aumento en comparación a esta, aunque sin llegar a la temperatura del PLA puro. La variación más significativa es de 2,5% que corresponde a PLA-PHB 5 phr ECO.

IV. Resultados y discusión

	VICAT	Desv. Estándar	HDT	Desv. Estándar
PLA/PHB	53	0,3	53	0,3
1 phr ECO	53	0,2	54	1,2
2,5 phr ECO	53	0,9	54	1,1
5 phr ECO	54	1,5	52	1,2
7,5 phr ECO	53	1,1	54	0,4
10 phr ECO	54	0,9	53	0,7

Tabla 12. Resultados de los ensayos de VICAT y HDT.

IV. Resultados y discusión

IV.4. FESEM

En la Figura 56, se pueden observar los resultados de distintos materiales, PLA-PHB como a.), 1 phr ECO como b.), 2,5 phr ECO como c.).

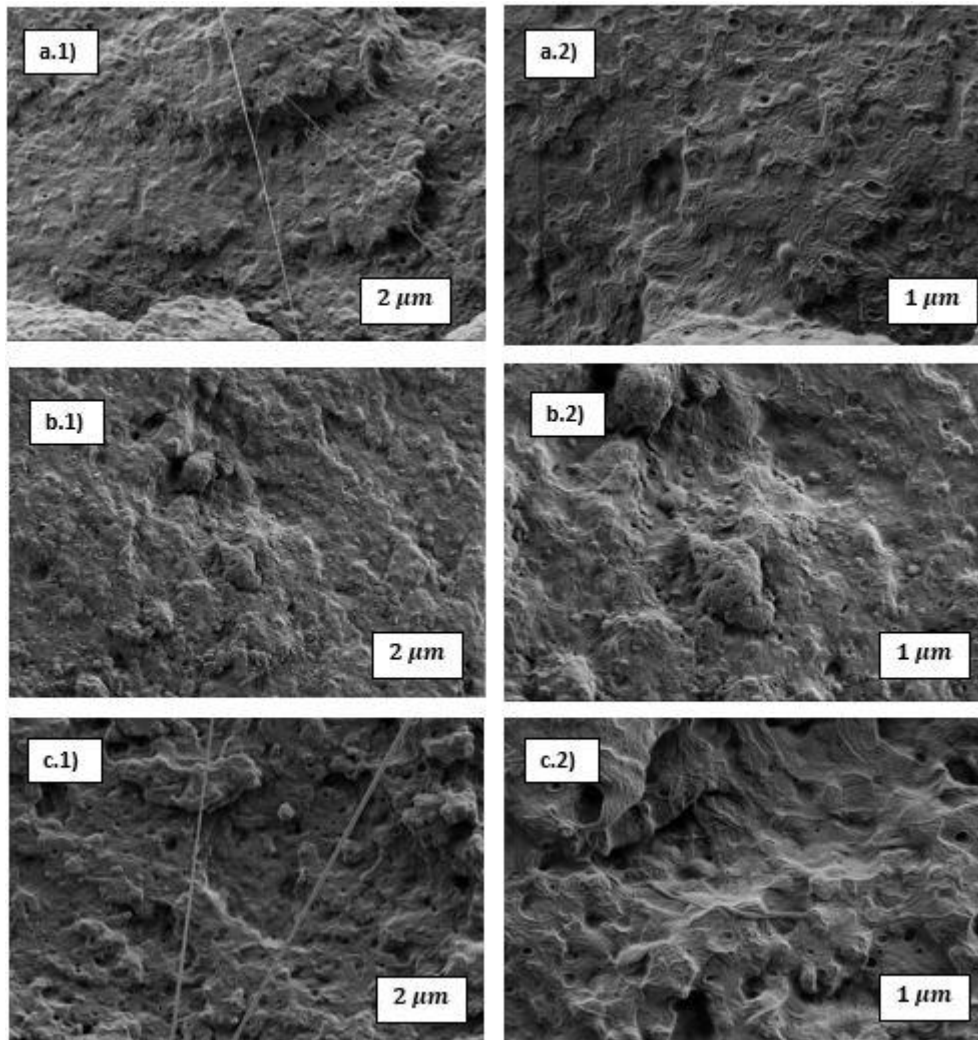


Figura 56. Resultados de FESEM de PLA-PHB, 1 ECO y 2,5 ECO.

IV. Resultados y discusión

En la **Figura 57**, se pueden observar los resultados de distintos materiales, 5 phr ECO como d.), 7,5 phr ECO como e.), 10 phr ECO como f.).

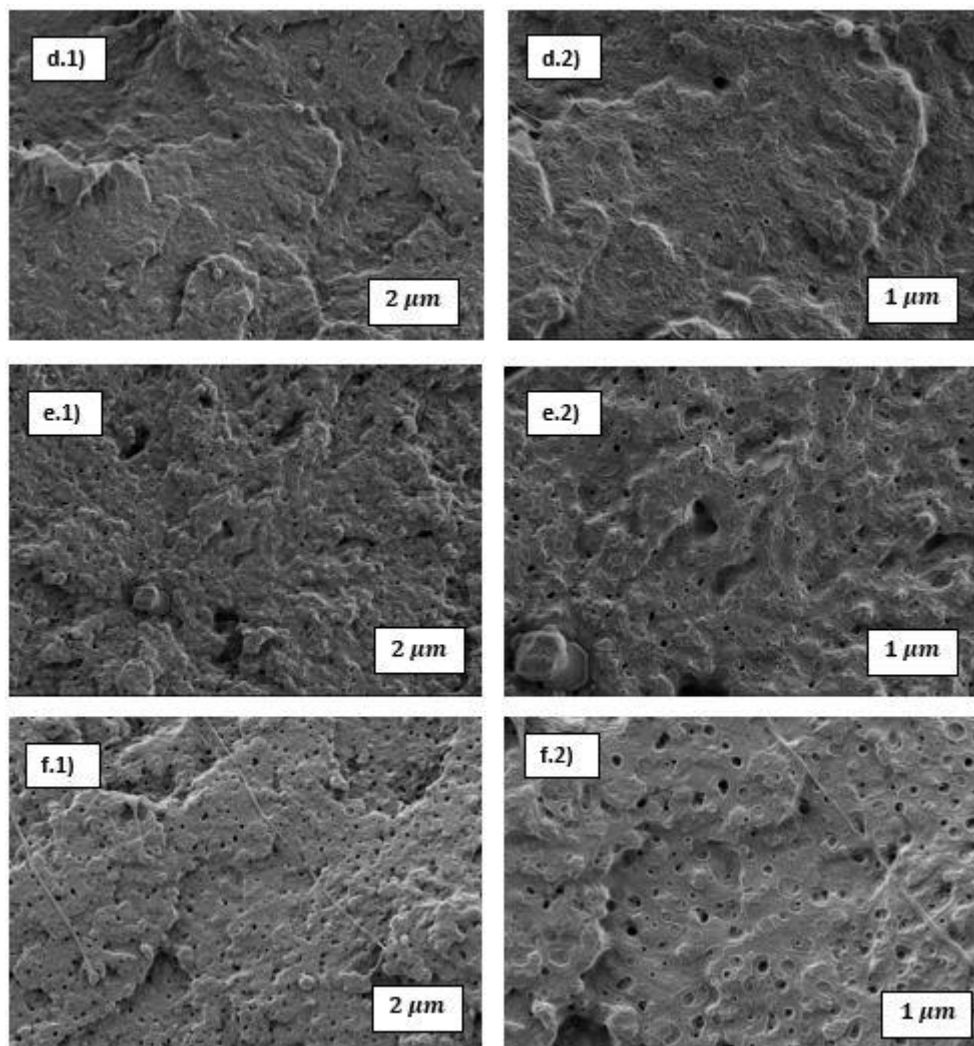


Figura 57. Resultados de FESEM de 5 ECO, 7,5 ECO y 10 ECO.

En esta técnica de caracterización se observa la superficie de rotura de probetas, en este caso se han utilizado probetas del ensayo de impacto.

Los resultados obtenidos muestran que una mayor cantidad de aceite provoca en la estructura una mayor cantidad de poros. Estos datos pueden ser útiles para conocer la estructura con la que estaría formado el sillín. Con las imágenes de SEM y los ensayos mecánicos se puede hacer una estimación de que material es más óptimo para el sillín.

IV. Resultados y discusión

IV.5. Estudio de degradación

La degradación de los materiales presentados es un punto importante, para evitar que al final de la vida útil del objeto se acumulen residuos no biodegradables y tóxicos. Para ello, se han preparado ocho muestras de cada tipo de material según los requisitos de la norma UNE-EN ISO 20200.

Las probetas han sido pesadas antes de empezar el ensayo, y después de extraerlas, limpiarlas con agua destilada y dejarlas secando en la estufa 24 horas.

A continuación, se presentan las tablas de la masa inicial del material del ensayo **Tabla 13** y la masa final del material residual recuperado, **Tabla 14**.

Material	Muestras							
	1	2	3	4	5	6	7	8
PLA/PHB	321	383,7	375,7	355,1	341,4	338,2	364,1	401,8
1 phr ECO	353,1	349,3	329,4	367,1	358,8	310,5	312,2	308
2,5 phr ECO	384,3	372,6	362,2	385,7	365,4	383,3	407,8	408,9
5 phr ECO	342,6	309,5	343	306,1	335,9	323,7	297,2	333
7,5 phr ECO	404,8	368,8	380	372,7	366,4	402,3	408,4	326,4
10 phr ECO	361,1	332,4	345,6	321,3	334,3	317,1	296	316,9

Tabla 13. Peso en gramos de las muestras, día 0.

IV. Resultados y discusión

		PLA/PH B	1 phr ECO	2,5 phr ECO	5 phr ECO	7,5 phr ECO	10 phr ECO
Muestra 1	Día 3	320,9	352,8	384,2	342,3	404,6	360,9
Muestra 2	Día 8	383,6	349,2	372,5	309,3	368,7	332,3
Muestra 3	Día 10	375,6	329	362,1	343	380	345
Muestra 4	Día 15	347,4	353,8	381	305,7	371,3	321,1
Muestra 5	Día 17	337,12	344,9	350,7	332,7	363,4	333
Muestra 6	Día 23	171,9	263,4	336,4	297,1	369,2	298,8
Muestra 7	Día 30	165,9	247,7	310,8	252,9	342,8	253,5
Muestra 8	Día 38	79	196,1	270,5	267	236,7	231,3

Tabla 14. Masa final del material residual, por días.

El grado de desintegración (D) se calcula en porcentaje, la ecuación se obtiene de la norma del ensayo UNE-EN ISO 20200.

$$D = \frac{m_i - m_r}{m_i}$$

- m_i , es la masa seca inicial del material de ensayo
- m_r , es la masa seca del material de ensayo residual recuperado del tamizado.

Los porcentajes obtenidos se presentan en la siguiente **Tabla 15**.

IV. Resultados y discusión

Grado de desintegración (D)	PLA/PHB	1ECO	2,5ECO	5ECO	7,5ECO	10ECO
Día 3	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0
Día 8	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
Día 10	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2
Día 15	2,2	3,6	1,2	0,1	0,4	0,1
Día 17	1,3	3,9	4,1	1,0	0,8	0,4
Día 23	49,2	15,2	12,2	8,2	8,2	5,8
Día 30	54,4	20,7	23,9	14,9	16,1	14,4
Día 38	80,3	36,3	33,8	19,8	27,5	27,0

Tabla 15. Porcentajes de grado de desintegración obtenidos en el ensayo

La utilización de ECO en la mezcla de PLA-PHB estabiliza la desintegración, de esta manera ralentiza la degradación. Se han adjuntado una gráfica de cada material donde se aprecia que las gráficas de material con porcentaje de ECO tienen una degradación más prolongada en el tiempo. Al contrario la mezcla de PLA-PHB (**Figura 58**) tiene una progresión más rápida, habiendo degradando más de un 80% (**Tabla 15**) tan solo en 38 días de compostaje. Esta propiedad es interesante, ya que si el taburete está expuesto a un ambiente de humedad y temperatura los procesos de degradación le afectarían menos a un material que contenga ECO en su formulación.

En la siguiente **Tabla 16**, se puede ver la degradación de las probetas desde el día 3 hasta el día 38 del ensayo.

IV. Resultados y discusión























































	PLA- PHB	PLA- PHB-1 phr ECO	PLA- PHB-2,5 phr ECO	PLA- PHB-5 phr ECO	PLA- PHB-7,5 phr ECO	PLA- PHB-10 phr ECO
Día 0						
Día 3						
Día 8						
Día 10						
Día 15						
Día 17						
Día 23						
Día 30						
Día 38						

Tabla 16. Degradación de las probetas durante el ensayo.

IV. Resultados y discusión

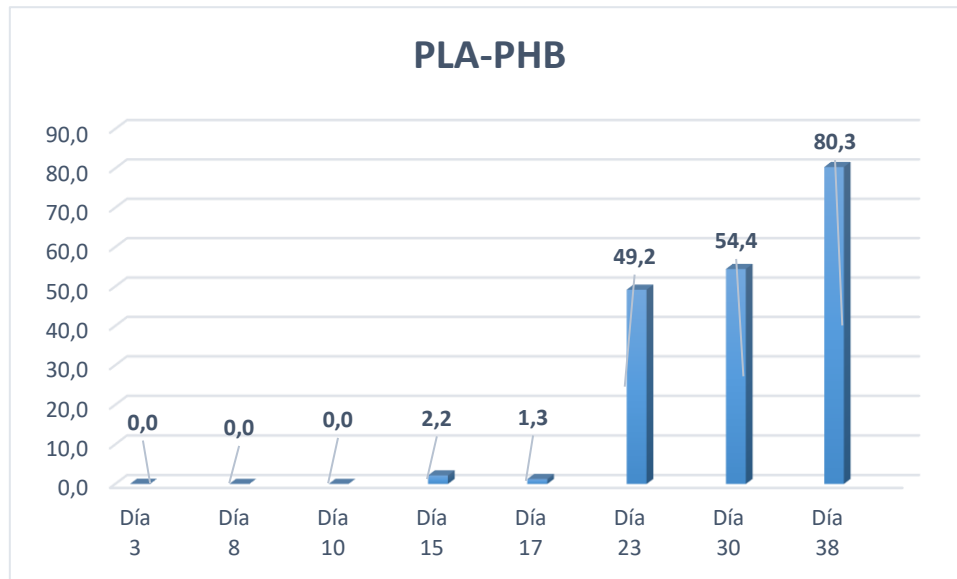


Figura 58 Gráfica con los resultados de degradación en porcentaje de PLA-PHB.

La mezcla de PLA-PHB, sufre una degradación inestable. Como se puede observar en la gráfica de la **Figura 58**, durante las 3 primeras semanas las probetas sufren una degradación que no supera el 2,5%. A partir de la 4 semana el porcentaje de degradación aumenta con una aceleración notable, habiendo una diferencia de más de un 45% de una semana a otra. La mezcla de PLA-PHB, sin la influencia de aceites como plastificantes, consigue el porcentaje más alto de un 80,3 %.

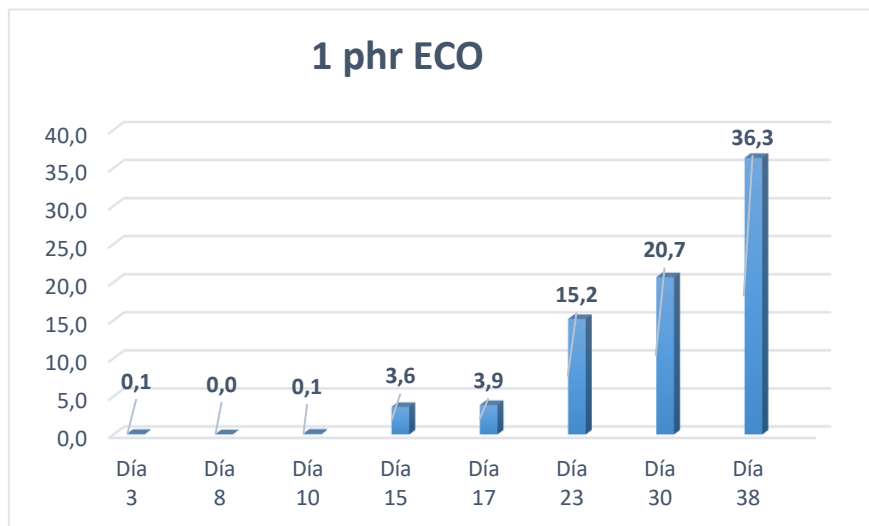


Figura 59. Gráfica con los resultados de degradación en porcentaje de 1 phr ECO.

IV. Resultados y discusión

La mezcla de PLA-PHB con un 1phr de ECO sufre una degradación más estable que la mezcla sin aceite. Como se puede observar en la gráfica de la **Figura 59**, durante las 3 primeras semanas las probetas sufren una degradación que no supera el 1%. Durante la semana 3 el porcentaje aumenta hasta casi 4%. A partir de la 4 semana el porcentaje de degradación aumenta con una aceleración constante y estable, si se compara con la mezcla sin aceites. El porcentaje más alto para la mezcla con 1 phr ECO es de 36,3%.

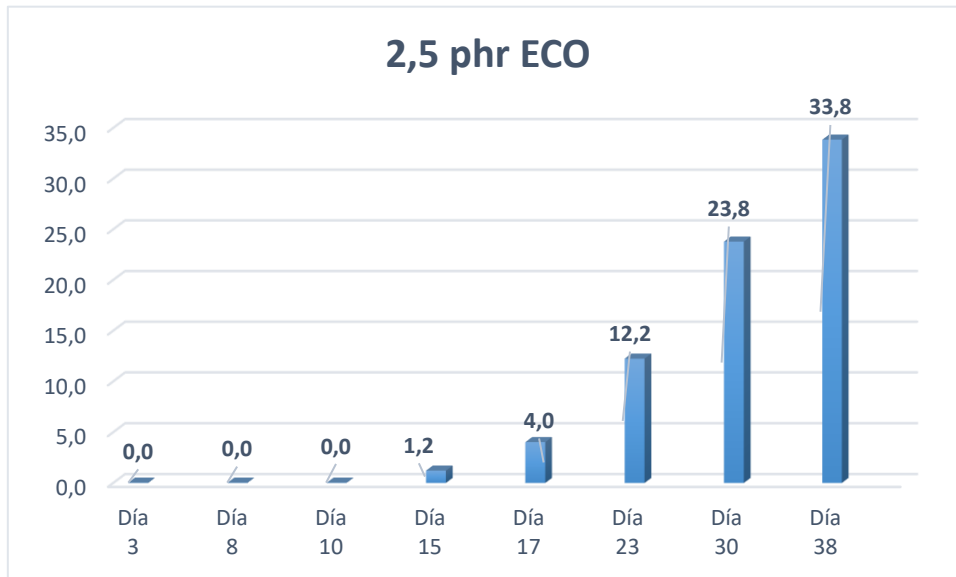


Figura 60. Gráfica con los resultados de degradación en porcentaje de 2,5 phr ECO.

La mezcla de PLA-PHB con un 2,5phr de ECO sufre una degradación más estable que la mezcla sin aceite. Como se puede observar en la gráfica de la **Figura 60**, durante las 2 primeras semanas las probetas sufren una degradación que no supera el 1%. Durante la 3 semana el porcentaje aumenta hasta 4%. A partir de la 4 semana el porcentaje de degradación aumenta con una aceleración constante y estable. El porcentaje más alto para la mezcla con 2,5 phr ECO es de 33,8%.

IV. Resultados y discusión

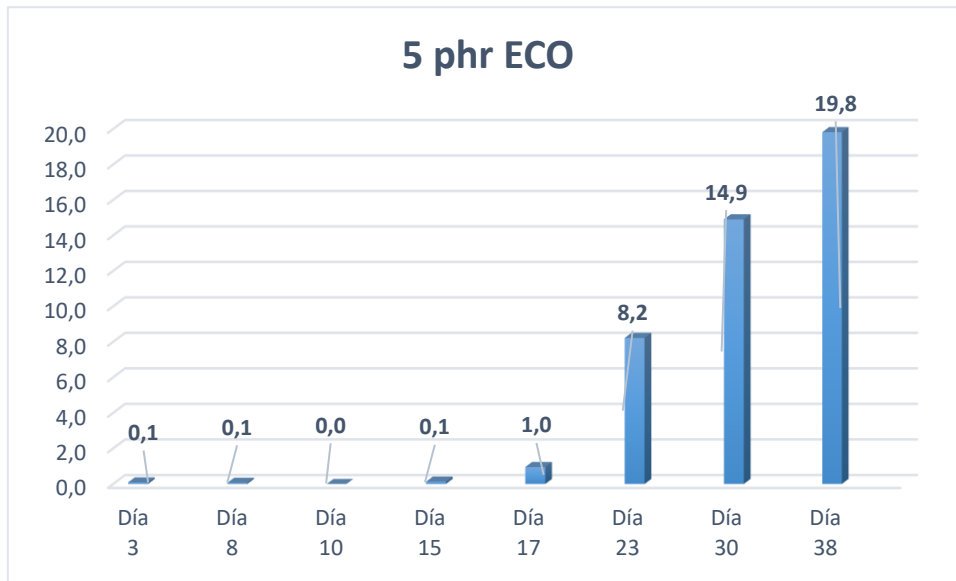


Figura 61. Gráfica con los resultados de degradación en porcentaje de 5 phr ECO.

La mezcla de PLA-PHB con un 5phr de ECO sufre una degradación estable, siendo el material que consigue los mejores resultados. Como se puede observar en la gráfica de la **Figura 61**, durante las 3 primeras semanas las probetas sufren una degradación que no supera el 1%. Durante la 4 semana el porcentaje aumenta hasta 8,2 %, habiendo una diferencia de 8,2% entre la 3 y 4 semana. Los resultados más altos de la mezcla con 5 phr son de 19,9%, aunque es la mezcla que consigue el porcentaje menos elevado el día 38, en general tiene la mejor aceleración de degradación.

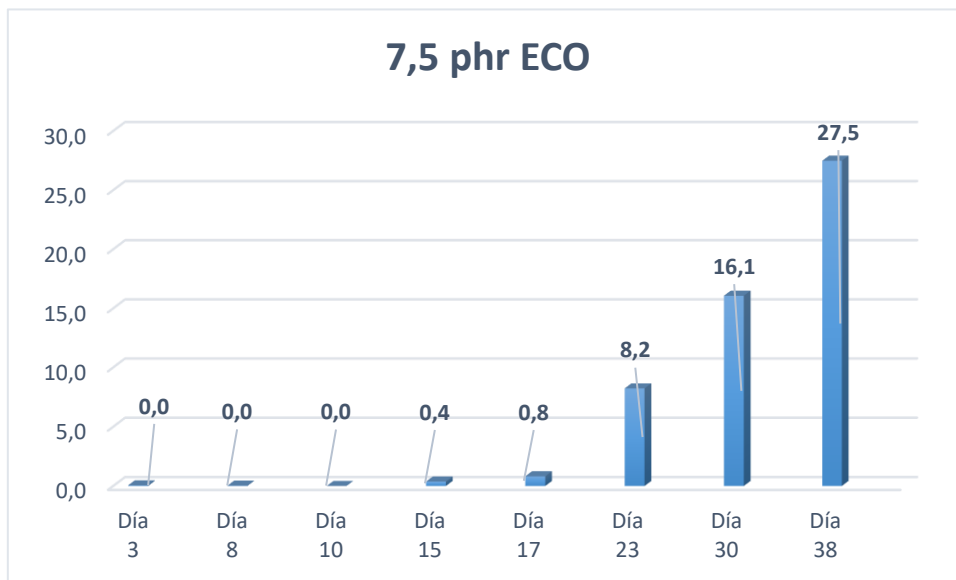


Figura 62. Gráfica con los resultados de degradación en porcentaje de 7,5 phr ECO.

IV. Resultados y discusión

La mezcla de PLA-PHB con un 7,5phr de ECO sufre una degradación más estable que la mezcla sin aceite. Como se puede observar en la gráfica de la **Figura 62**, durante las 3 primeras semanas las probetas sufren una degradación que no supera el 1%. A partir de la 4 semana el porcentaje de degradación aumenta con una aceleración constante y estable, en este caso de un 8% por semana aproximadamente. El porcentaje más alto para la mezcla con 7,5 phr ECO es de 27,5%.

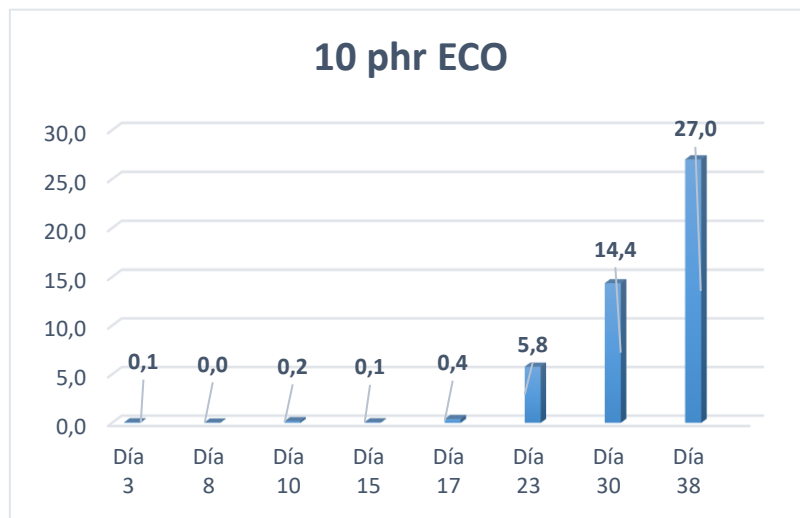


Figura 63. Gráfica con los resultados de degradación en porcentaje de 10 phr ECO.

La mezcla de PLA-PHB con un 10phr de ECO sufre una degradación más estable que la mezcla sin aceite. Como se puede observar en la gráfica de la **Figura 63**, durante las 3 primeras semanas las probetas sufren una degradación que no supera el 1%. A partir de la 4 semana el porcentaje de degradación aumenta con una aceleración constante y menos estable, ya que sufre grandes saltos las últimas semanas. El porcentaje más alto para la mezcla con 10 phr ECO es de 27%.

En los materiales con contenidos en phr de ECO, se puede apreciar que a mayor porcentaje de ECO menor grado de degradación y una aceleración más estable. Cabe añadir que con 5 phr ECO, se consigue una mayor estabilidad en el grado de degradación, además de ser el material con menor grado de desintegración. Además, con los porcentajes de 7,5 y 10 phr ECO, se aprecia que a partir de un tanto por ciento de aceite en la mezcla, tardan más tiempo en degradar y lo hacen de una manera menos estable. Por ello una alta saturación de aceite en la mezcla puede ser desfavorable.

IV. Resultados y discusión

IV. 6. Diseño y simulación.

A partir del diseño realizado con el programa SolidWorks (Plano de la pieza en el anexo), la pieza se importará al programa de simulación de inyección Moldflow **Figura 64**.

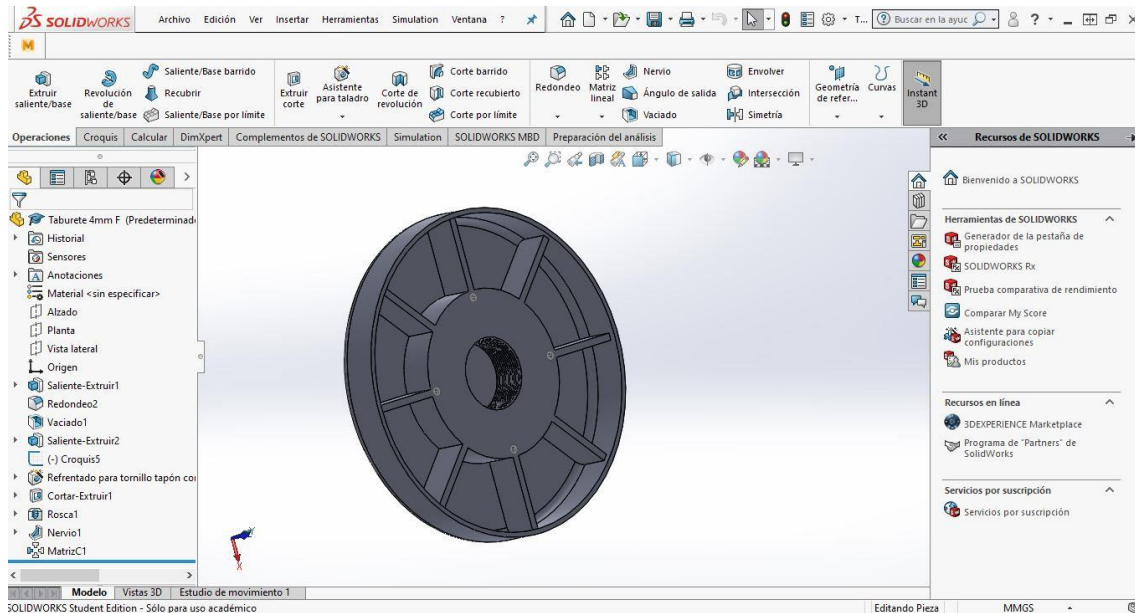


Figura 64. Imagen de la pieza en el programa SolidWorks, diseño1.

Para poder cargar la pieza de SolidWorks en el programa Moldflow, la pieza se guarda en formato STL. Este formato guarda la pieza como una superficie formada por triángulos cosidos entre sí, y no un sólido.

Después de cargar la pieza en el programa Moldflow, el primer paso es seleccionar el material con el que se va a realizar la pieza. Dentro del programa, en la pestaña de asistente para el análisis se encuentra el buscador de materiales según fabricante, nombre comercial, nombre químico, familia de material, etc. En este caso el material utilizado es una matriz de PLA, por lo que se elige dicho material, **Figura 65**

IV. Resultados y discusión

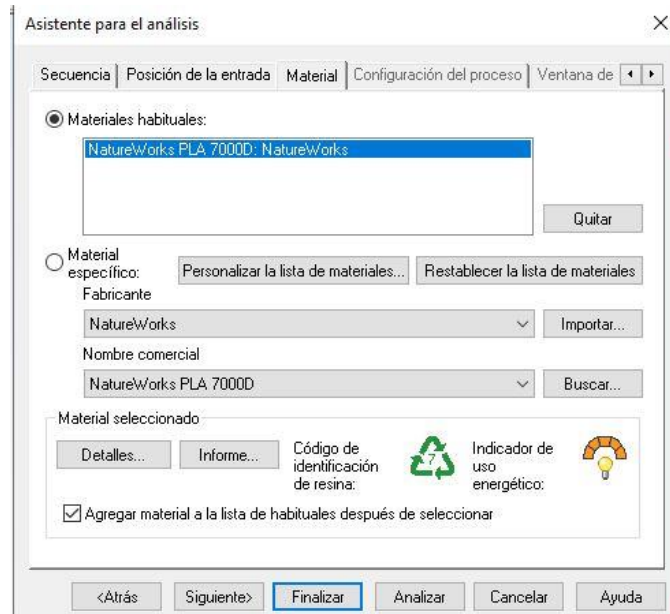


Figura 65. Pestaña de selección de material del programa Moldflow.

Antes de continuar con la simulación, hay que comprobar los parámetros del material, **Figura 66**, para comprobar que el material que existe en la base de datos del programa coincide con el material utilizado. En este caso el material elegido es del mismo fabricante que el utilizado, por lo que no hay diferencias que haya que tener en cuenta.

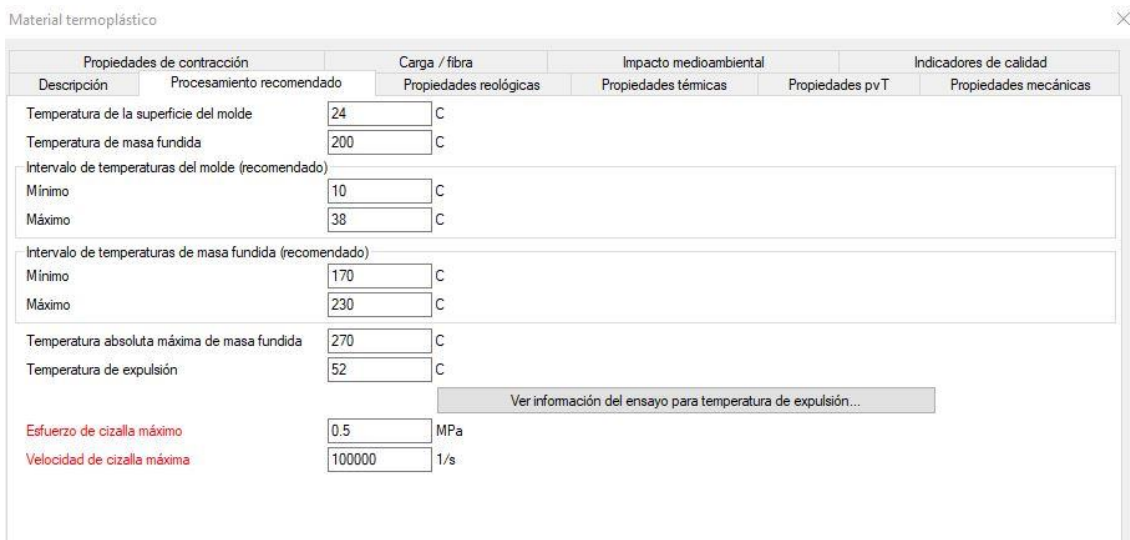


Figura 66. Parámetros del material.

El siguiente paso es comprobar la configuración del proceso, los parámetros que hay que comprobar son la temperatura del molde (°C), la temperatura de masa fundida (°C), la presión máxima de inyección de la maquina (MPa) y el tiempo de inyección (s). Los dos

IV. Resultados y discusión

primeros parámetros vienen dados por defecto por el fabricante del material, por lo que ambos se dejarán como están.

En el caso del parámetro de la presión, se trata de la presión que habrá dentro del molde. Este parámetro dependerá de la máquina de inyección y del husillo que esta disponga, datos que proporciona el fabricante de la máquina.

El parámetro de tiempo de inyección se selecciona la pestaña de automático, para que el programa realice el cálculo, con el resultado más óptimo para la pieza.

Asistente para el análisis

Secuencia | Posición de la entrada | Material | Configuración del proceso | Ventana de

Propiedades del material

Temperatura del molde [10.00:38.00] C 24.00 Por defecto

Temperatura de masa fundida [170.00:230.00] C 200.00 Por defecto

Límite máximo de la presión de inyección

Presión máxima de inyección de la máquina [10.00:500.00] MPa 180.00

Conmutación automática de velocidad/presión

Conmutación de velocidad/presión por volumen % 99

Tiempo de inyección de la máquina

Tiempo de inyección automático

Tiempo (seg.): 0.0

Tiempo de máquina con molde abierto

Tiempo (seg.): 5.00

<Atrás | Siguiente> | Finalizar | Analizar | Cancelar | Ayuda

Figura 67. Pestaña de configuración de proceso del programa Moldflow.

A continuación en la pestaña de asistente para el análisis, se selecciona la secuencia de posición de entrada **Figura 68**. En este análisis el programa localizará cuál es el lugar óptimo en la geometría de la pieza para colocar el punto de entrada del material y garantizar el llenado. Para ello utiliza un algoritmo y divide la pieza en distintas zonas.

IV. Resultados y discusión



Figura 68. Análisis existentes en el programa.

El resultado de la secuencia de análisis es la pieza separada por distintos colores, dependiendo de la calidad del lugar para colocar el punto de inyección será de un color o de otro. En este caso el color que indica un lugar más óptimo es el azul oscuro y el que indica las zonas más desfavorables el color rojo, **Figura 69**. El programa da la opción de colocar la entrada en el punto más óptimo según coordenadas, este punto queda marcado con un cono de color amarillo, que se puede observar a partir de la **Figura 70**.

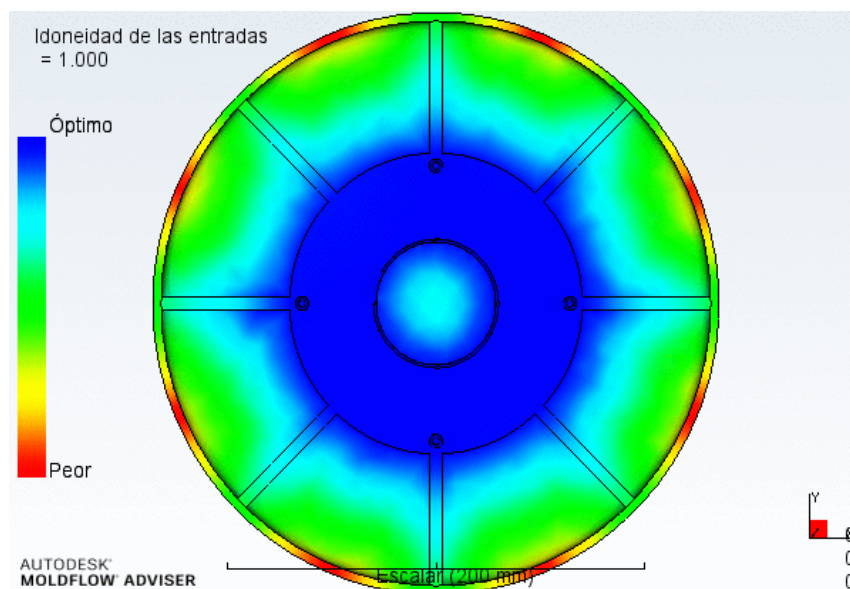


Figura 69 Diagrama de posición óptima de la entrada, diseño 1.

IV. Resultados y discusión

Tiempo de llenado

Esta secuencia muestra la posición del frente de flujo mientras la cavidad se llena. El flujo de plástico que llena la pieza se representa con varios colores, **Figura 70**. Las regiones con el mismo color se llenan al mismo tiempo. Al inicio de la inyección el resultado es de color azul oscuro, el flujo de material avanza hasta las últimas áreas en llenarse que son de color rojo. Todas las rutas de flujo terminan simultáneamente y alcanzan los bordes del molde al mismo tiempo. El tiempo de llenado es 9,31 (s).

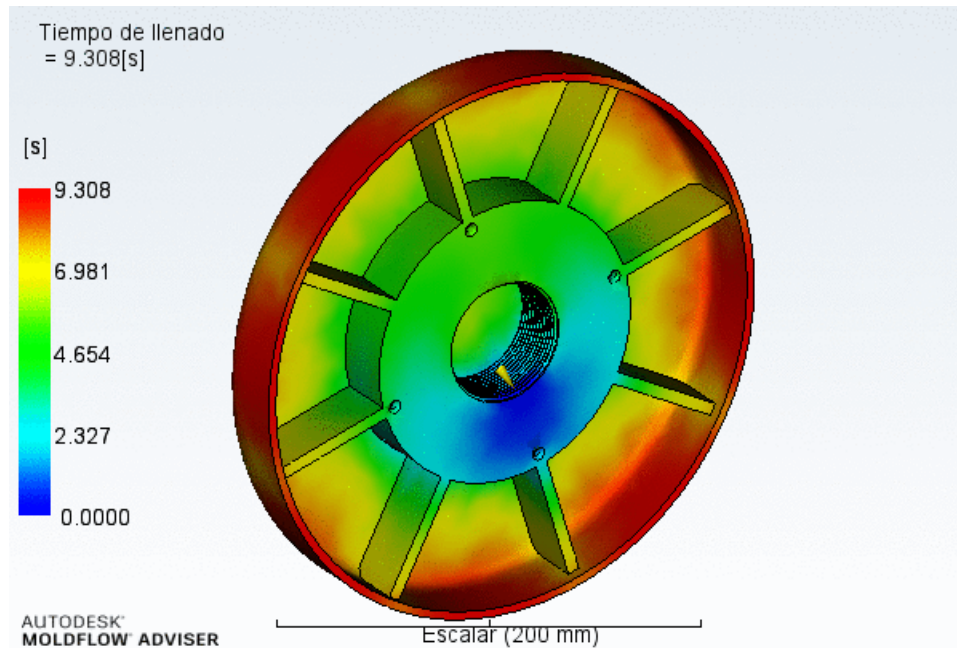


Figura 70. Diagrama del tiempo de llenado, diseño 1.

Flujo de plástico

En esta secuencia se puede comprobar como el plástico avanza por la geometría del molde, hasta llenarlo por completo. En el caso de que quedara una sección de la pieza sin llenarse, en el diagrama saldría transparente, **Figura 71**.

IV. Resultados y discusión

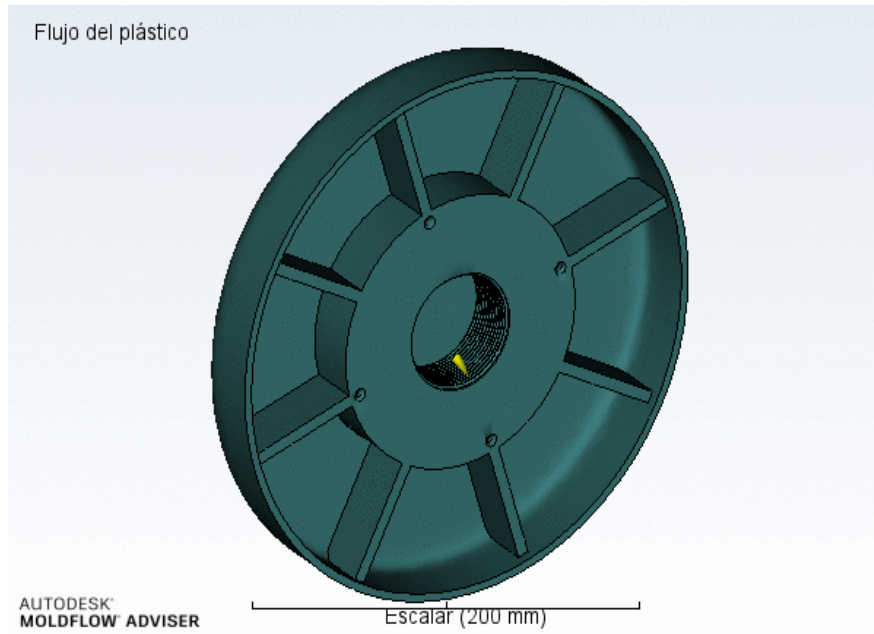


Figura 71. Diagrama del final del avance del plástico, diseño 1.

Confianza de llenado

Esta secuencia muestra la probabilidad de llenar con plástico una región dentro de la cavidad en condiciones de moldeo por inyección convencional. Los resultados se dividen en tres colores, el color verde significa que la pieza se puede llenar fácilmente y que la calidad de la pieza será aceptable, **Figura 72**. El color amarillo significa que la pieza puede ser difícil de moldear y el color rojo que será muy difícil. Ambos resultados repercuten en una disminución de la calidad de la pieza.

IV. Resultados y discusión

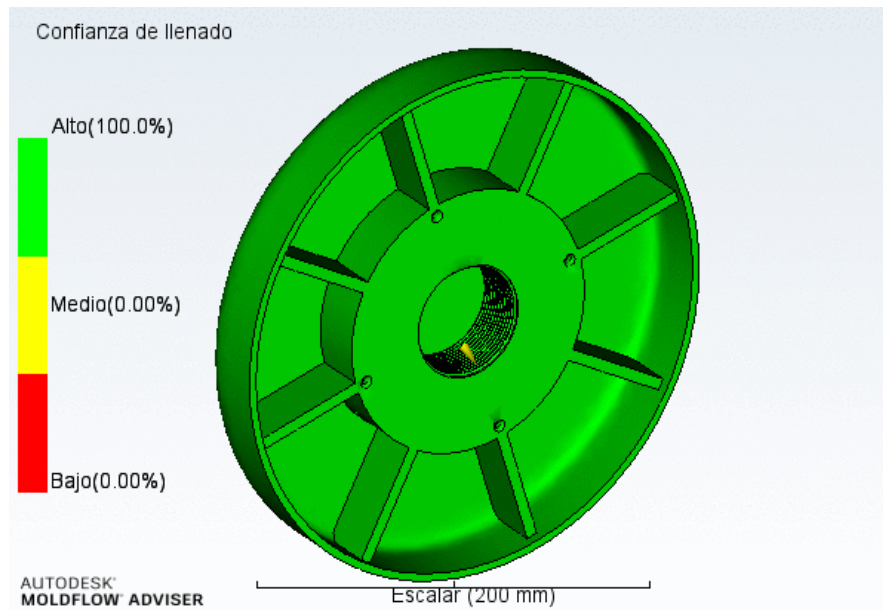


Figura 72. Diagrama de la confianza de llenado, diseño 1.

Predicción de la calidad

Esta secuencia se utiliza para calcular la calidad de las propiedades mecánicas y apariencia de la pieza. Los colores muestran lo siguiente, verde tendrá alta calidad, amarillo puede tener problemas de calidad y rojo tendrá problemas de calidad. En este caso hay una parte de color amarillo que representa un 19%, esto puede ser debido a la gran cantidad de material, en comparación con el resto de la pieza. Al ser una zona donde se acumula gran cantidad de material se pueden dar problemas de rechupes, y más en el caso del PLA que es un poliéster, por ello, las contracciones debidas al enfriamiento y al porcentaje de cristalinidad pueden ser importantes. El resto de la pieza tiene una confiabilidad de un 80,1%, incluyendo la parte de los nervios que sin duda es la más importante, excepto un 0,85% que tiene una baja calidad, **Figura 73**. Esta parte corresponde con la parte rugosa con forma de rosca, lo que complica la calidad de esta zona. Una solución puede ser inyectar la pieza sin el acabado para la rosca y los tornillos, y realizarlos con una operación de acabado.

IV. Resultados y discusión

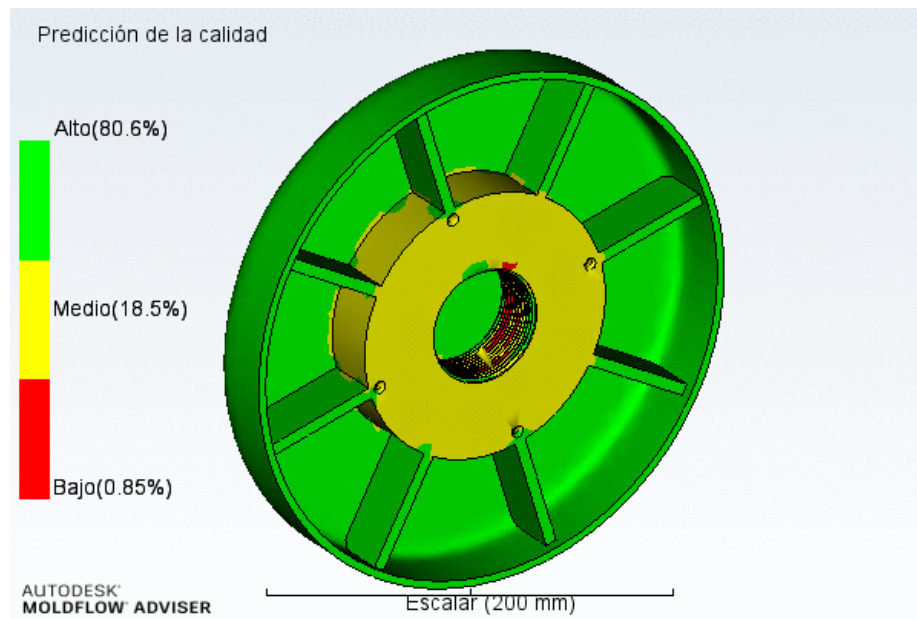


Figura 73. Diagrama de predicción de calidad, diseño 1.

Presión de inyección

Esta secuencia muestra el valor de la máxima presión de inyección durante la fase de llenado. La máxima presión es de 23 MPa, y se encuentra cerca de punto de entrada, **Figura 74** . Al principio del proceso de presión es cero, aunque aumenta cuando el frente de masa fundida llega a la ubicación. La presión que aumenta a medida que pasa la masa fundida a causa de la longitud de flujo creciente. El polímero se mueve en el sentido del gradiente de presión negativo, desde la presión más alta hacia la más baja, por lo tanto, la máxima presión se produce en los puntos de inyección. En este caso la presión va de más a menos, y de forma constante con una correcta presión de inyección.

IV. Resultados y discusión

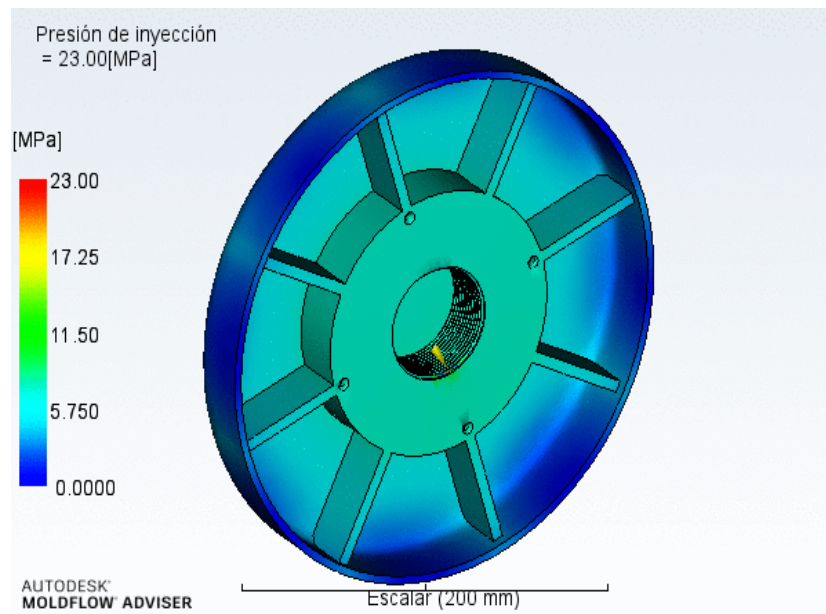


Figura 74. Diagrama de presión de inyección, diseño 1.

Pérdida de presión

Esta secuencia muestra la pérdida de presión. El diagrama representa la pérdida de presión desde el punto de inyección hasta el momento que está lleno, es decir, la presión requerida para forzar el flujo de material hasta ese punto. Los datos que analiza esta secuencia son los mismos que los de presión de inyección, **Figura 75**.

IV. Resultados y discusión

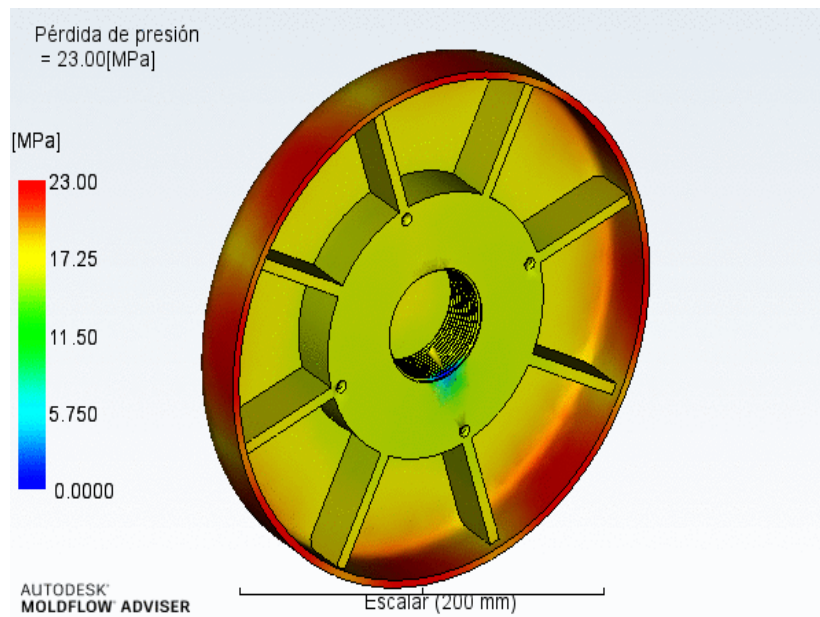


Figura 75. Diagrama de pérdida de presión., diseño 1.

Temperatura en el frente de flujo

Esta secuencia representa la temperatura del material en cada punto a medida que se va llenando. El resultado muestra los cambios de temperatura del frente de flujo durante el llenado. La diferencia de temperatura de una zona a otra no debe bajar más de 2 °C o 5 °C durante la fase de llenado. En las áreas que la temperatura del frente de flujo aumenta varios grados, puede producirse una degradación del material y pueden aparecer defectos superficiales.

En este caso hay una gran variedad de temperaturas, aunque la temperatura entre áreas es un valor por debajo de 2 °C a 5°C, **Figura 76**. Las variaciones de temperatura entre zonas son de 1,3 °C por lo que no debería de causar ningún problema.

IV. Resultados y discusión

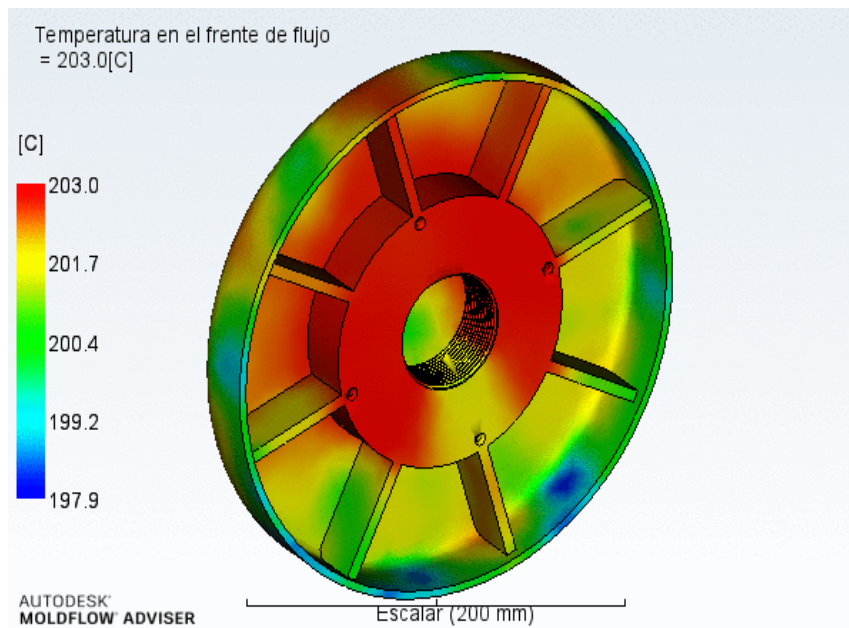


Figura 76. Diagrama de temperatura en el frente de flujo, diseño 1.

Temperatura media

Esta secuencia muestra la temperatura media de la masa a lo largo de la pieza. La temperatura del polímero cambia durante el tiempo y la ubicación. Las altas temperaturas se centran cerca del punto de inyección con una temperatura de 205,4°C, y para el resto de la pieza la temperatura es constante entre 200-193°C, plasmado en el diagrama de color naranja y amarillo, **Figura 77**.

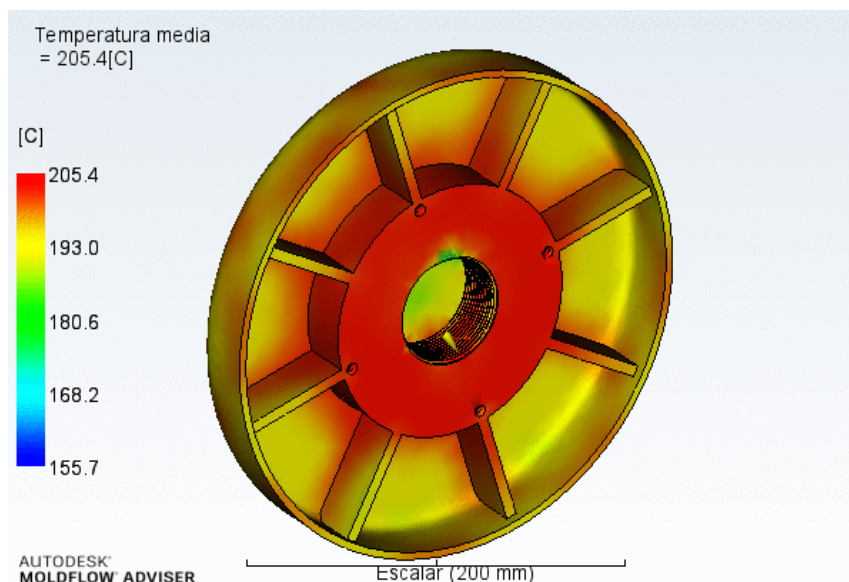


Figura 77. Diagrama de temperatura media, diseño 1.

IV. Resultados y discusión

Tiempo para alcanzar la temperatura de expulsión

Esta secuencia muestra el tiempo requerido para alcanzar la temperatura de expulsión, que se mide desde el inicio. Las partes que tardan más en alcanzar la temperatura de expulsión, son las de mayor grosor y mayor cantidad de material. En las partes de color rojo el tiempo alcanza 609,3 segundos, siendo el máximo. En el resto de la pieza, de color azul oscuro, el tiempo llega a 37,24 segundos, **Figura 78**.

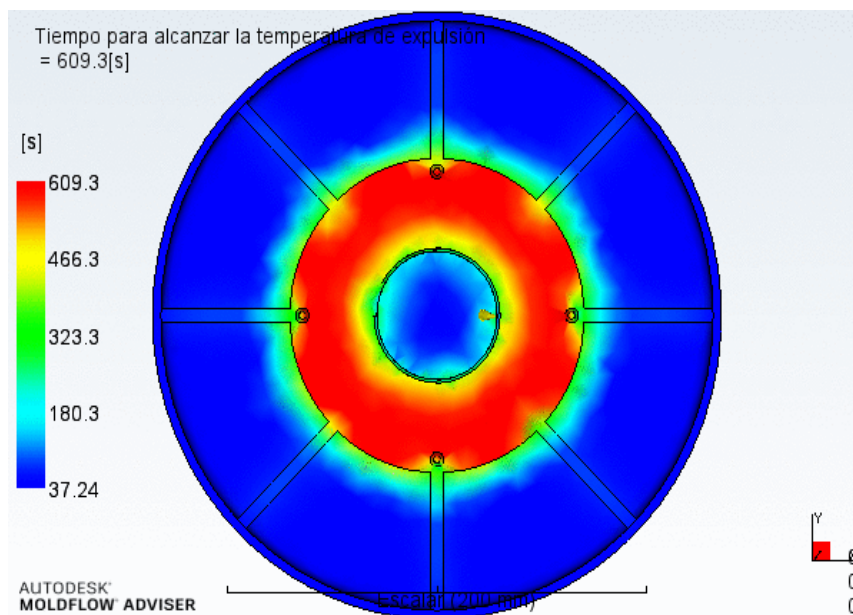


Figura 78. Diagrama de tiempo para alcanzar la temperatura de expulsión, diseño 1.

Atrapamientos de aire

Este tipo de secuencia muestra los atrapamientos de aire que se producen cuando la masa fundida atrapa y comprime una burbuja de aire o gas entre dos o más frentes de flujo convergentes, o entre el frente de flujo y la pared de la cavidad. Para los atrapamientos de aire la secuencia muestra un área con color sólido donde es posible que se produzca un atrapamiento. En este caso la pieza es totalmente transparente, y sin ningún color en la geometría, por lo que no habría atrapamientos de aire, **Figura 79**.

IV. Resultados y discusión

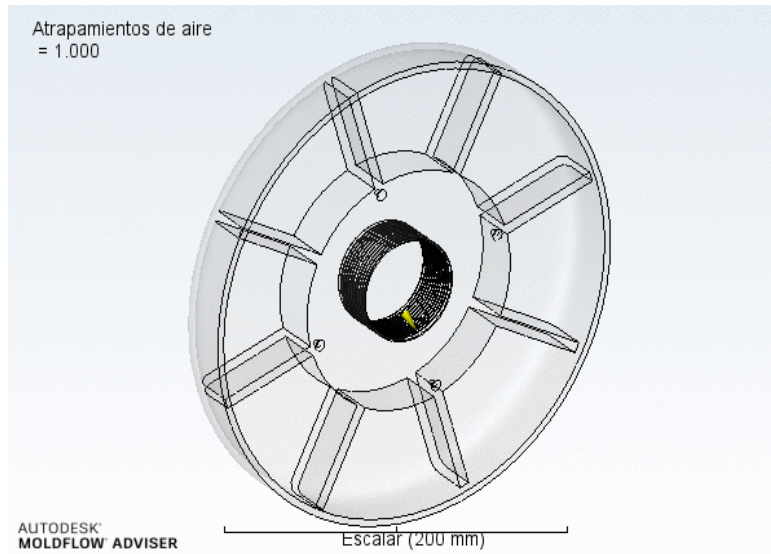


Figura 79. Diagrama de atrapamientos de aire, diseño 1.

Línea de soldadura

Este tipo de secuencia muestra el ángulo de convergencia cuando se encuentran dos frentes de flujo. La presencia de líneas de soldadura puede causar fragilidad estructural o un defecto superficial. En este caso se encuentran líneas de soldadura en la zona rugosa para roscar la parte metálica, por lo que se entiende que esta zona podría sufrir defectos superficiales, **Figura 80**.

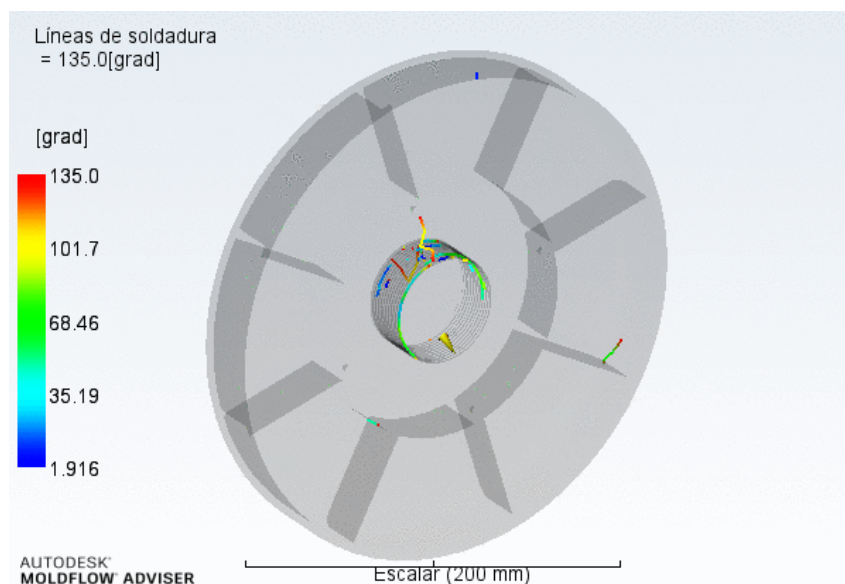


Figura 80. Diagrama de líneas de soldadura, diseño 1.

IV. Resultados y discusión

Rechupes

Esta secuencia muestra las probabilidades de los rechupes en mm, los rechupes pueden aparecer en moldeados con secciones más gruesas o en ubicaciones con nervios opuestos, etc. En este caso el análisis muestra toda la pieza del mismo color, azul oscuro lo que representa que no hay rechupes, **Figura 81**. Según los datos obtenidos por la secuencia habrá menos de 1% de rechupes, con una profundidad del rechupe de 0,96 mm y con una profundidad media de 0,15 mm.

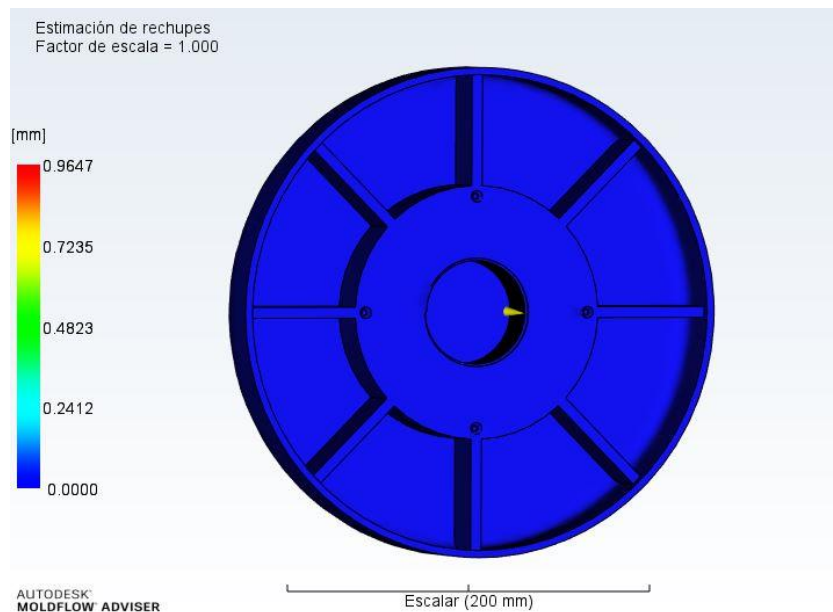


Figura 81. Diagrama de rechupes, diseño 1

Varianza de temperatura

Esta secuencia muestra áreas en las que la geometría y el sistema de refrigeración de la pieza harán que la temperatura superficial sea distinta de la temperatura media de la pieza. El color rojo indica zonas más calientes que la media y el color azul zonas que están más frías que la media. En este caso las zonas cercanas al punto de inyección son de color verde, con alguna parte que de color amarillo, debido a la proximidad del punto de inyección. En los extremos de la pieza se encuentran de color azul oscuro y la zona de los nervios de azul claro, debido a la lejanía del punto de inyección sufre una variación descendente de temperatura. La zona que más hay que tener en cuenta es la del punto de inyección, **Figura 82**.

IV. Resultados y discusión

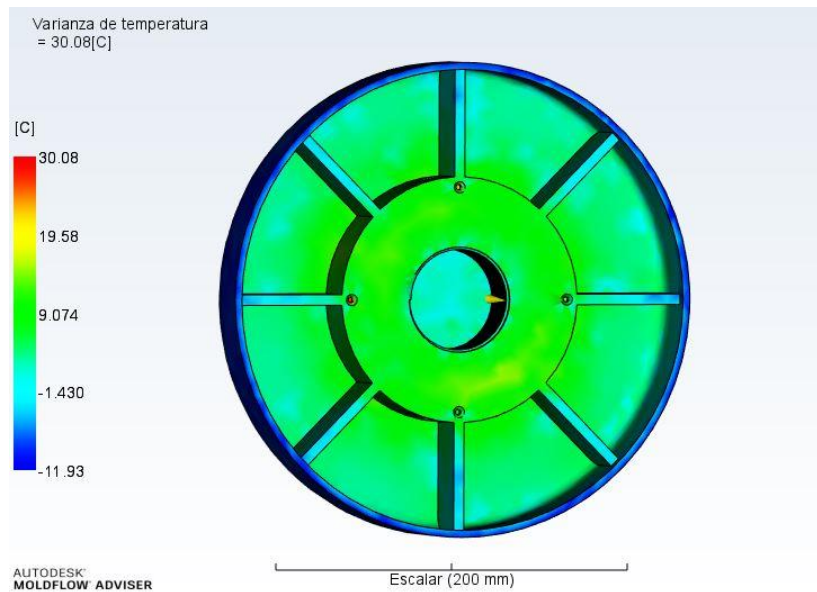


Figura 82. Diagrama de la varianza de temperatura, diseño 1.

Varianza de tiempo de refrigeración

Esta secuencia muestra la diferencia entre el tiempo que el polímero tarda en solidificarse en cualquier región de la pieza y el tiempo medio de solidificación de toda la pieza. El tiempo se calcula con una media en función de la geometría de la pieza y el sistema de refrigeración. Las zonas de color rojo 810,2 (s), tardan más en solidificarse que el tiempo medio, y en contra posición las aéreas de color azul oscuro -124,4 (s) tardan menos que la media de tiempo. Esto es debido a la cantidad de material que se inyecta en cada zona, en zonas de poca cantidad el tiempo está por debajo de la media, en zonas de mucha cantidad está por arriba de la media, **Figura 83**.

IV. Resultados y discusión

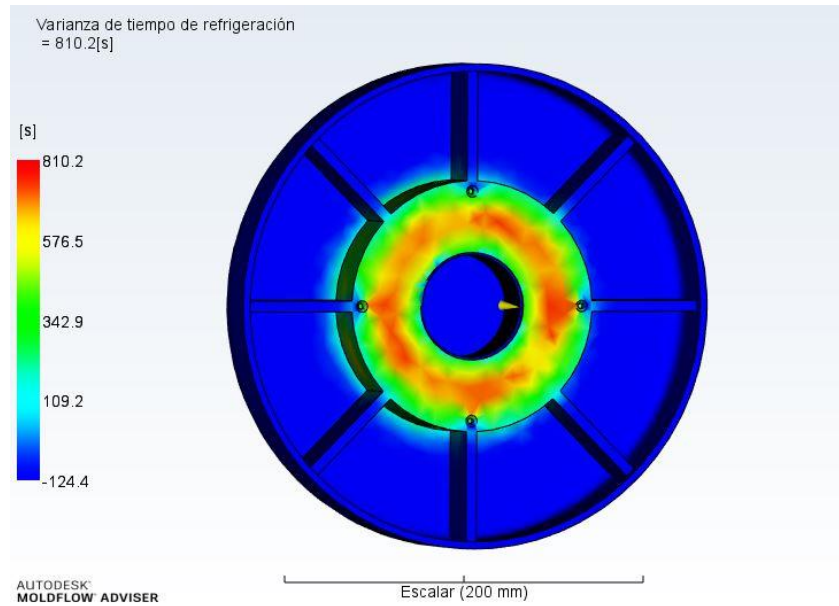


Figura 83. Diagrama de la varianza de tiempo de refrigeración, diseño 1.

Calidad de la refrigeración

Esta secuencia muestra donde tiende a acumularse el calor en una pieza a causa de su forma y espesor. Para el análisis, el programa realiza una secuencia en la que la pieza se encuentra en el centro de un bloque de metal teórico, sin circuitos de refrigeración y se mantiene allí durante un periodo de tiempo fijo. El resultado muestra la manera en que el calor saldrá de la pieza caliente de forma natural y fluirá hacia las extremidades del bloque. Debido a la geometría y espesor de la pieza el calor no refrigera de forma natural, por ello será necesario un sistema de refrigeración, **Figura 84.**

IV. Resultados y discusión

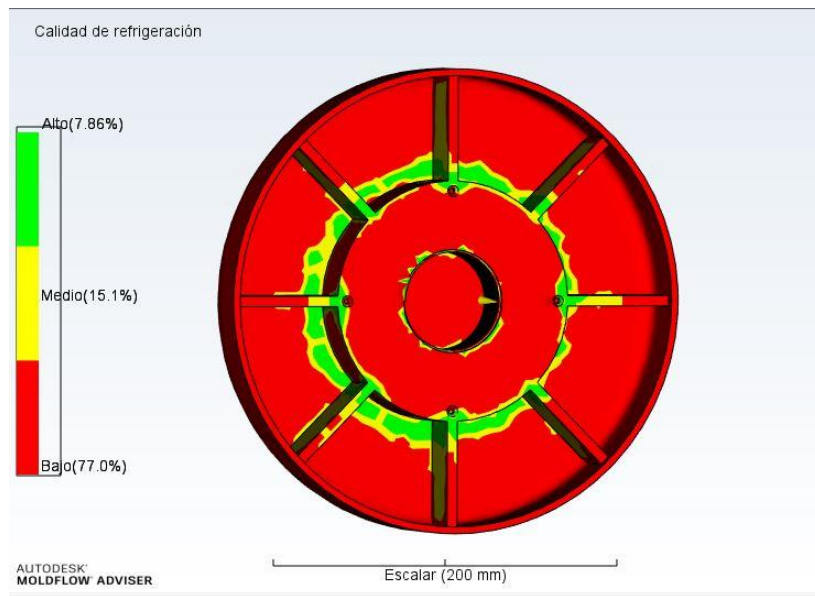


Figura 84. Diagrama de calidad de la refrigeración, diseño 1.

Compactación

Esta secuencia muestra la concentración volumétrica para cada área, expresada como un porcentaje del volumen moldeado original. Es la disminución de volumen local desde el final de la fase de refrigeración hasta el momento en que la pieza se ha enfriado a temperatura ambiente. En este caso, en la pieza no hay grandes concentraciones que puedan provocar vacíos internos o rechupes. Los valores de contracción deben ser inferiores por toda la pieza, esto es importante para una correcta compactación del material, garantiza integridad estructural y visual para la pieza, **Figura 85**.

IV. Resultados y discusión

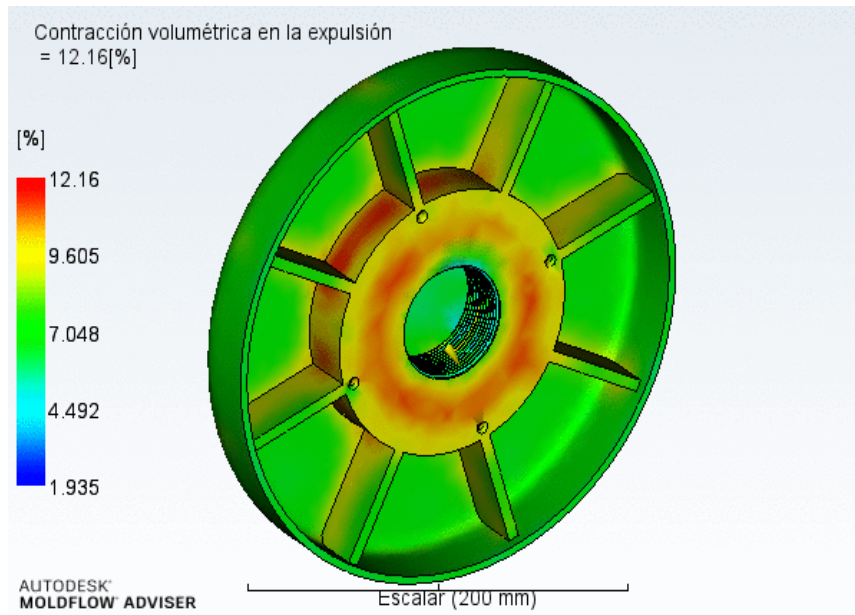


Figura 85. Diagrama de contracción volumétrica en la expulsión, diseño 1.

Deflexión todos los efectos

Esta secuencia muestra la deflexión de todos los efectos, dentro de este término se encuentra la deflexión por refrigeración diferencial, la deflexión de contracción diferencial y los efectos de orientación.

La deflexión de refrigeración diferencial alcanza su máximo en 0,0011 mm en la superficie de contacto de los nervios y el asiento, **Figura 86**.

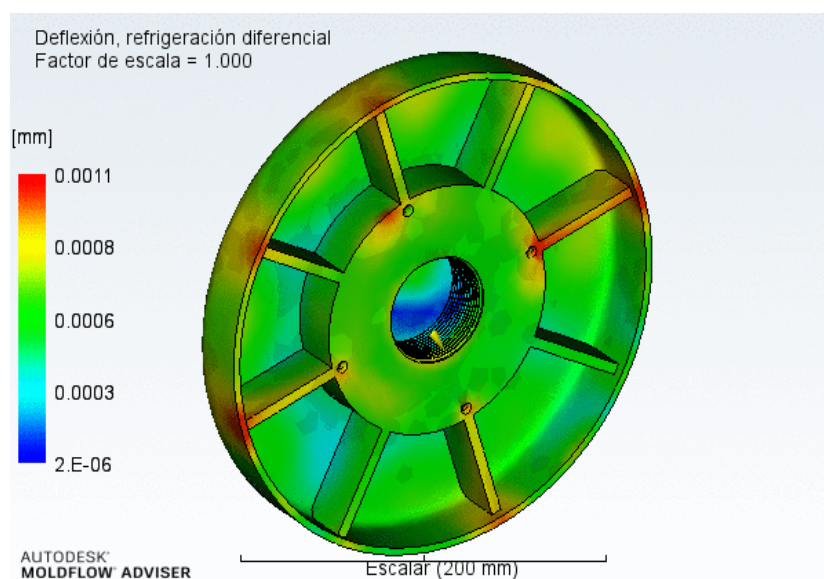


Figura 86. Diagrama de deflexión de refrigeración diferencial, diseño 1.

IV. Resultados y discusión

La deflexión de contracción diferencial alcanza su máximo en 0,9353 mm en la superficie de contacto de los nervios y el asiento, **Figura 87**.

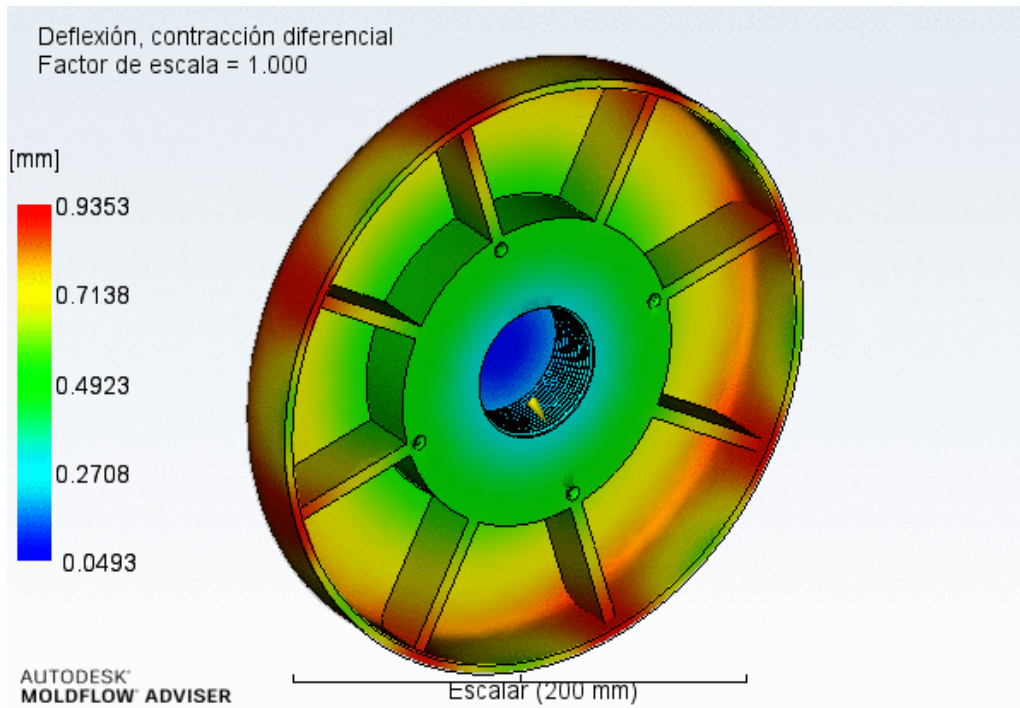


Figura 87. Diagrama de deflexión contracción diferencial, diseño 1.

La deflexión de efectos de orientación en toda la pieza es de 0 mm, **Figura 88**.

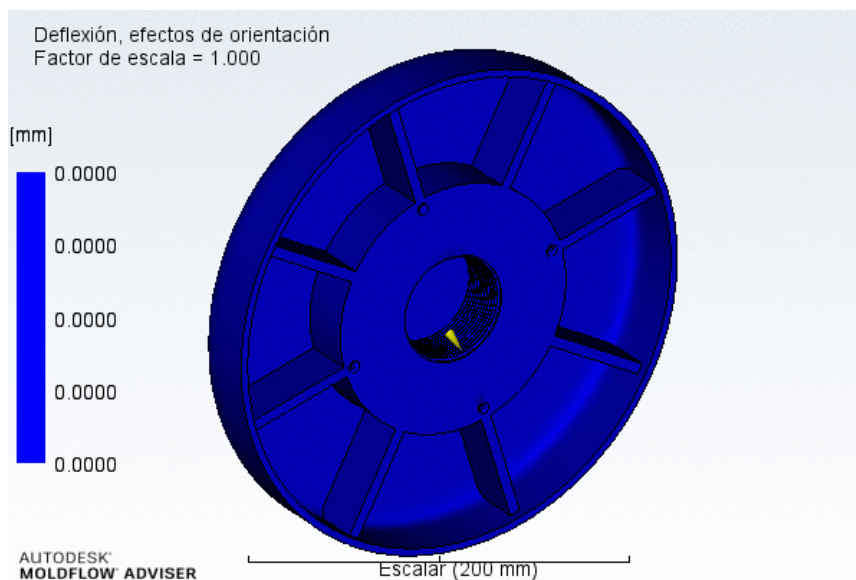


Figura 88. Diagrama de efectos de orientación, diseño 1.

IV. Resultados y discusión

Indicador de deformación todos los efectos

Esta secuencia muestra el indicador de deformación de todos los efectos, dentro de este término se encuentra el indicador de deformación por refrigeración diferencial, el indicador de deformación contracción diferencial y el indicador de deformación los efectos de orientación. En este caso todos los efectos tienen el mismo indicador de deformación con un porcentaje bajo 100% de la pieza, llegando a su máximo 3,64 mm, **Figura 89.**

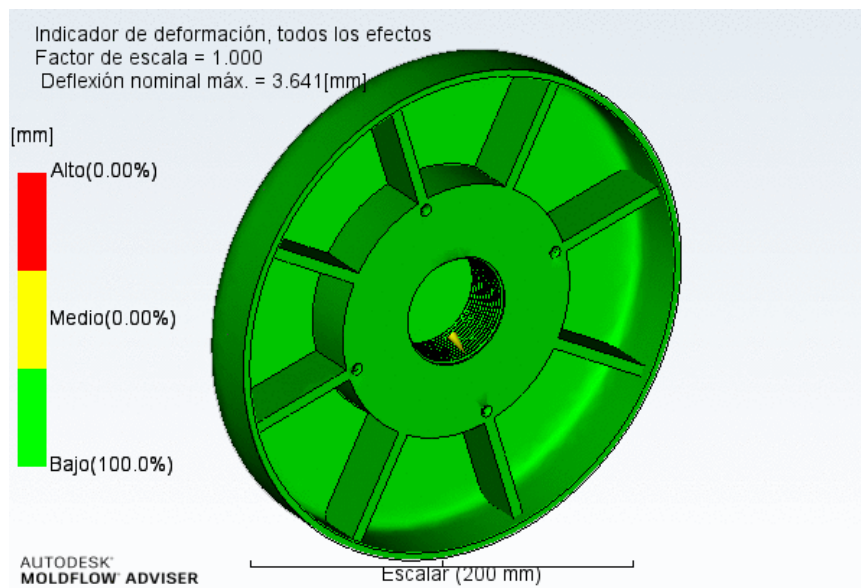


Figura 89. Indicador de deformación de todos los efectos, diseño 1.

IV. Resultados y discusión

Según los diagramas obtenidos por las secuencias existe una gran posibilidad de que la pieza sea difícil de producir sin que cause problemas de calidad. El principal problema de la pieza es la parte maciza donde se juntan todos los nervios. Por ello se va a rediseñar dicha parte de la pieza, **Figura 90**.

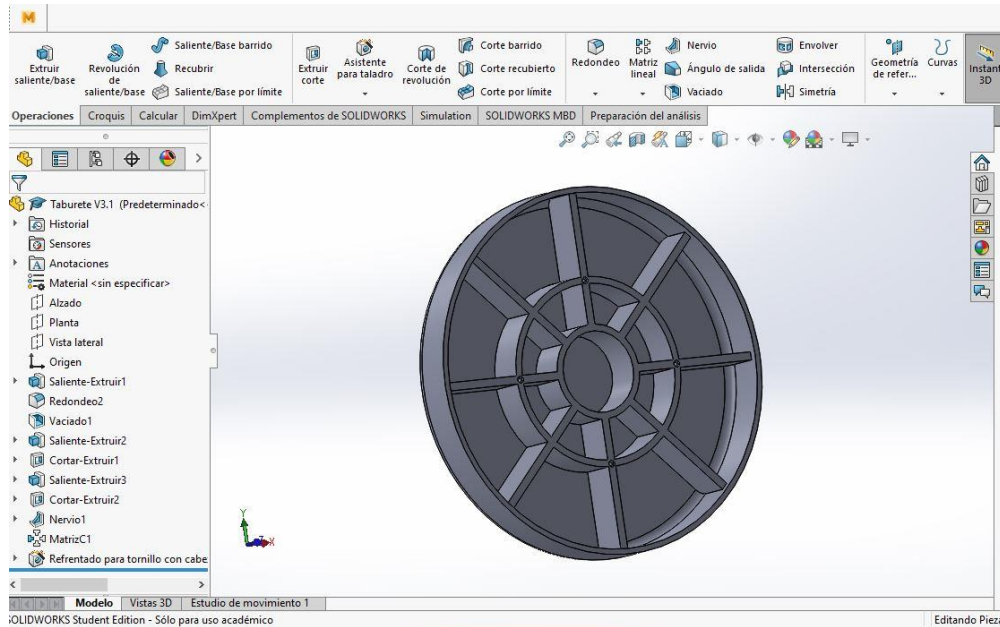


Figura 90. Imagen de la pieza en el programa SolidWorks, diseño 2

La primera secuencia que se realiza es para obtener el punto óptimo del punto de inyección. El resultado de la secuencia de análisis es la pieza separada por distintos colores, dependiendo de la calidad del lugar para colocar el punto de inyección será de un color o de otro. En este caso el color que indica un lugar más óptimo es el azul oscuro y el que indica las zonas más desfavorables el color rojo, **Figura 91**.

IV. Resultados y discusión

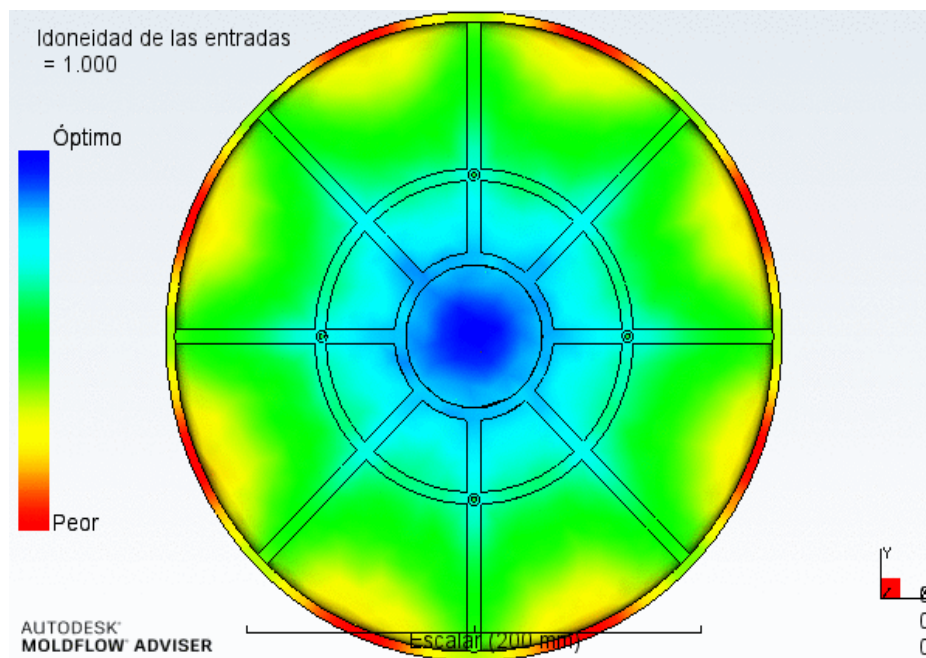


Figura 91. Diagrama de posición óptima de la entrada, diseño 2.

Tiempo de llenado

Esta secuencia muestra la posición del frente de flujo mientras la cavidad se llena. El flujo de plástico que llena la pieza se representa con varios colores, **Figura 92**. Las regiones con el mismo color se llenan al mismo tiempo. Al inicio de la inyección el resultado es de color azul oscuro, el flujo de material avanza hasta las últimas áreas en llenarse que son de color rojo. Todas las rutas de flujo terminan simultáneamente y alcanzan los bordes del molde al mismo tiempo. El tiempo de llenado es 5,01 (s). El diagrama está dividido de forma progresiva de colores.

IV. Resultados y discusión

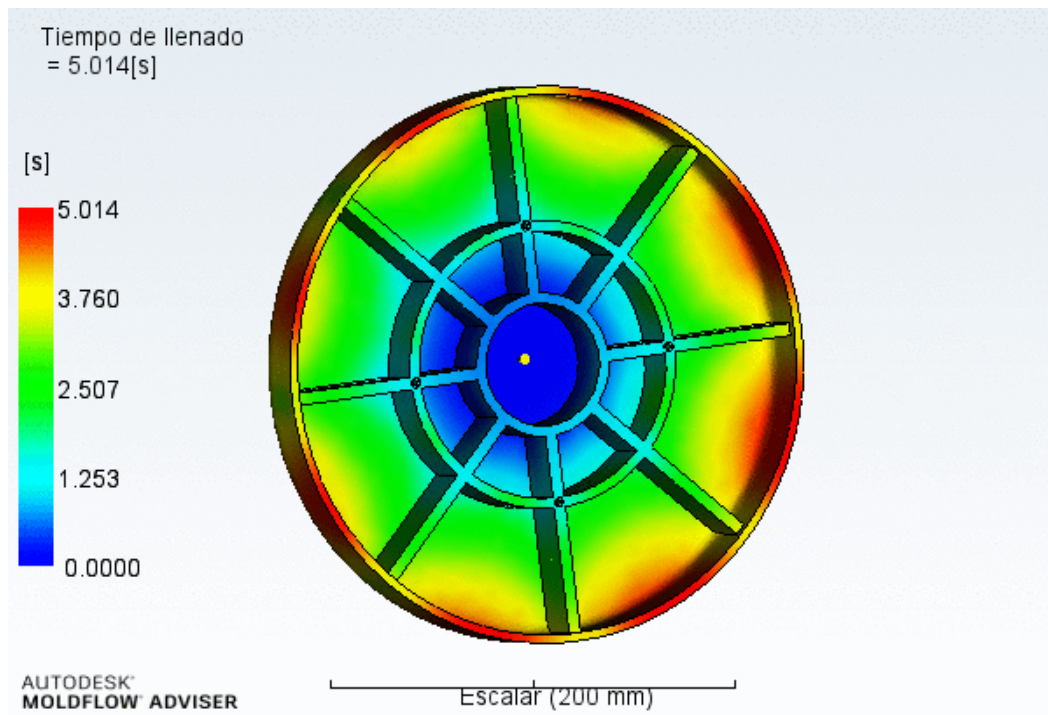


Figura 92. Diagrama de tiempo de llenado, diseño 2.

Flujo de plástico

En esta secuencia se puede comprobar como el plástico avanza por la geometría del molde, hasta llenarlo por completo. En el caso de que quedara una sección de la pieza sin llenarse, en el diagrama saldría transparente **Figura 93**.

IV. Resultados y discusión

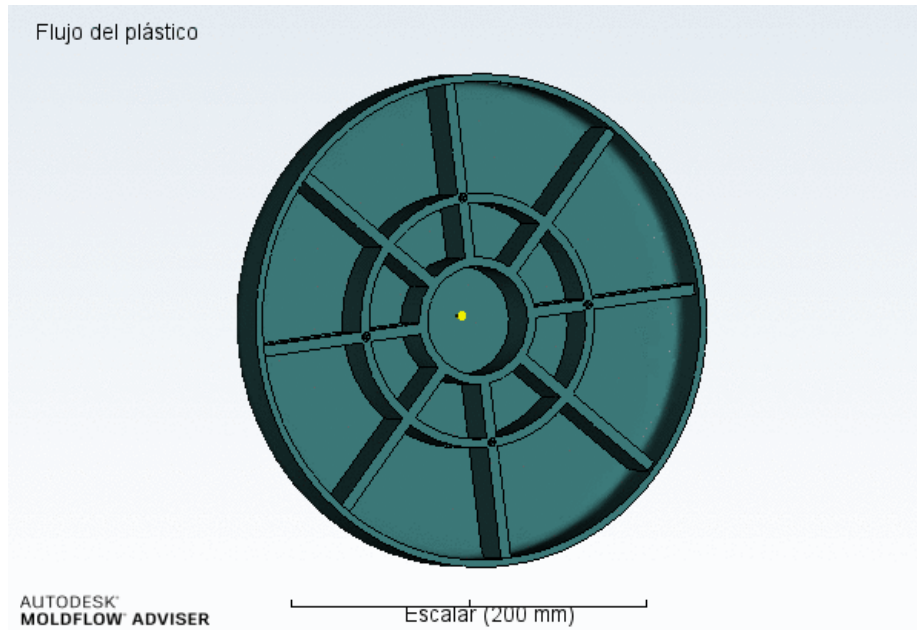


Figura 93. Diagrama del final del avance del plástico, diseño 2.

Confianza de llenado

Esta secuencia muestra la probabilidad de llenar con plástico una región dentro de la cavidad en condiciones de moldeo por inyección convencional. Los resultados se dividen en tres colores, el color verde significa que la pieza se puede llenar fácilmente y que la calidad de la pieza será aceptable, **Figura 94** . El color amarillo significa que la pieza puede ser difícil de moldear y el color rojo que será muy difícil. Ambos resultados repercuten en una disminución de la calidad de la pieza.

IV. Resultados y discusión

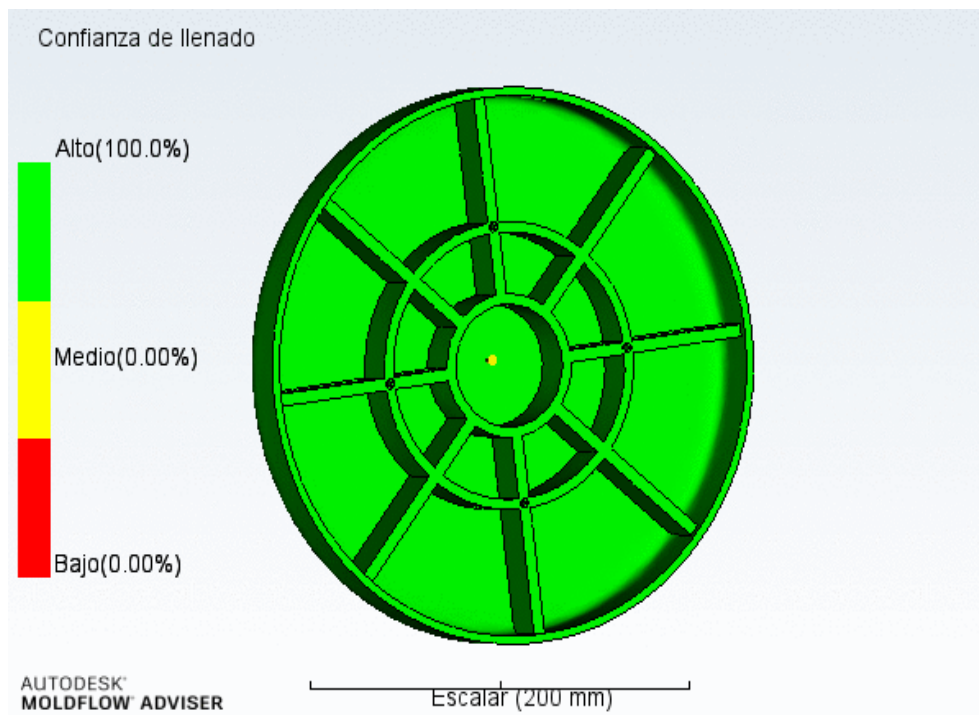


Figura 94. Diagrama de la confianza de llenado, diseño 2.

Predicción de la calidad

Esta secuencia se utiliza para calcular la calidad de las propiedades mecánicas y apariencia de la pieza. Los colores muestran lo siguiente, verde tendrá alta calidad, amarillo puede tener problemas de calidad y rojo tendrá problemas de calidad. En este caso hay una parte de color amarillo que representa un 10,3%, que se encuentra en las paredes de los nervios, que pueden ser los puntos más problemáticos de la pieza. El resto de la pieza tiene una confiabilidad de un 89,7%, **Figura 95**.

IV. Resultados y discusión

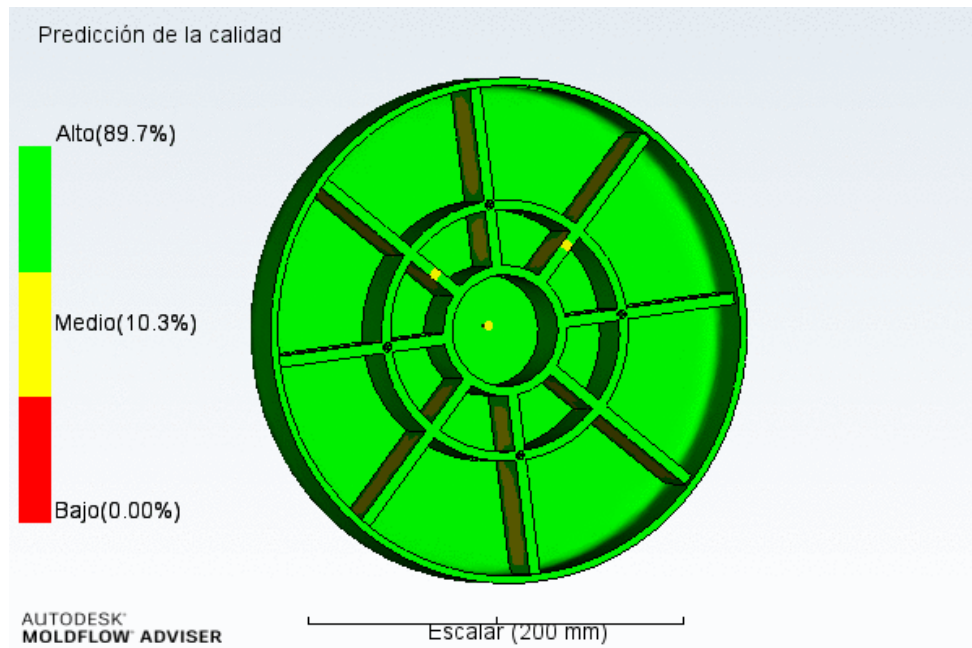


Figura 95. Diagrama de la predicción de calidad, diseño 2.

Presión de inyección

Esta secuencia muestra el valor de la máxima presión de inyección durante la fase de llenado. La máxima presión es de 20.04 MPa, y se encuentra cerca de punto de entrada, **Figura 96**. Al principio del proceso de presión es cero, aunque aumenta cuando el frente de masa fundida llega a la ubicación. La presión que aumenta a medida que pasa la masa fundida a causa de la longitud de flujo creciente. El polímero se mueve en el sentido del gradiente de presión negativo, desde la presión más alta hacia la más baja, por lo tanto, la máxima presión se produce en los puntos de inyección. En este caso una parte de la pieza sufre una mayor pérdida de presión, debido a que esta parte está más alejada del punto de inyección y el material tiene más recorrido.

IV. Resultados y discusión

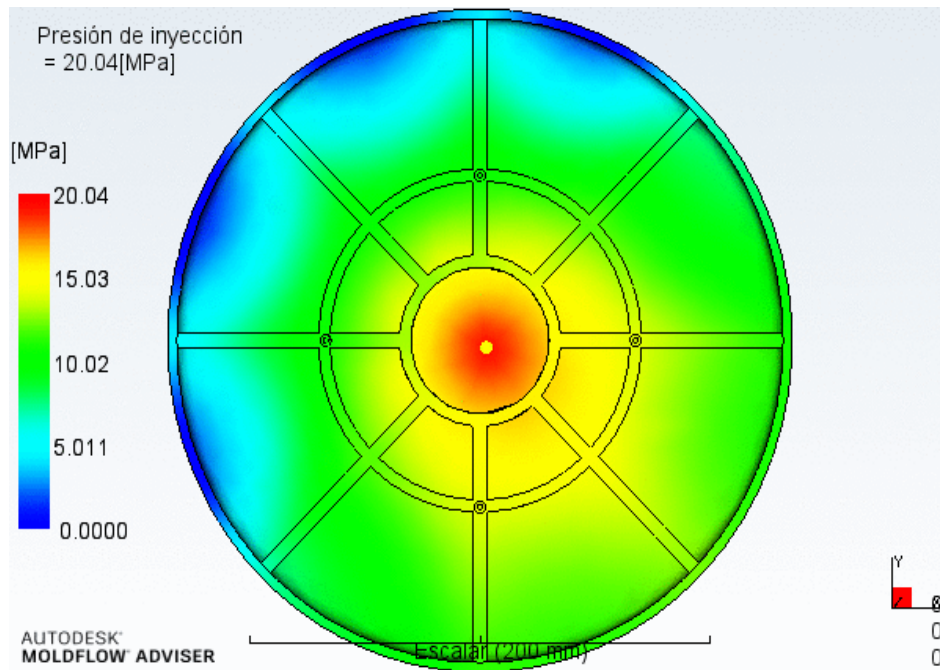


Figura 96. Diagrama de presión de inyección, diseño 2.

Pérdida de presión

Esta secuencia muestra la pérdida de presión. El diagrama representa la pérdida de presión desde el punto de inyección hasta el momento que está lleno, es decir, la presión requerida para forzar el flujo de material hasta ese punto. Los datos que analiza esta secuencia son los mismos que lo de presión de inyección, **Figura 97**.

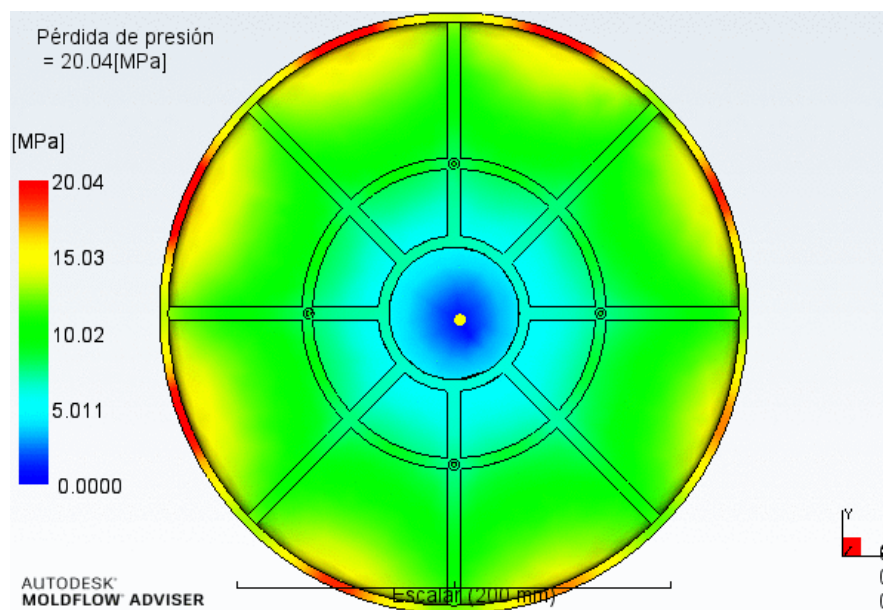


Figura 97. Diagrama de pérdida de presión, diseño 2.

IV. Resultados y discusión

Temperatura en el frente de flujo

Esta secuencia representa la temperatura del material en cada punto a medida que se va llenando. El resultado muestra los cambios de temperatura del frente de flujo durante el llenado. La diferencia de temperatura de una zona a otra no debe bajar más de 2 °C o 5 °C durante la fase de llenado. En las áreas que la temperatura del frente de flujo aumenta varios grados, puede producirse una degradación del material y pueden aparecer defectos superficiales.

En este caso hay una gran variedad de colores, aunque los colores se mezclan de forma progresiva, la diferencia entre zonas no supera a 0,4°C, y la diferencia entre la zona con mayor temperatura y la de menor temperatura es de 1,3°C. La variación de temperatura está por debajo de 2 °C a 5°C, lo recomendado por el programa, **Figura 98**.

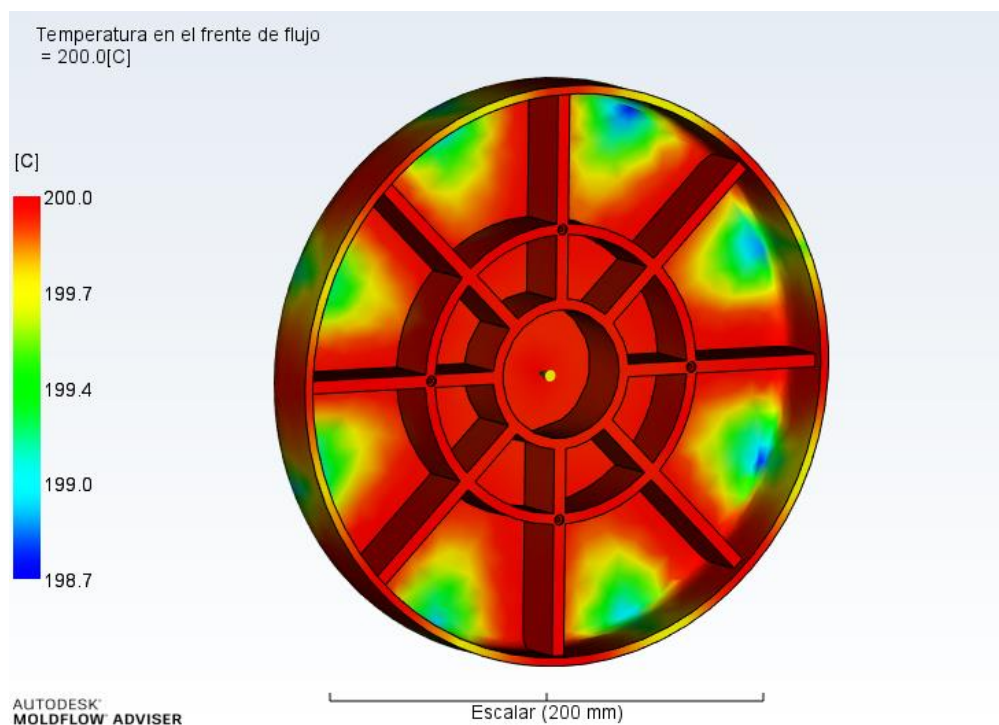


Figura 98. Diagrama de temperatura en el frente de flujo, diseño 2.

Temperatura media

Esta secuencia muestra la temperatura media de la masa a lo largo de la pieza. La temperatura del polímero cambia durante el tiempo y la ubicación. Las altas temperaturas se centran cerca del punto de inyección con una temperatura de 202,4°C, y para el resto de la pieza la temperatura es constante para zonas con una misma geometría, **Figura 99**.

IV. Resultados y discusión

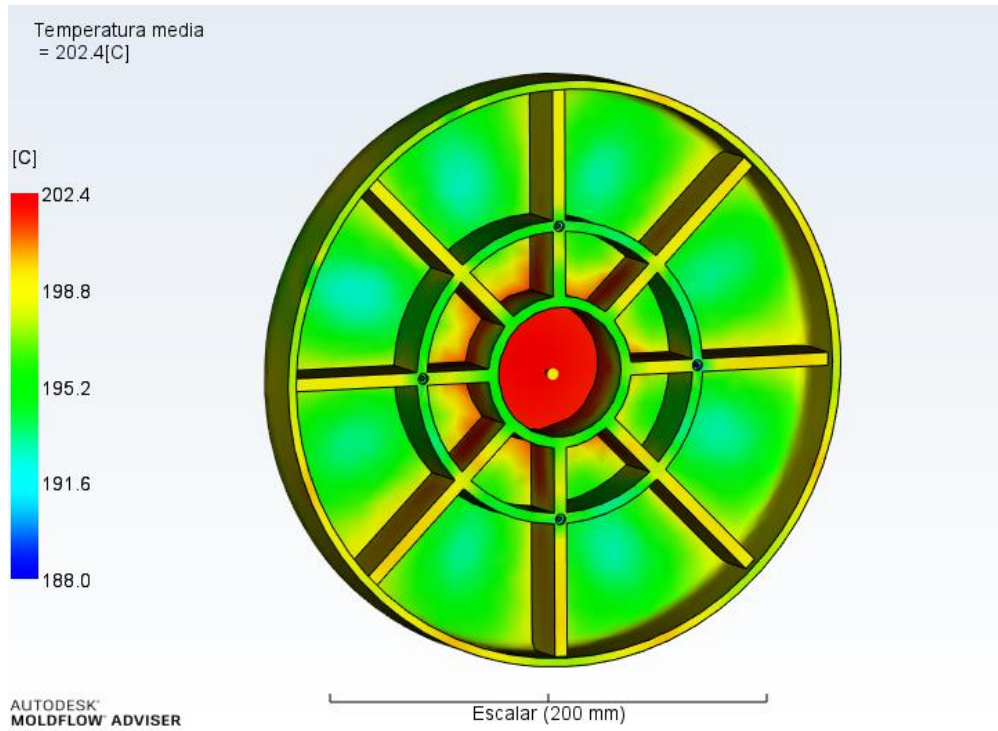


Figura 99. Diagrama de temperatura media, diseño 2.

Tiempo para alcanzar la temperatura de expulsión

Esta secuencia muestra el tiempo requerido para alcanzar la temperatura de expulsión, que se mide desde el inicio. En las partes de color rojo el tiempo alcanza 93,02 segundos, siendo el máximo. En el resto de la pieza, de color azul oscuro, el tiempo llega a 26,27 segundos, **Figura 100**. En este caso la temperatura aumenta en las paredes de los nervios, debido a su geometría.

IV. Resultados y discusión

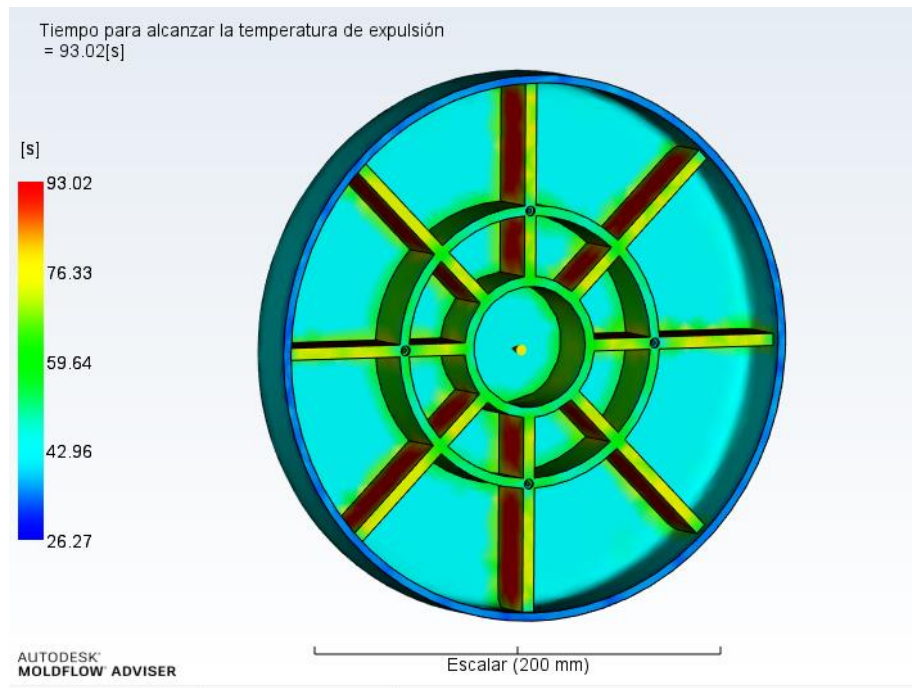


Figura 100. Diagrama de tiempo para alcanzar la temperatura de expulsión, diseño 2.

Atrapamientos de aire

Este tipo de secuencia muestra los atrapamientos de aire que se producen cuando la masa fundida atrapa y comprime una burbuja de aire o gas entre dos o más frentes de flujo convergentes, o entre el frente de flujo y la pared de la cavidad. Para los atrapamientos de aire la secuencia muestra un área con color donde es posible que se produzca un atrapamiento. En este caso pueden existir atrapamientos de aire en las superficies exteriores de la pieza, correspondientes a las últimas zonas donde varios frentes de material convergen, **Figura 101** .

IV. Resultados y discusión

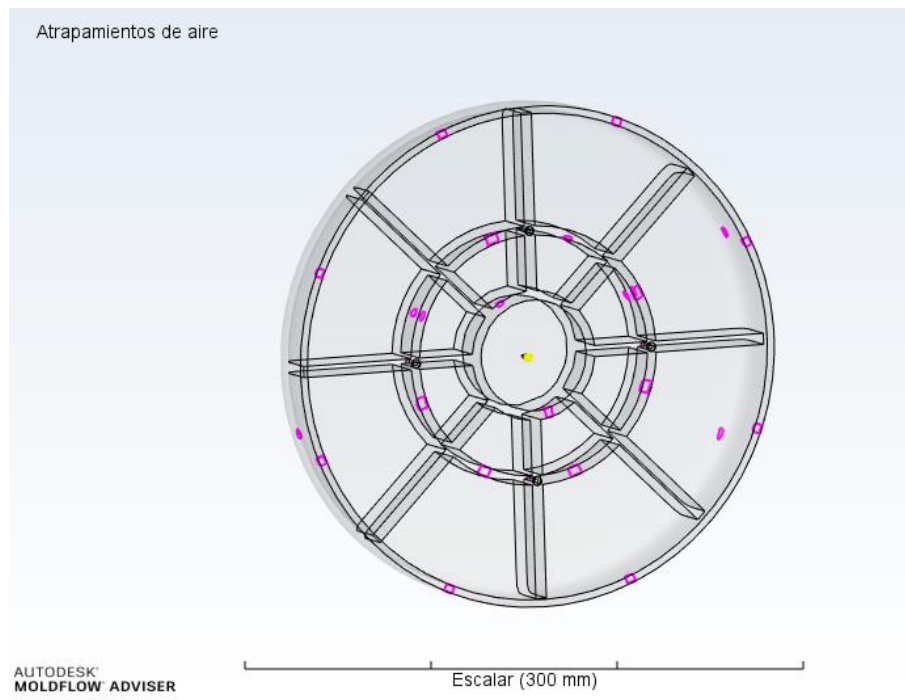


Figura 101. Diagrama de atrapamientos de aire, diseño 2.

Línea de soldadura

Este tipo de secuencia muestra el ángulo de convergencia cuando se encuentran dos frentes de flujo. La presencia de líneas de soldadura puede causar fragilidad estructural o un defecto superficial. En este caso se encuentran líneas de soldadura en las zonas cercanas a nervios, las líneas de soldadura podrían causar defectos, aunque según las recomendaciones del programa no son conflictivas, **Figura 102**.

IV. Resultados y discusión

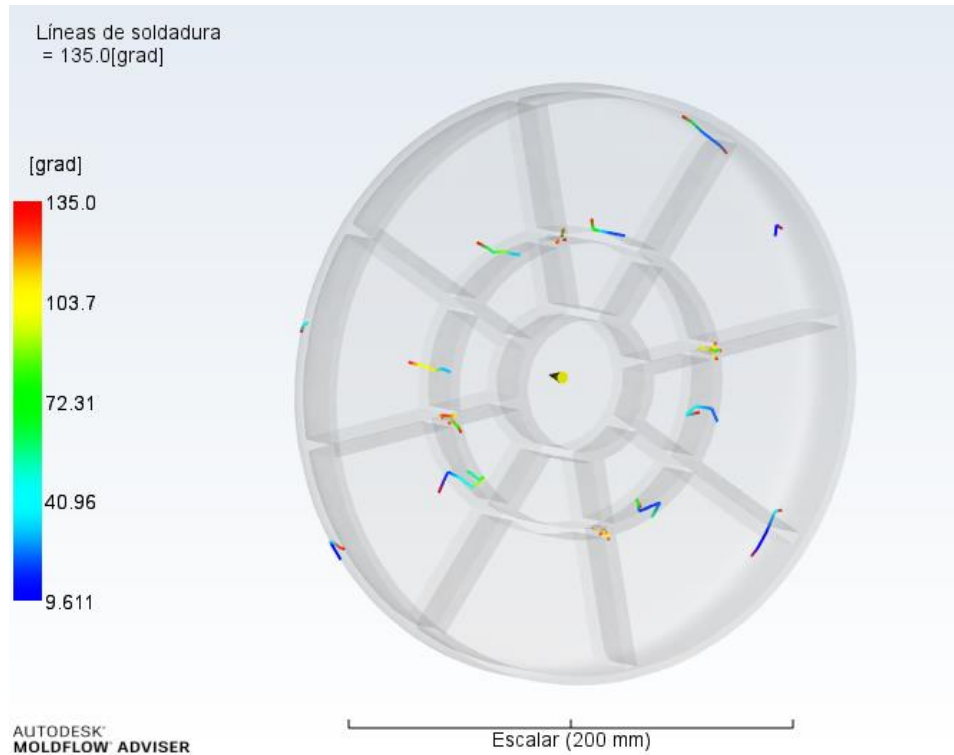


Figura 102. Diagrama de líneas de soldadura, diseño 2.

Rechupes

Esta secuencia muestra las probabilidades de los rechupes en mm, los rechupes pueden aparecer en moldeados con secciones más gruesas o en ubicaciones con nervios opuestos, etc. En este caso el análisis muestra toda la pieza del mismo color, azul oscuro lo que representa que no hay rechupes, **Figura 103**. Según los datos obtenidos por la secuencia habrá menos de 10% de rechupes, con una profundidad del rechupe de 0,05 mm y con una profundidad media de 0,05 mm.

IV. Resultados y discusión

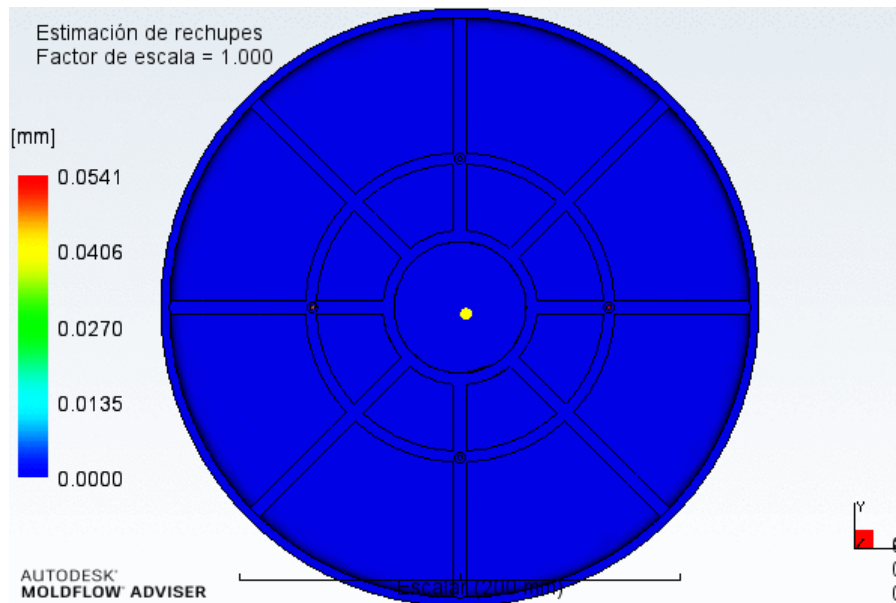


Figura 103. Diagrama de estimación de rechupes, diseño 2.

Varianza de temperatura

Esta secuencia muestra áreas en las que la geometría y el sistema de refrigeración de la pieza harán que la temperatura superficial sea distinta de la temperatura media de la pieza. El color rojo indica zonas más calientes que la media y el color azul zonas que están más frías que la media. En este caso el color rojo se encuentra en la zona más cercana al punto de inyección, un color anaranjado en la superficie interior del asiento, los nervios están representados por el color amarillo y las zonas exteriores son las partes más frías. En este caso la proximidad al punto de inyección es esencial (Figura 104).

IV. Resultados y discusión

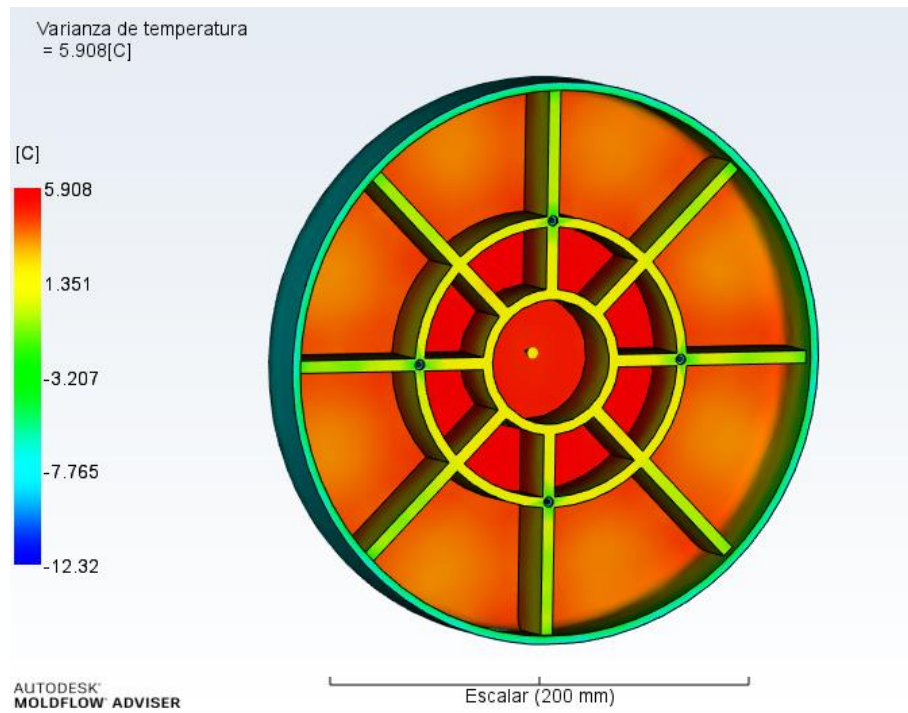


Figura 104. Diagrama de varianza de temperatura, diseño 2.

Varianza de tiempo de refrigeración

Esta secuencia muestra la diferencia entre el tiempo que el polímero tarda en solidificarse en cualquier región de la pieza y el tiempo medio de solidificación de toda la pieza. El tiempo se calcula con una media en función de la geometría de la pieza y el sistema de refrigeración. Las zonas de color rojo 18,47 (s), tardan más en solidificarse que el tiempo medio, y en contra posición las áreas de color azul oscuro -7,78 (s) tardan menos que la media de tiempo. Las partes con geometría más compleja tardan más en refrigerar, **Figura 105**.

IV. Resultados y discusión

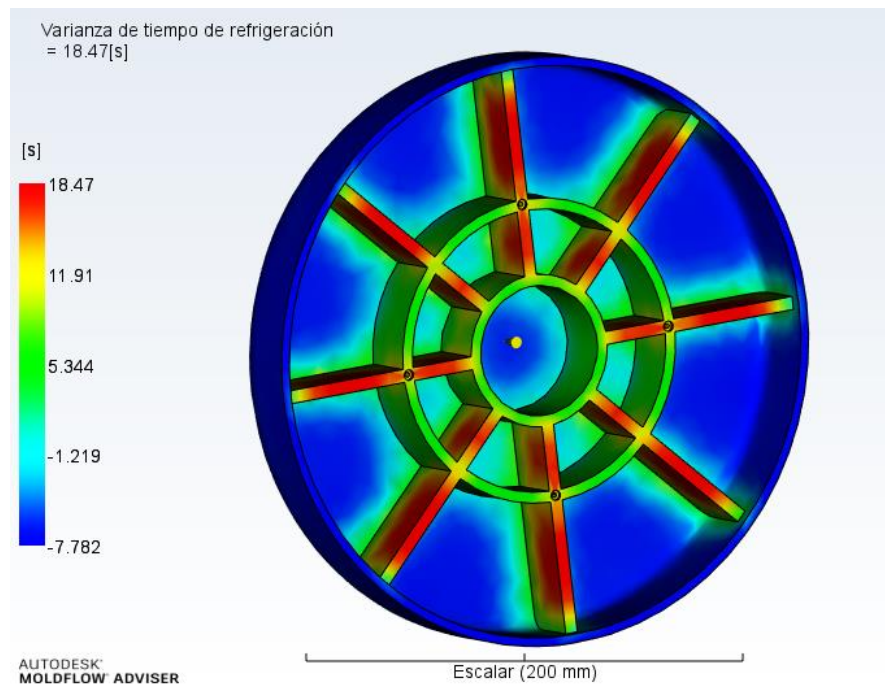


Figura 105. Diagrama de varianza de tiempo de refrigeración, diseño 2.

Calidad de la refrigeración

Esta secuencia muestra donde tiende a acumularse el calor en una pieza a causa de su forma y espesor. Para el análisis, el programa realiza una secuencia en la que la pieza se encuentra en el centro de un bloque de metal teórico, sin circuitos de refrigeración y se mantiene allí durante un periodo de tiempo fijo. El resultado muestra la manera en que el calor saldrá de la pieza caliente de forma natural y fluirá hacia las extremidades del bloque. En este caso el 98,8% de la pieza tiene un alto porcentaje de una buena calidad de refrigeración, el 1,18 % de calidad media se debe a los extremos de la pieza, **Figura 106**.

IV. Resultados y discusión

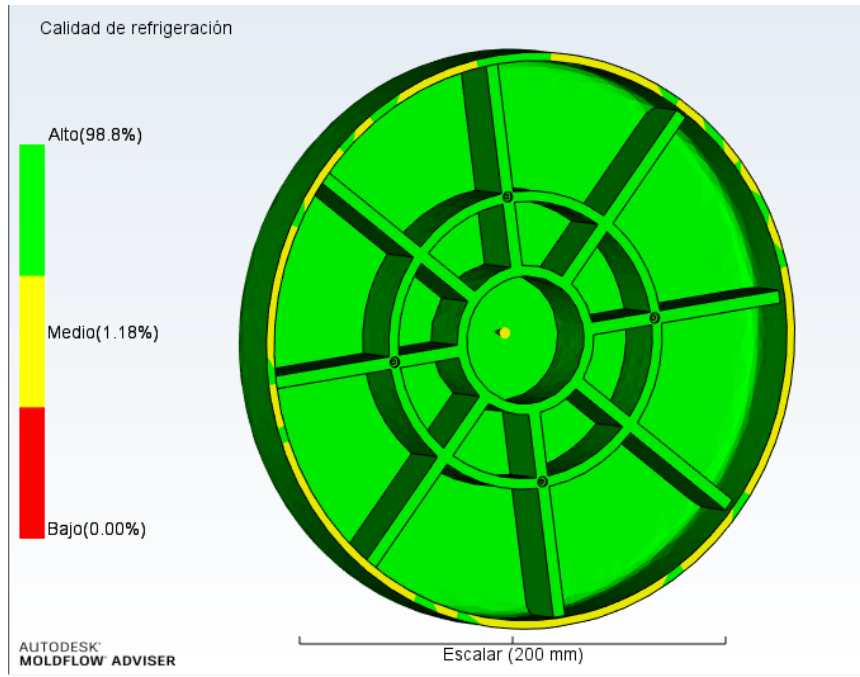


Figura 106. Diagrama de calidad de refrigeración, diseño 2.

Compactación

Esta secuencia muestra la concentración volumétrica para cada área, expresada como un porcentaje del volumen moldeado original. Es la disminución de volumen local desde el final de la fase de refrigeración hasta el momento en que la pieza se ha enfriado a temperatura ambiente. En este caso, en la pieza no hay grandes concentraciones que puedan provocar vacíos internos o rechupes. Los valores de contracción deben ser inferiores por toda la pieza, esto es importante para una correcta compactación del material, garantiza integridad estructural y visual para la pieza, **Figura 107**. El porcentaje alto de contracción volumétrica se encuentra en los nervios con un 8,59 %.

IV. Resultados y discusión

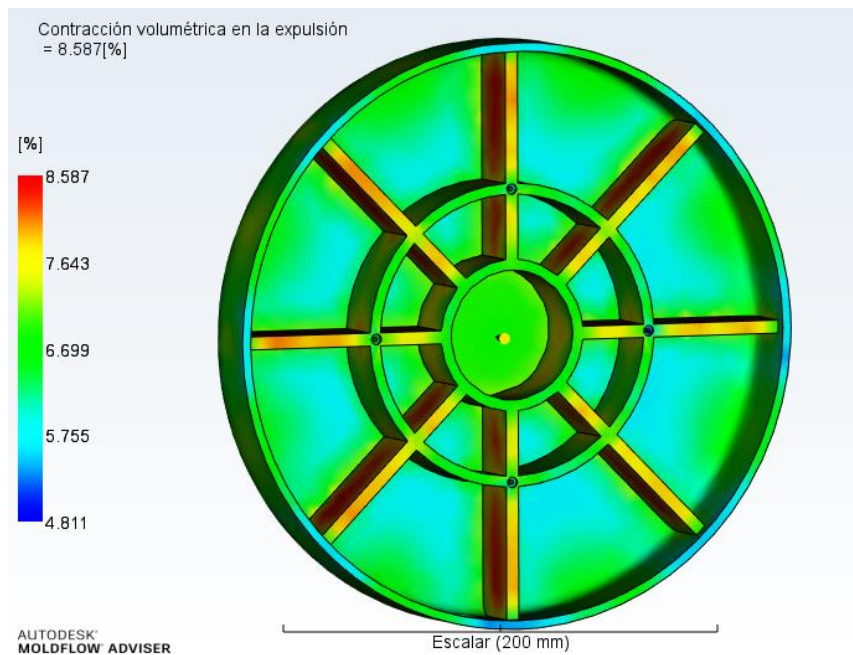


Figura 107. Diagrama de contracción volumétrica en la expulsión, diseño 2.

Deflexión todos los efectos

Esta secuencia muestra la deflexión de todos los efectos, dentro de este término se encuentra la deflexión por refrigeración diferencial, la deflexión de contracción diferencial y los efectos de orientación.

La deflexión de refrigeración diferencial en toda la pieza es de 0 mm, **Figura 108**.

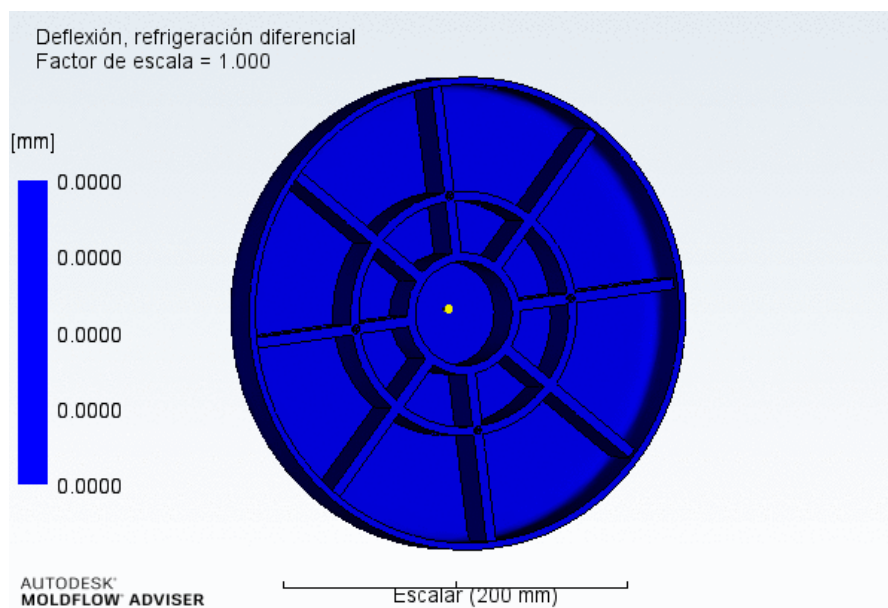


Figura 108. Diagrama de deflexión de refrigeración diferencial, diseño 2.

IV. Resultados y discusión

La deflexión de contracción diferencial alcanza su máximo en 0,68 mm en la superficie de contacto de los nervios y el asiento, **Figura 109**.

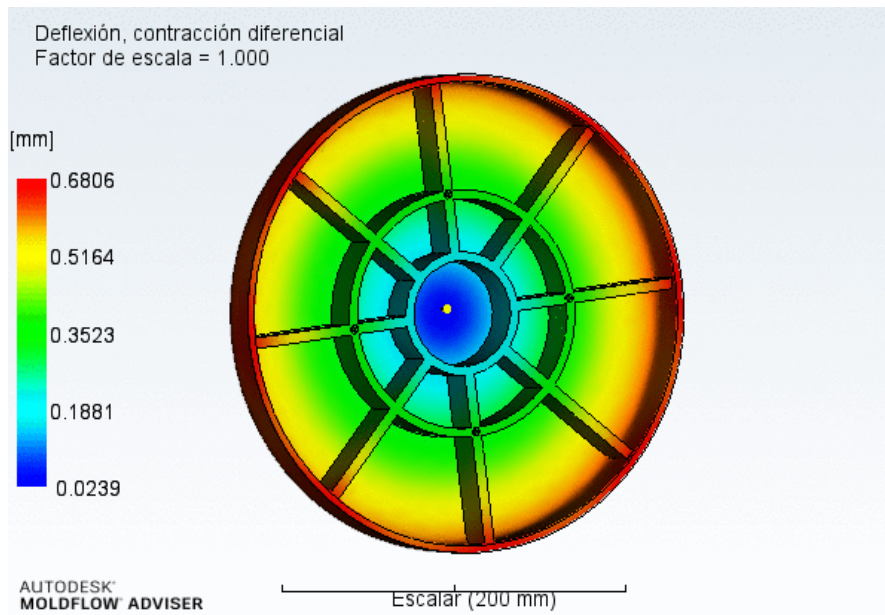


Figura 109. Diagrama de deflexión contracción diferencial, diseño 2.

La deflexión de efectos de orientación en toda la pieza es de 0 mm, **Figura 110**.

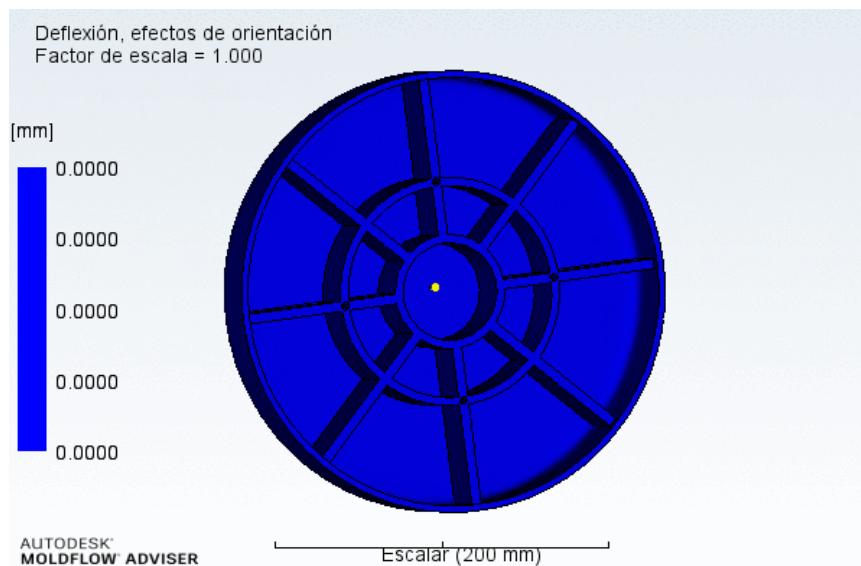


Figura 110. Diagrama de efectos de orientación, diseño 2.

IV. Resultados y discusión

Indicador de deformación todos los efectos

Esta secuencia muestra el indicador de deformación de todos los efectos, dentro de este término se encuentra el indicador de deformación por refrigeración diferencial, el indicador de deformación contracción diferencial y el indicador de deformación los efectos de orientación. En este caso todos los efectos tienen el mismo indicador de deformación con un porcentaje bajo 100% de la pieza, llegando a su máximo 2,24 mm, **Figura 111.**

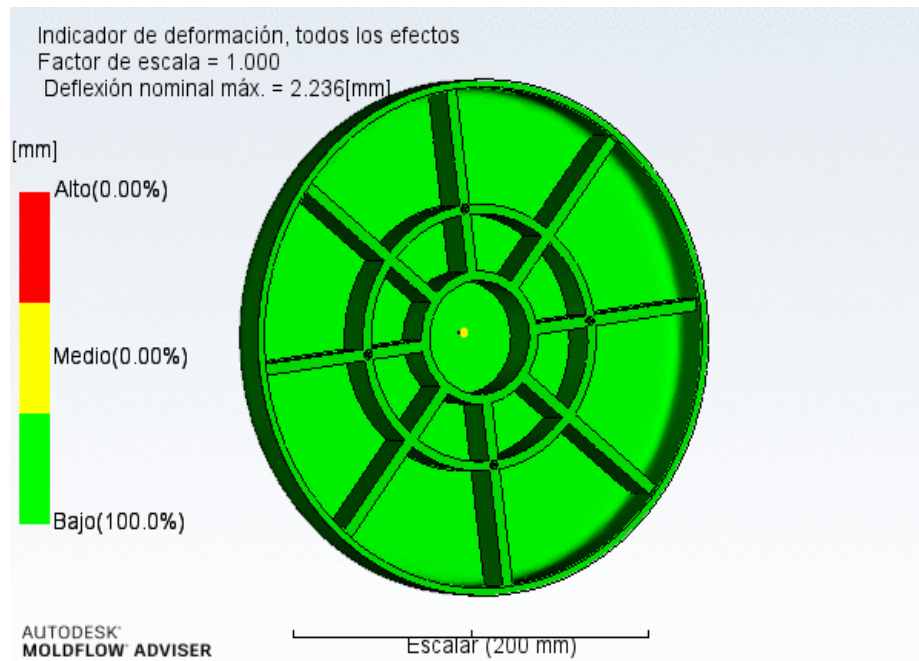


Figura 111. Indicador de deformación de todos los efectos, diseño 2.

IV. Resultados y discusión

A continuación se van a comparar los diseños propuestos, primeramente con una **Tabla 17**, en cual se incluyen los principales parámetros a tener en cuenta en un proceso de inyección.

Parámetros	Diseño 1	Diseño 2
Tiempo de llenado (s)	9,31	5,01
Tiempo alcanzar la temperatura de expulsión (s)	609,3	93,02
Varianza de tiempo de refrigeración (s)	810,2	18,47
Máxima temperatura en el frente de flujo (°C)	203	200
Temperatura media (°C)	205,4	202,4
Varianza de temperatura (°C)	30,08	5,91
Presión de inyección (Mpa)	23	20,04
Calidad (%)	Alto: 80,6	Alto: 89,7
	Medio: 18,5	Medio: 10,3
	Bajo: 0,85	Bajo: 0
Calidad de refrigeración (%)	Alto: 7,86	Alto: 98,8
	Medio: 15,1	Medio: 1,18
	Bajo: 77	Bajo: 0
Compactación (%)	12,16	8,59

Tabla 17. Principales parámetros de la simulación de inyección.

Al comparar el tiempo de llenado de ambas simulaciones se observa una diferencia de 4,3 segundos, siendo el tiempo del segundo diseño menor (**Figura 92**). Un excesivo tiempo de llenado puede provocar que haya zonas que se enfríen antes que otras, pudiendo causar problemas en la pieza, tanto de calidad como en las propiedades mecánicas.

El tiempo hasta alcanzar la temperatura de expulsión es de 609,3 segundos para el primer diseño, esto es debido a la acumulación de material en la parte central, (**Figura 78**). Todo lo contrario al segundo diseño (**Figura 100**), donde el tiempo máximo es de 93,02 segundos. Este parámetro es significativo, ya que la diferencia de tiempo entre zonas puede provocar problemas en la pieza final.

Al igual que en el parámetro anterior, en la varianza de tiempo de refrigeración se puede observar una diferencia elevada, de 791,73 segundos, causado por el mismo motivo una acumulación de material en la parte central de la pieza.

En lo que respecta a la máxima temperatura en el frente de flujo y la temperatura no hay una gran diferencia, debido a que se utiliza el mismo material. Cabe añadir que en el primer diseño la temperatura aumenta varios grados en la zona central (**Figura 76**), a diferencia del segundo diseño donde está más distribuido (**Figura 98**).

La varianza de temperatura es de 30,08 °C para el primer diseño, y 5,91 °C para el segundo diseño. En el primer diseño la varianza de temperatura muestra que solamente se encuentra un temperatura de 30,08 °C en la zona del punto de inyección (**Figura 82**), y el

IV. Resultados y discusión

resto de la pieza se encuentra entre 9-10 °C. En el segundo diseño el punto de inyección está en el centro de la pieza (**Figura 104**), por lo que la temperatura más alta se acumula en dicha zona. Esta secuencia tiene en cuenta la geometría de la pieza y un posible sistema de refrigeración, por lo que las piezas refrigeran de forma correcta.

La presión de inyección necesaria para fabricar la pieza varía 3 MPa, siendo el segundo diseño el de menor presión necesaria.

Según el programa Moldflow, con el primer diseño se estima una alta calidad de un 80,6 % de la pieza (**Figura 73**), y con el segundo diseño un 89,7 % de alta calidad (**Figura 95**). La secuencia calcula la calidad de las propiedades mecánicas y la apariencia de la pieza, debido a ello la calidad del primer diseño es peor, con un 18,5% de calidad media y un 0,85 de baja calidad.

La secuencia de calidad de refrigeración permite conocer la calidad de la refrigeración de la pieza sin un sistema de refrigeración. La calidad de refrigeración del primer diseño es de 77 % de baja calidad (**Figura 84**), a diferencia de la pieza del segundo diseño que consigue un 98,8% de alta calidad (**Figura 106**).

En lo que respecta a la contracción volumétrica causada por la compactación, en el primer diseño se agrupa en la parte central y los nervios (**Figura 85**), llegando hasta un 12,16 % en dichas zonas. A diferencia del segundo diseño, desde la zona con más contracción volumétrica se encuentra en los nervios (**Figura 107**), con un porcentaje máximo de 8,59%.

El diseño que se va utilizar para la pieza es el segundo diseño, debido a la calidad que se obtendrá en las propiedades mecánicas y de apariencia es más alta. Cabe añadir que los parámetros de temperatura, presión y tiempo se mejoran en el segundo diseño, reduciendo el coste energético y económico. Además, el segundo diseño tiene una calidad de refrigeración de un 90% más que el primer diseño, por lo que el sistema de refrigeración para la correcta fabricación de la pieza será más económico, y utilizara menos energía. De esta manera el segundo diseño utiliza menos energía en proceso de inyección, y contamina menos que es uno de los principales objetivos del proyecto.

IV. Resultados y discusión

IV.7. Estudio económico.

El presupuesto económico para la elaboración de sillines de taburetes a partir del material biodegradable seleccionado, se divide en varias partes.

Para la primera parte, se seleccionará un material para la elaboración de los moldes de inyección. Para la elección se ha tenido en cuenta la temperatura máxima y la presión máxima que necesita el material para ser moldeado. Además, de una buena aptitud frente el mecanizado.

Acero templado AISI A10 (Figura 112 / Figura 113).

Composition overview				
Compositional summary ⓘ				
Fe91-93 / Mn1.6-2.1 / Ni1.6-2 / Mo1.2-1.8 / C1.2-1.5 / Si1-1.5 (impurities: P<0.03, S<0.03)				
Material family	ⓘ	Metal (ferrous)		
Base material	ⓘ	Fe (Iron)		
Composition detail (metals, ceramics and glasses)				
C (carbon)	ⓘ	1,25	- 1,5	%
Fe (iron)	ⓘ	* 91	- 93,4	%
Mn (manganese)	ⓘ	1,6	- 2,1	%
Mo (molybdenum)	ⓘ	1,25	- 1,75	%
Ni (nickel)	ⓘ	1,55	- 2,05	%
P (phosphorus)	ⓘ	0	- 0,03	%
S (sulfur)	ⓘ	0	- 0,03	%
Si (silicon)	ⓘ	1	- 1,5	%
Price				
Price	ⓘ	* 2,77	- 2,89	EUR/kg
Price per unit volume	ⓘ	* 2,1e4	- 2,24e4	EUR/m³

Figura 112. Composición del acero, fuente CES_EduPack.

Physical properties				
Density	ⓘ	7,6e3	- 7,76e3	kg/m³
Mechanical properties				
Young's modulus	ⓘ	* 206	- 217	GPa
Specific stiffness	ⓘ	* 26,8	- 28,3	MN.m/kg
Yield strength (elastic limit)	ⓘ	* 1,68e3	- 2,14e3	MPa
Tensile strength	ⓘ	* 1,92e3	- 2,36e3	MPa
Specific strength	ⓘ	* 219	- 278	kN.m/kg
Elongation	ⓘ	* 3,5	- 7,1	% strain
Compressive strength	ⓘ	* 1,68e3	- 2,14e3	MPa
Flexural modulus	ⓘ	* 206	- 217	GPa
Flexural strength (modulus of rupture)	ⓘ	* 1,68e3	- 2,14e3	MPa
Shear modulus	ⓘ	* 80	- 84	GPa
Bulk modulus	ⓘ	* 164	- 172	GPa
Poisson's ratio	ⓘ	0,285	- 0,295	
Shape factor	ⓘ	12		
Hardness - Vickers	ⓘ	620	- 770	HV
Hardness - Rockwell C	ⓘ	55	- 62	HRC
Elastic stored energy (springs)	ⓘ	* 6,77e3	- 1,07e4	kJ/m³
Fatigue strength at 10 ⁷ cycles	ⓘ	* 505	- 641	MPa
Fatigue strength model (stress range)	ⓘ	* 455	- 712	MPa

Figura 113. Propiedades del acero, fuente CES_Edupack

IV. Resultados y discusión

De los datos obtenidos del CES_Edupack, se utilizarán el precio y la densidad para más adelante realizar una serie de cálculos y obtener el presupuesto completo.

- Precio=2,89 (€/Kg)
- Densidad=7,6x10³ (Kg/m³)

Para fabricar el molde son necesarios dos bloques de acero con unas dimensiones de 0,5 m de alto X 0,4 m de ancho, 0,5 m de profundidad. A partir de las dimensiones se calcula el volumen del cubo:

$$\text{Volumen} = \text{Alto} * \text{Ancho} * \text{Profundidad} = 0,5 * 0,4 * 0,5 = 0,1 \text{ (m}^3\text{)}$$

Con el volumen del cubo y la densidad se calcula el peso del bloque:

$$\text{Peso} = \text{Volumen} * \text{Densidad} = 0,1 * 7,6 * 10^3 = 760 \text{ (Kg)}$$

Para conseguir la forma de la pieza hay que realizar un proceso de mecanizado, el cual puede llevar una gran cantidad de horas. El precio de la mano de obra del taller está aproximadamente entre los 30 €/Hora.

El precio de la mano de obra en el taller es de $30 \left(\frac{\text{€}}{\text{h}}\right) * 80 \text{ (h)} = 2400 \text{ €}$

El precio de los dos bloques es de $\text{Peso (Kg)} * 2 \text{ (numero de bloques)} * \text{Precio} \left(\frac{\text{€}}{\text{Kg}}\right) = 760 * 2 * 2,89 = 4392,8 \text{ euros}$

El total para fabricar los moldes es de $2400 + 4392,8 = 6792,8\text{€}$

Cabe añadir el precio de la máquina de inyección, que es aproximadamente de unos 8000€. Además del sueldo del operario que se aproxima a los 15000€ anuales.

A continuación se realizará el presupuesto del material necesario para realizar una sola pieza. Primero hay que tener en cuenta el peso de la pieza que es de 607,92 gramos.

El peso en gramos del sillín se divide en tres partes, un 75% de PLA, un 25% de PHB y un 5 phr de ECO.

El precio de los materiales es:

- PLA 3,18 (€/Kg)
- PHB 19,82 (€/Kg)

El aceite de maíz epoxidado no existe en el mercado, ya que es un producto experimental. Según los datos proporcionados por el departamento de materiales, para un laboratorio en el que se necesita un volumen de aceite epoxidado de 400 ml, se utilizará los siguientes materiales **Tabla 18**.

IV. Resultados y discusión

Material	Cantidad	
Volumen de aceite	200	ml
Cantidad de aceite	184,8	g
Volumen ácido acético	19,05	ml
Volumen de Peróxido	186,67	ml
Volumen de ácido sulfúrico	1,49	ml
Cantidad de aceite epoxidado	400	ml

Tabla 18. Cantidad de materia prima para el proceso de epoxidación.

Para conocer la cantidad de material necesario para fabricar una sola pieza, primero se tendrá en cuenta que hay que añadir un 5 por ciento en peso de ECO. Por lo que la cantidad que hay que añadir al peso para fabricar la pieza es 30,5 gramos.

A continuación se presenta una **Tabla 19** comparativa entre la cantidad necesaria para un laboratorio y la cantidad para fabricar la pieza de estudio.

Material	Laboratorio	Sillín	
Volumen de aceite	200	33,01	ml
Cantidad de aceite	184,8	30,5	g
Volumen ácido acético	19,05	3,14	ml
Volumen de Peróxido	186,67	30,81	ml
Volumen de ácido sulfúrico	1,49	0,25	ml
Cantidad de aceite epoxidado	400	66,02	ml

Tabla 19. Comparación de la materia prima necesaria.

En el mercado no existe ningún probador que venda las unidades tan pequeñas que se necesitan para fabricar una pieza, por lo que, en la siguiente Tabla se presentan precios en euro-litro.

Material	Unidad	Cantidad	Precio (€)
Aceite de maíz	Litro	1	1,92
Ácido acético	Litro	1	8,02
Peróxido	Litro	1	30,15
Ácido sulfúrico	Litro	1	14,51

Tabla 20. Precios de las materias primas en el mercado.

Para realizar una estimación de cuánto costaría la materia prima necesaria para una pieza, se ha calculado el precio para la cantidad requerida de cada material (**Tabla 21**).

IV. Resultados y discusión

Material	Unidad	Cantidad	Precio (€)
Aceite de maíz	ml	30,01	0,063
Ácido acético	ml	3,14	0,025
Peróxido	ml	30,81	0,93
Ácido sulfúrico	ml	0,25	0,04
		Total	1,06

Tabla 21. Precios de las materias primas para una sola pieza.

El coste de cada material para la fabricación de una sola pieza es:

- $PLA = 455,94(g) * 3,18 \left(\frac{€}{Kg}\right) = 1,45$ euros
- $PHB = 151,98(g) * 19,82 \left(\frac{€}{Kg}\right) = 3,01$ euros
- $ECO = 1,06$ euros

El precio del material necesario para fabricar una pieza será:

1,45 (€) de PLA + 3,01 (€) de PHB + 1,06(€) de ECO = 5,52 €

El material que se quiere substituir es el PP, por lo que hay que sacar el precio para fabricar la misma pieza con PP.

- El peso de la pieza original es de 500(g)
- El precio del PP es de 1,23(€/Kg)
- Por lo que el precio para fabricar la pieza es de: $500(g) * 1,23(€/Kg) = 0,615(€)$

La diferencia en materia prima es de 4,9 € siendo más caro el material planteado para fabricar el sillín.

Para amortizar la inversión de la fabricación del molde que es de 6792,8(€), y de la máquina de inyección que equivale a 8000, habría que vender 1850 piezas a un precio de 8 (€). El precio del sillín se ha estimado a partir de los diferentes tipos de sillín que existen en el mercado, incluyendo el que se quiere substituir de PP.

IV.8. Conclusión

En los últimos años los problemas medio ambientales han aumentado, entre ellos la preocupante acumulación de materiales plásticos de origen petroquímico no degradables. Este proyecto trata de investigar nuevos materiales, compuestos por componentes de origen renovable y biodegradable, que puedan ser útiles en el sector mobiliario.

Para ello se ha realizado un estudio preliminar de posibles materiales que pudiesen sustituir a un material petroquímico, el polipropileno (PP) siendo un material muy habitual en el sector mobiliario.

En este proyecto los materiales escogidos han sido, una matriz de PLA, con un añadido de PHB y la utilización de ECO como plastificante. A lo largo del proyecto se han realizado diferentes ensayos de caracterización para la mezcla de PLA-PHB, además se ha añadido diferentes porcentajes de aceite epoxidado (ECO) para comprobar su eficacia como plastificantes. Los resultados se han comparado con una muestra de PLA puro y una de PP puro, para así comprobar la eficacia de los materiales estudiados, y si son capaces de sustituir al PP como material para fabricar la pieza en cuestión.

El material elegido para la fabricación de la pieza es el PLA (75%) -PHB (25%) con 5 phr de ECO. Con un 5 phr de ECO el material consigue obtener una mayor resistencia a tracción que el PP, además de un mayor modulo a tracción. Cabe añadir que el material planteado no alcanza el valor del alargamiento a la rotura del PP. En lo que respecta a flexión el material planteado supera los valores del PP. En lo que respecta a la dureza, el PP es más duro que el material propuesto, y en impacto se consigue igualar dicha propiedad. Por ello se puede afirmar que el material planteado es capaz de igualar, como mínimo las propiedades mecánicas del PP.

En lo que respecta a la temperatura de fusión, el material elegido tiene una temperatura de fusión muy parecida a la del PP. Por lo que la temperatura para fabricar la pieza con el nuevo material no variaría de la temperatura para inyectar la pieza original.

En lo que respecta a su elección ante los demás materiales, es debido a la estabilidad que proporciona el aceite a la mezcla. Con porcentajes distintos al elegido, tanto inferiores como superiores, ha habido una mayor cantidad de dispersión de datos. Además, en el estudio de degradación la mezcla con un 5 phr de ECO consigue una mayor estabilidad del grado de degradación, y un menor grado de desintegración. Estos resultados son buenos para la fabricación de la pieza, debido a que cuando su vida útil termine, el material no pasara acumularse como residuo plástico.

Para finalizar, cabe añadir que tanto el material y el diseño son factibles. Comparando el coste entre el PP y el material propuesto, el PP es mucho más económico, aunque no soluciona el problema que plantea el proyecto, la acumulación de residuos plásticos. Además, con el PP la producción, por los costes de material, es más económica, con los demás productos del mercado el sillín del material propuesto es de los más económicos, y de los pocos con materiales de origen ecológico y biodegradable.

V. APÉNDICES
APÉNDICES

V.1. REFERENCIAS

- [1] *Apuntes de la mención: Ingeniería de materiales Poliméricos.*
Tema 1. Los materiales poliméricos en ingeniería página 15.
Tema 3. Estructura interna del sólido polimérico página 20-21-22.
Tema 7. Mezclas y aleaciones página 6-7.
- [2] *Apuntes de la mención: Ingeniería de materiales compuestos de matriz polimérica.*
- [3] **David Juárez Varón, Rafael Balart Gimeno, Santiago Ferrándiz Bou, David García Sanoguera.** "Estudio, análisis y clasificación de elastómeros termoplásticos" *Revista de investigación. Editorial por Área de Innovación y Desarrollo, S.L.*
- [4] Plásticos- Situación 2018: *Análisis de los datos más recientes sobre la producción, la demanda y los residuos de plástico en Europa.* Disponible en: "<https://www.plasticseurope.org>" [Consulta: 25 de Septiembre de 2019].
- [5] **Samper María Dolores.** "Desarrollo y optimización de 'green composites' basados en matrices derivadas de aceites vegetales modificados y refuerzos de fibras minerales"
- [6] **García Daniel.** "Desarrollo y optimización de formulaciones industriales basadas en poli(3-hidroxibutirato) (PHB) mediante sistemas de mezclado y plastificación"
- [7] **Ferri José Miguel.** "Desarrollo de formulaciones derivadas de ácido poliláctico (PLA), mediante plastificación e incorporación de aditivos de origen natural"
- [8] **Arrieta Marina Patricia.** "Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación"
- [9] **Samper María Dolores** "Modificación de poliestireno con nanoarcillas funcionalizadas"
- [10] **Horta Zubiaga Arturo, Sánchez Renamayor Carmen, Pérez Dorado Ángel, Fernández de Piérola Inés.** "Los plásticos más usados", Ediciones UNED.
- [11] **Auras R, Harte B, Selke S.** "An Overview of Polylactides as Packaging Materiales". *Macromolecular Bioscience. 2004 a; 4(9):864.*
- [12] **Drumright RE, Gruber PR, Henton DE.** "Polylactic acid technology". *Advanced Materials. 2000; 12(23): 1841-1846.*
- [13] **Jamshidian M, Tehrani EA, Imran M, Jacquot M, Desobry S.** "Poly-Lactic Acid: production Applications, Nanocomposites, and Release Studies." *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2010;9(5):552-571.*
- [14] **Erceg M, Kovacic T, Klaric I.** "Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate". *Polymer Degradation and Stability. 2005;90(2):31-318.*
- [14] **Lenz RW, Marchessault RH.** "Bacterial polyesters: Biosynthesis, biodegradable plastics and biotecnología". *Biomacromolecules. 2005;6(1):1-8.*

V. Apéndices

- [16] **Weng YX, Wang L, Zhang M, Wang XL, Wang YZ.** "Biodegradation behavior of *P(3HB,4HB)/PLA* blends in real soil environments". *Polymer Testing*. 2013;32(1):60-70.
- [17] **Furukawa T, Sato H, Murakami R, Zhang JM, Duan YX, Noda I.** "Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry". *Macromolecules*. 2005;38(15):6445-6454.
- [18] **Ni C, Luo R, Xu K, Chen G-Q.** "Thermal and Crystallinity Property Studies of Poly(L-Lactic Acid) Blended with Oligomers of 3-Hydroxybutyrate or Dendrimers of Hydroxyalkanoic Acids". *Journal of Applied Polymer Science*. 2009; 111(4): 1720-1727.
- [19] **Zhang M, Thomas NL.** "Blending Polylactic Acid with Polyhydroxybutyrate: The Effect on Thermal, Mechanical, and Biodegradation Properties. *Advances in Polymer Technology*. 2011; 30(2):67-79.
- [20] **Bartczak Z, Galeski A, Kowalczyk M, Sobota M, Malinowski R.** "Tough blends of poly(lactide) and amorphous poly([R,S]-3-hydroxy butyrate) – Morphology and properties. *European Polymer Journal*. 2013; 49(11):3630-3641.
- [21] **Seydibeyoglu MÖ, Misra M, Mohanty A.** "Synergistic improvements in the impact strength and % elongation of polyhydroxybutyrate-co-valerate copolymers with functionalized soybean oils and POSS". *International Journal of Plastics Technology*, 2010.14 (1):1-16.
- [22] **Chieng BW, Ibrahim NA, Then YY, Loo YY.** "Epoxidized vegetable oils plasticized poly(lactic acid) biocomposites: Mechanical, thermal and morphology properties". *Molecules*, 2014. 19(10):16024-16038.
- [23] **Carbonell-Verdu A, Garcia Garcia D, Dominici F, Torre L, Sanchez Nacher L, Balart R.** "PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil". *European Polymer Journal*, 2017. 91:248-259.
- [24] **Rafael Balart Gimeno, Juan López Martínez, David García Sanoguera, Francisco Parres García.** "Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros". Editorial Universidad Politécnica de Valencia.
- [25] **Vicent Fombuena Borrás, Octavio Ángel Fenollar Gimeno, Néstor Montañés Muñoz.** "Caracterización de materiales poliméricos" Editorial Universitat Politècnica de València.
- [26] **Octavio Ángel Fenollar Gimeno** "Utilización de plastificantes naturales para la obtención PVC flexible de bajo impacto medio ambiental"
- [27] **UNE-EN ISO 20200:2015**

V.2. NORMATIVA

- [1] TRACCIÓN: *ISO 527-1:2012*
- [2] TRACCIÓN: *ISO 527-2:2012*
- [3] FLEXIÓN: *ISO 178:2020*
- [4] CHARPY: *UNE-EN-ISO 179-1:2010*
- [5] DUREZA: *ISO 868:2003*
- [6] DEGRADACIÓN: *UNE-EN-ISO 20200:2015*
- [7] HDT: *UNE-EN-ISO 75*
- [8] VICAT: *UNE-EN-ISO 306*

V.3. Cálculo de esfuerzos y deformaciones.

En el apartado de la simulación de inyección, se ha elegido el segundo diseño teniendo en cuenta los valores de las secuencias del programa Moldflow. A continuación se va a realizar una simulación con el programa SolidWorks, para conocer el comportamiento de los diseños planteados con el material propuesto, y comprobar que la elección es correcta. Dentro del programa de diseño SolidWorks, se encuentra la opción de realizar un estudio al diseño, en este caso se realizara un análisis estático.

Primero se elige el material propuesto, como el material propuesto no se encuentra en la base de datos, se elige uno parecido y se modifican sus propiedades por las del material propuesto.

A continuación, se colocan las sujeciones, en este caso se encontraran en el centro de la pieza, donde ira unida a las patas. En la siguiente **Figura 114** se muestra la ubicación de las sujeciones para ambos diseños.

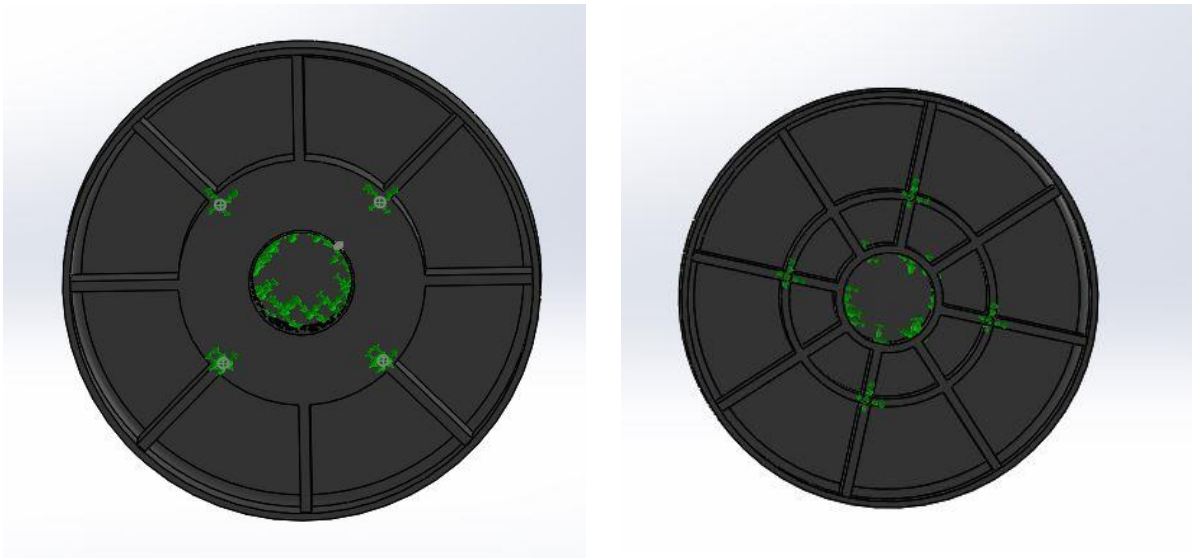


Figura 114. Imágenes de diseño 1 (izquierda) y diseño 2 (derecha), con las sujeciones.

Seguidamente, se coloraran cargas externas del tipo masa distribuida que se colocara en la parte del asiento con la intención de simular el peso de una persona. En este caso la masa será de 100 Kg, cabe añadir, que hay que añadir la gravedad para que el estudio se realice en las condiciones correctas. Para conseguir unos resultados óptimos sea realizado un mallado a los diseños (**Figura 115**).

V. Apéndices

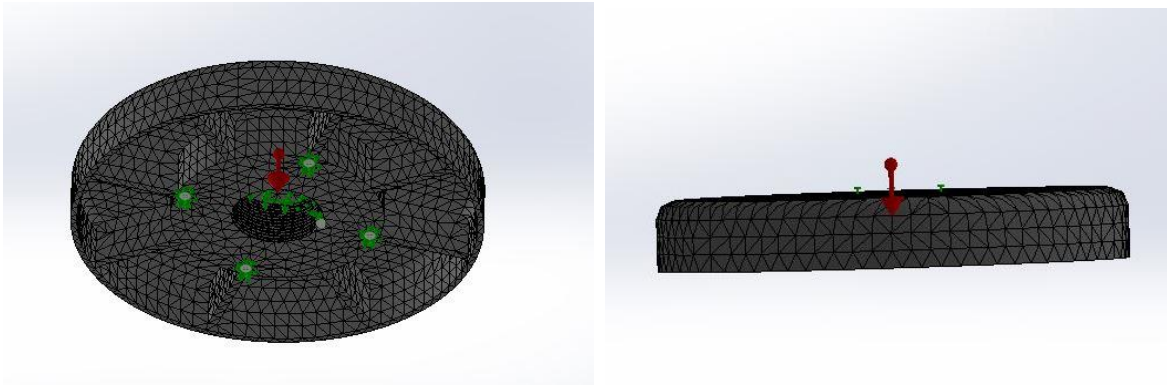


Figura 115. Imágenes diseño 1 (Izquierda) y diseño 2 (derecha) con cargas colocadas.

Para finalizar se ejecuta el análisis, los resultados de ambos diseños se van a exponer, comparar y en el caso que sea necesario se van a proponer soluciones para posibles problemas en los diseños.

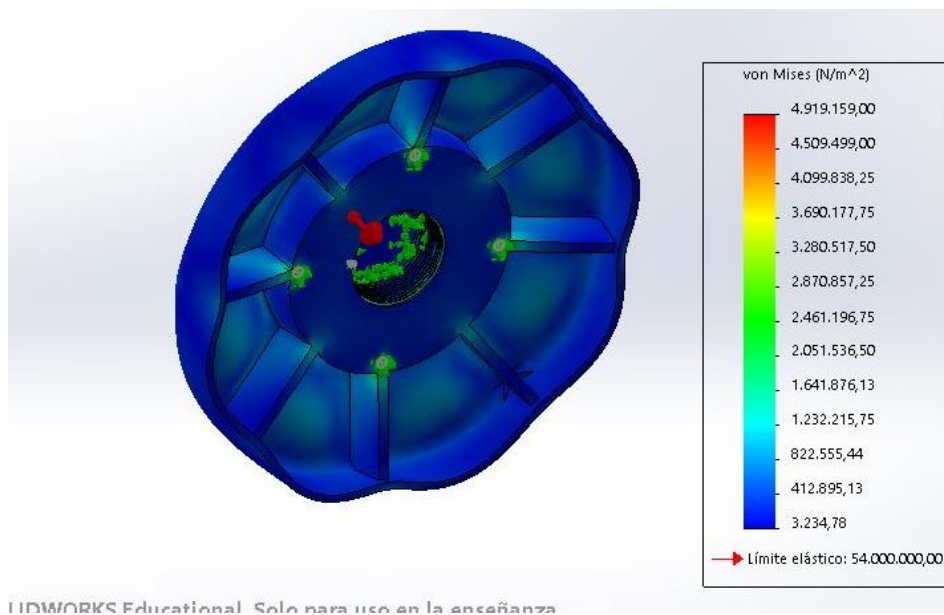


Figura 116. Resultados de tensiones en el diseño 1 con material propuesto.

En la **Figura 116**, se puede observar que la máxima tensión que sufre la pieza es de 4,91 MPa, por lo que el sillín conseguiría aguantar el peso ya que el límite elástico del material se encuentra en 54 MPa.

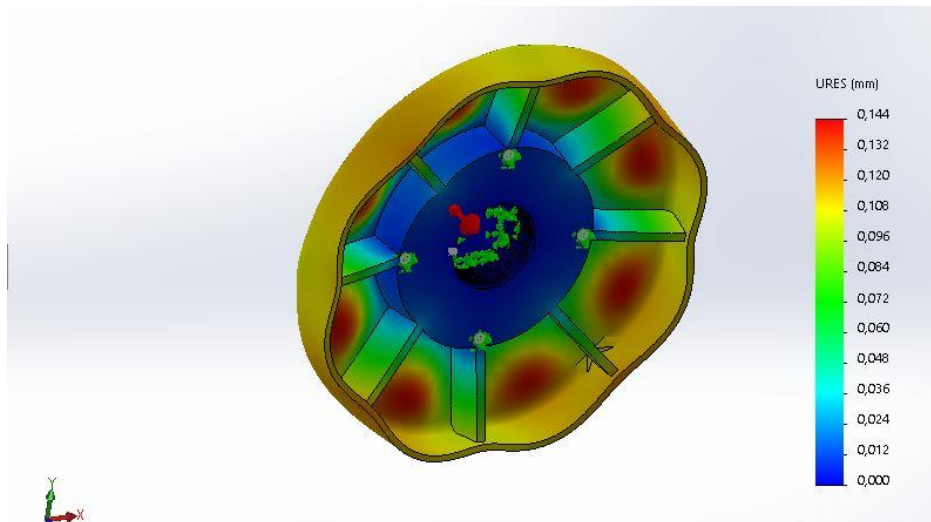


Figura 117. Resultados de desplazamientos en el diseño 1 con material propuesto.

El diseño consigue un desplazamiento máximo de 0,14 mm, aunque no es elevado habría que tenerlas en cuenta para una posible producción (Figura 117).

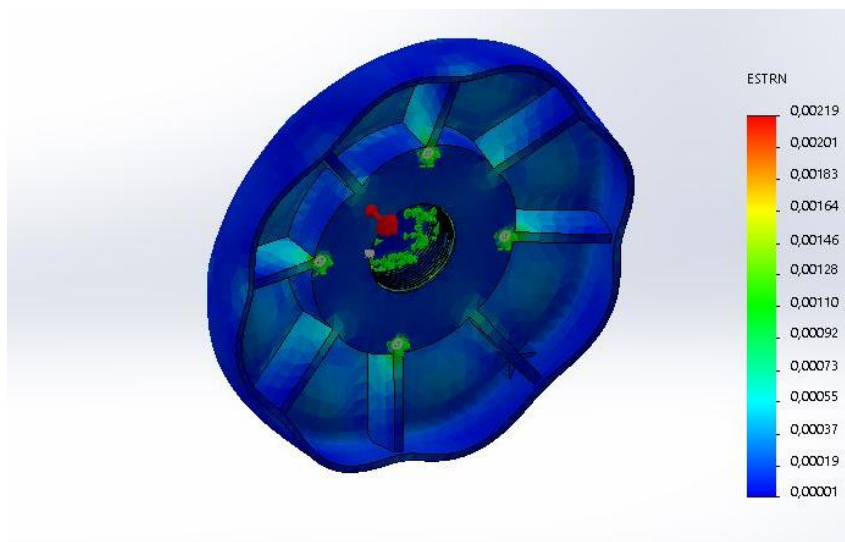


Figura 118. Resultados de deformaciones en el diseño 1 con material propuesto.

Las deformaciones unitarias que sufre el primer diseño son insignificantes, ya que se asume que las deformaciones de entre 1-20 mm, o superiores, pueden causar problemas estructurales graves (Figura 118).

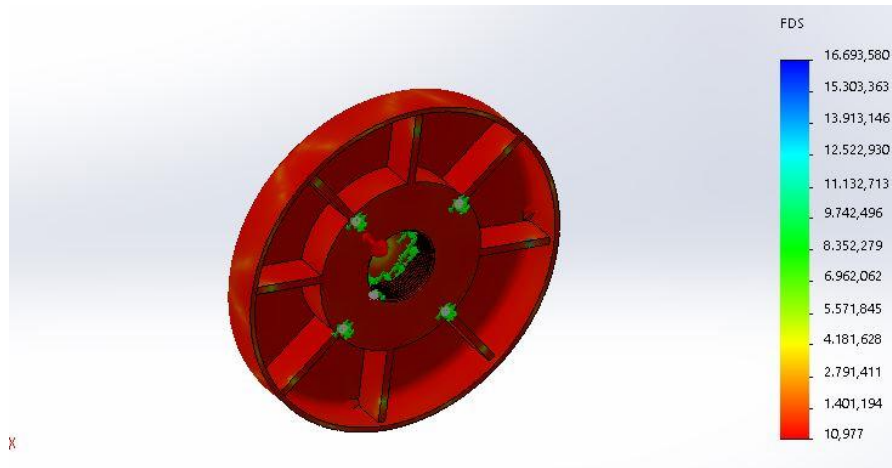


Figura 119. Resultados de coeficiente de seguridad del diseño 1 con material propuesto.

Para este tipo de pieza se busca un coeficiente de seguridad de 1,2 aproximadamente, habiendo de descartar coeficientes inferiores a 1. En este caso se consiguen coeficientes de seguridad muy superiores a 1,2, por lo que la pieza está sobredimensionada (Figura 119).

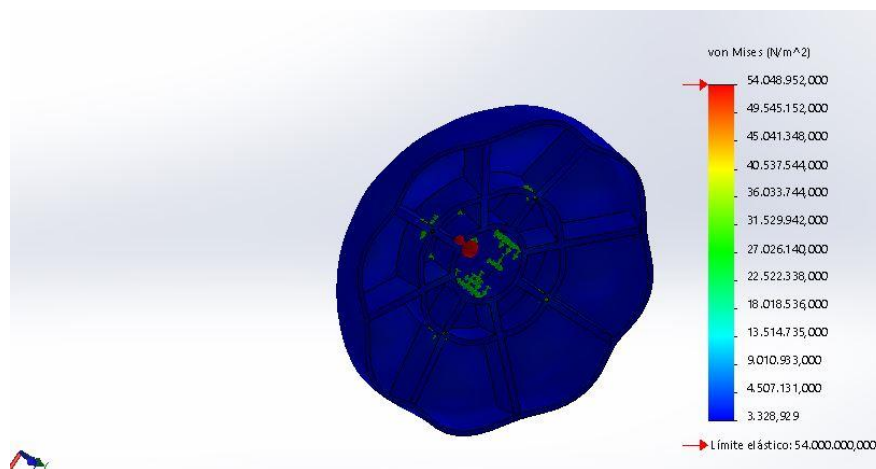


Figura 120. Resultados de tensiones en el diseño 2 con material propuesto.

En la Figura 120, se puede observar que la máxima tensión que sufre la pieza es de 54,01 MPa, dicha tensión supera el límite elástico del que es 54 MPa, aunque lo supera por muy poco habría que tener en cuenta dicho valor, ya que la pieza puede sufrir daños estructurales.

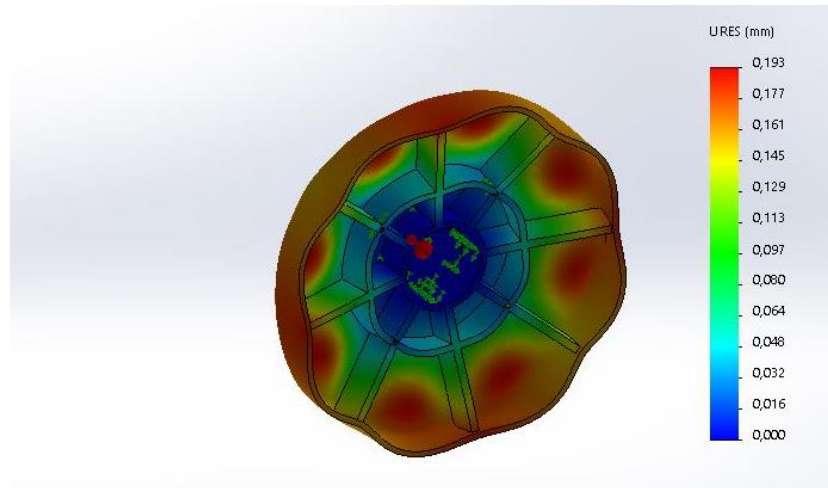


Figura 121. Resultados de desplazamientos en el diseño 2 con material propuesto.

El diseño consigue un desplazamiento máximo de 0,19 mm, aunque no es elevado habría que tenerlas en cuenta para una posible producción (**Figura 121**).

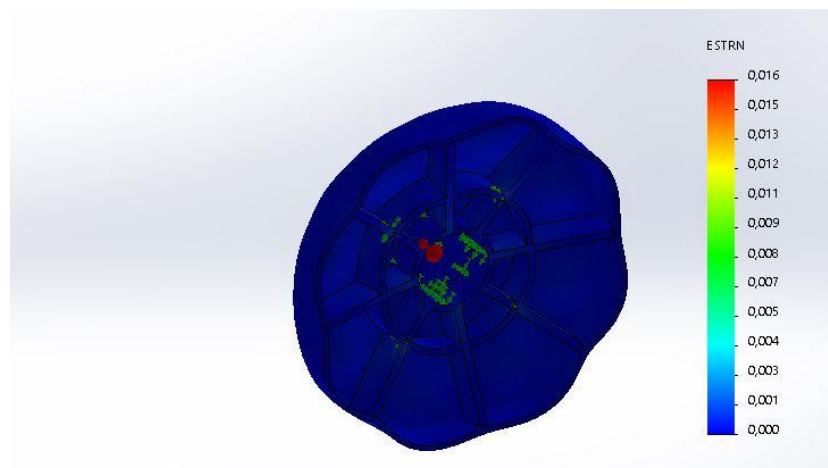


Figura 122. Resultados de deformaciones en el diseño 2 con material propuesto.

Las deformaciones unitarias que sufre el segundo diseño son insignificantes, ya que se asume que las deformaciones de entre 1-20 mm, o superiores, pueden causar problemas estructurales graves (**Figura 122**).

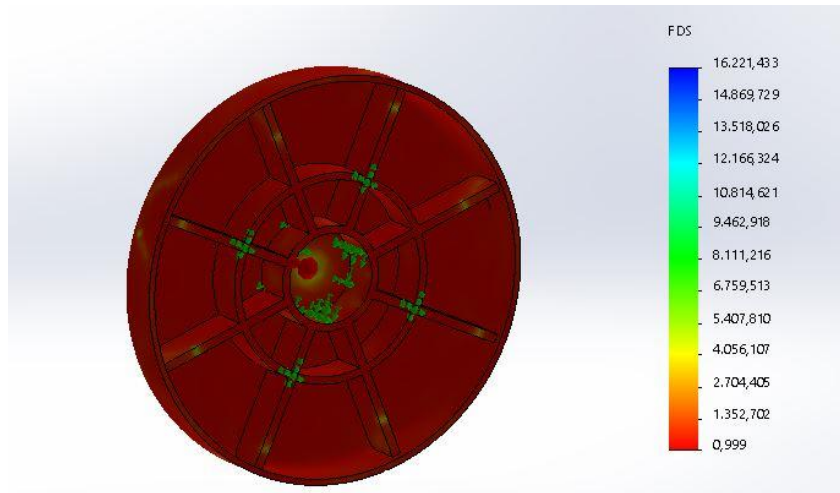


Figura 123. Resultados de coeficiente de seguridad del diseño 2 con material propuesto.

Para este tipo de pieza se busca un coeficiente de seguridad de 1,2 aproximadamente, habiendo de descartar coeficientes inferiores a 1. En este caso se consiguen coeficientes superiores a 1,2, aunque en la mayoría de la pieza se consiguen valores inferiores a 1, por lo que se debería realizar un nuevo diseño para optimizar la pieza (**Figura 123**).

Comparando ambos diseños, el primer diseño consigue mejores resultados en apartado de tensiones. Para saber con mejor exactitud, que ocasiona los problemas de diseño se realizaran las mismas simulaciones con PP.

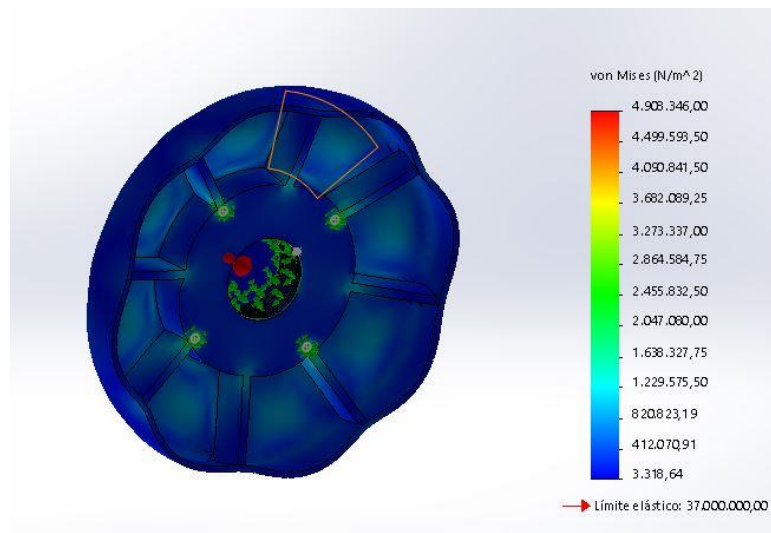


Figura 124. Resultados de tensiones en el diseño 1 con PP.

V. Apéndices

En la **Figura 124**, se puede observar que la máxima tensión que sufre la pieza es de 4,91 MPa, por lo que el sillín conseguiría aguantar el peso ya que el límite elástico del PP se encuentra en 37 MPa.

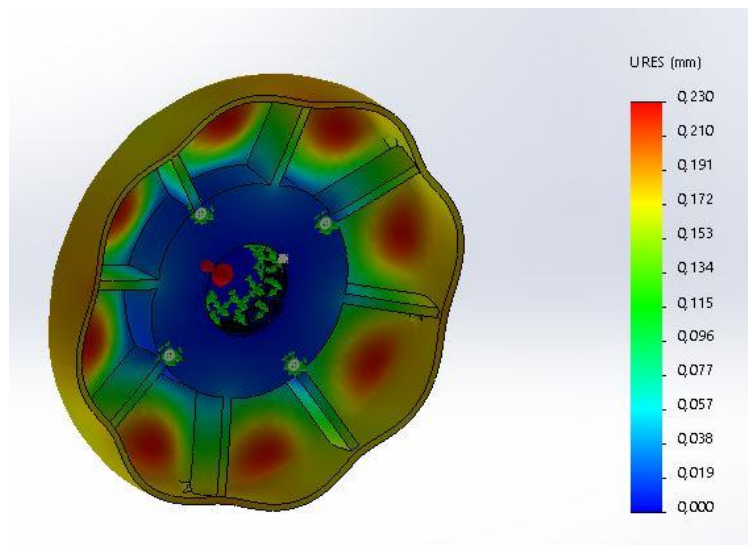


Figura 125. Resultados de desplazamientos en el diseño 1 para PP.

El diseño consigue un desplazamiento máximo de 0,23 mm, aunque no es elevado habría que tenerlas en cuenta para una posible producción (**Figura 125**).

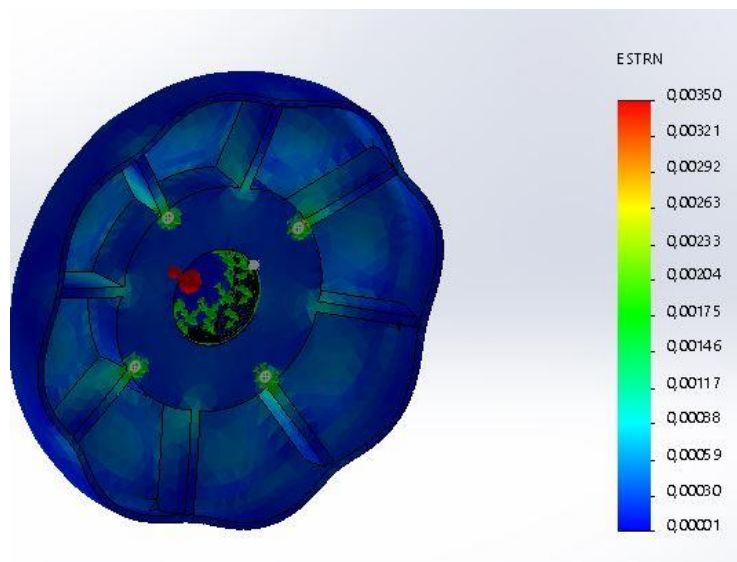


Figura 126. Resultados de deformaciones en el diseño 1 con PP.

Las deformaciones unitarias que sufre el primer diseño son insignificantes, ya que se asume que las deformaciones de entre 1-20 mm, o superiores, pueden causar problemas estructurales graves (**Figura 126**).

V. Apéndices

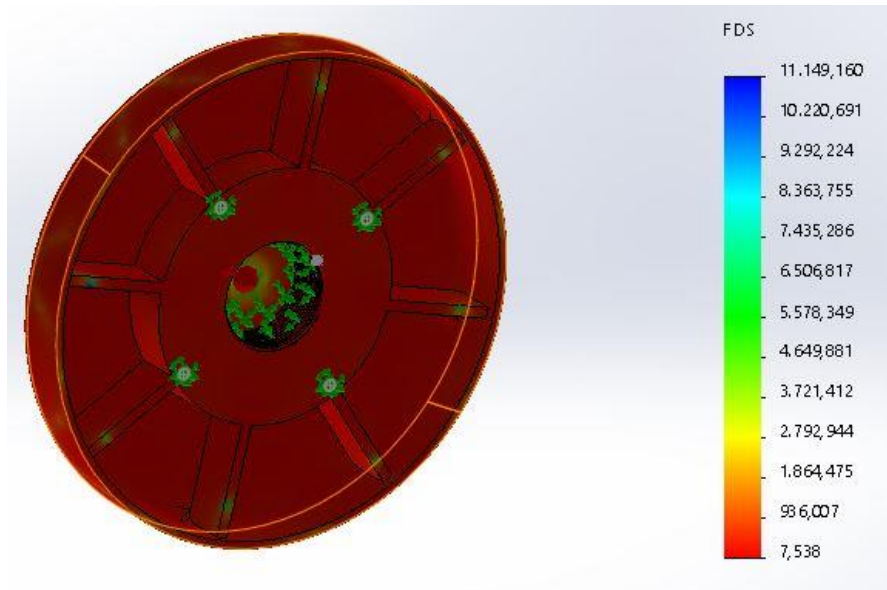


Figura 127. Resultados de coeficiente de seguridad del diseño 1 con PP.

Para este tipo de pieza se busca un coeficiente de seguridad de 1,2 aproximadamente, habiendo de descartar coeficientes inferiores a 1. En este caso se consiguen coeficientes superiores a 1,2 en la mayoría de la pieza por lo que está sobredimensionada (**Figura 127**).

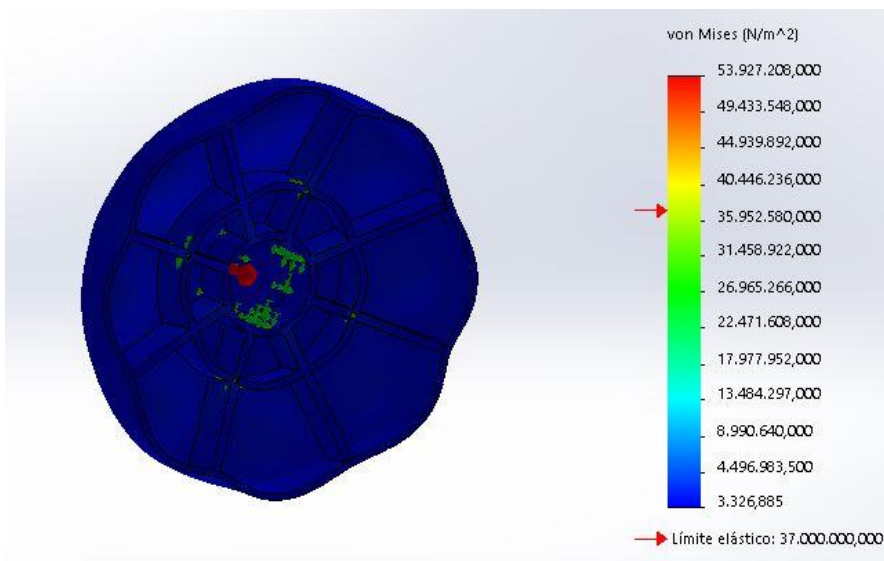


Figura 128. Resultados de tensiones en el diseño 2 con PP.

En la **Figura 128**, se puede observar que la máxima tensión que sufre la pieza es de 53,93 MPa, dicha tensión supera el límite elástico del que es 37 MPa, en este caso la pieza sufría graves problemas estructurales.

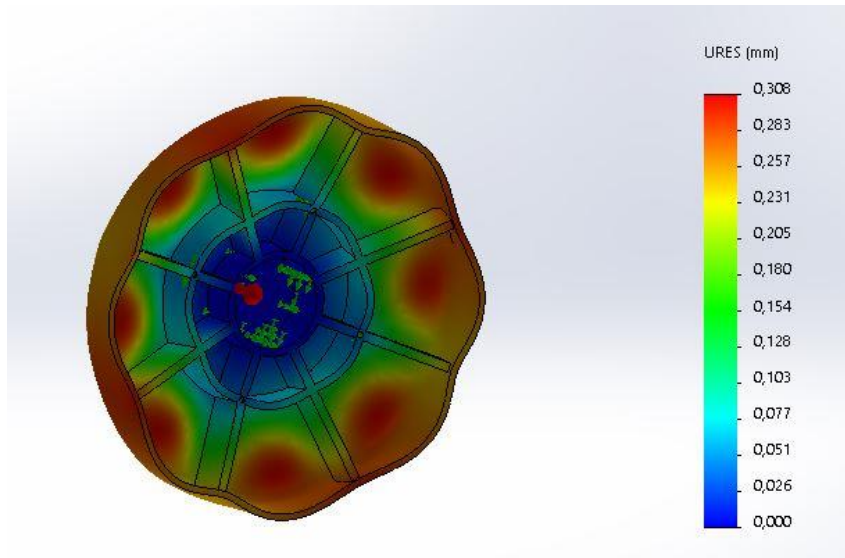


Figura 129. Resultados de desplazamientos en el diseño 2 para PP.

El diseño consigue un desplazamiento máximo de 0,31 mm, aunque no es muy elevado la simulación muestra que dichos desplazamientos causan inestabilidad en la pieza (Figura 129).

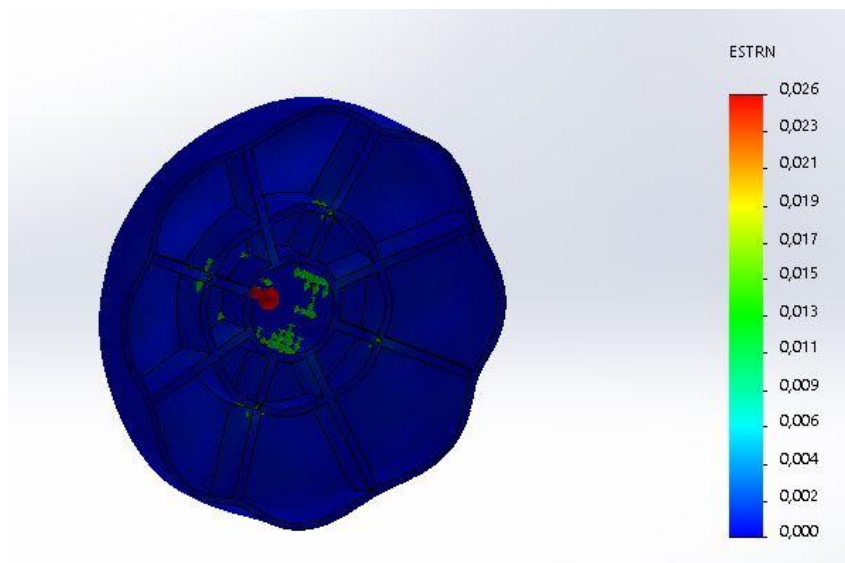


Figura 130. Resultados de deformaciones en el diseño 2 con PP.

Las deformaciones unitarias que sufre el primer diseño son insignificantes, ya que se asume que las deformaciones de entre 1-20 mm, o superiores, pueden causar problemas estructurales graves (Figura 130).

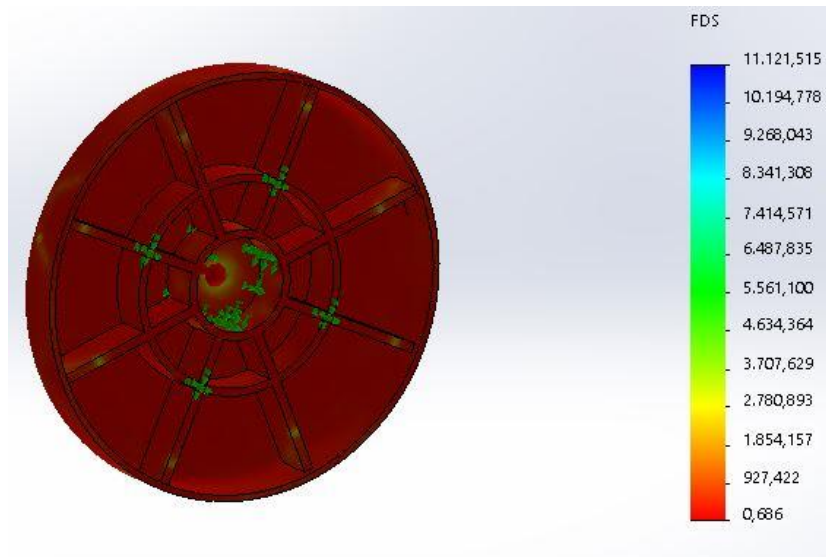


Figura 131. Resultados de coeficiente de seguridad del diseño 2 con PP.

Para este tipo de pieza se busca un coeficiente de seguridad de 1,2 aproximadamente, habiendo de descartar coeficientes inferiores a 1. En este caso se consiguen coeficientes superiores a 1,2, aunque en la mayoría de la pieza se consiguen valores inferiores a 1, por lo que se debería realizar un nuevo diseño para optimizar la pieza (**Figura 131**).

Al comparar los estudios realizados se puede observar que el material propuesto consigue mejores resultados que el PP, por lo que los problemas que sufren los diseños no son causados por los materiales. En lo que respecta al diseño 1, consigue unos buenos valores, a diferencia de los valores del segundo diseño, como en el caso de las tensiones que los resultados son preocupantes. Cabe añadir que en los resultados de coeficientes de seguridad ninguno de los diseños consigue resultados aceptables.

Comparando los resultados de diseño y simulación de inyección, el primer diseño consigue buenos resultados en el estudio de tensiones y deformaciones, aunque según los valores obtenidos en Moldflow no es factible para la producción. En lo que respecta al segundo diseño, los resultados del estudio de tensiones y deformaciones no consiguen resultados de calidad, aunque los valores obtenidos en Moldflow son aceptables.

Por lo que, se elige el segundo diseño, teniendo en cuenta que necesita una optimización para conseguir un coeficiente de seguridad superior al valor 1 y una mejora en el estudio de tensiones.

Para mejorar el segundo diseño se podría realizar:

- Primeramente realizar un estudio de optimización del diseño, para conocer que partes son de mayor interés para modificar. Entre ellas mejorar la parte central que es la que se encarga de la estabilidad de la pieza y la que deberá absorber las cargas.

V. Apéndices

- Un segundo paso, es realizar un estudio de cargas y deformaciones al taburete completo con las patas de acero, ya que estas conseguirán rebajar la carga del sillín.

Para finalizar, el material propuesto podría mejorar el diseño de PP, siempre y cuando se hayan realizado los cambios sugeridos en el segundo diseño.

V.4. Estudio de mercado

En el mercado existen una gran variedad de diseños de taburetes, y fabricados con una gran diversidad de materiales. En este proyecto se va a dar relevancia al taburete fabricado a partir de PP (**Figura 132**), ya que este material es el que se quiere sustituir. El estudio de mercado se realizó el 19/06/2020.



Figura 132. Taburete con sillín de polipropileno.

Para un diseño similar al propuesto, se han encontrado taburetes de varios materiales, desde otro material polimérico como el poliuretano hasta madera de pino.



Figura 133. Taburete con sillín poliuretano (izquierda) y taburete con sillín de madera de pino (derecha).

En el mercado se pueden encontrar tanto sillines, como taburetes completos. A continuación se presenta una tabla con varios precios de sillines, **Tabla 22**.

V. Apéndices

Precio Sillín	
Tapizado	17,67 €
Poliuretano	25,46 €
Material propuesto	8,00 €

Tabla 22. Precios de sillines.

Como se puede observar en la **Tabla 22** el precio que sea planteado para el material propuesto, que es de 8 €, no es el más elevado del mercado.

En lo que respecta a los precios para los taburetes completos, a continuación se presentan una variedad tanto de materiales como de precios, **Tabla 23**.

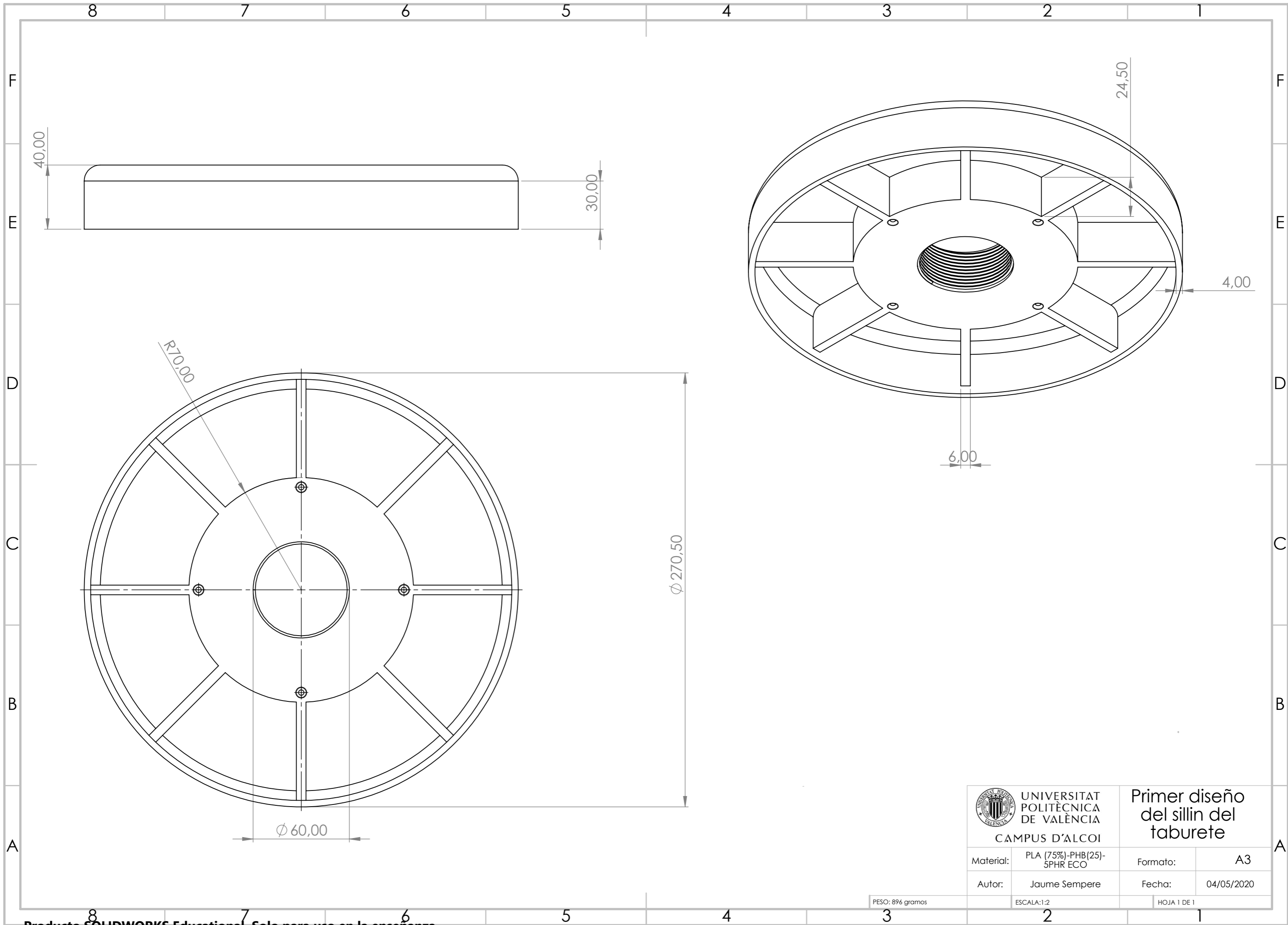
Precio Taburete Completo	
Polipropileno de alta resistencia	64,24 €
	49,00 €
Tapizado	56 €
Poliuretano	63,65 €
Madera de pino	60 €
Madera	80 €


Tabla 23. Precios de taburetes completos.

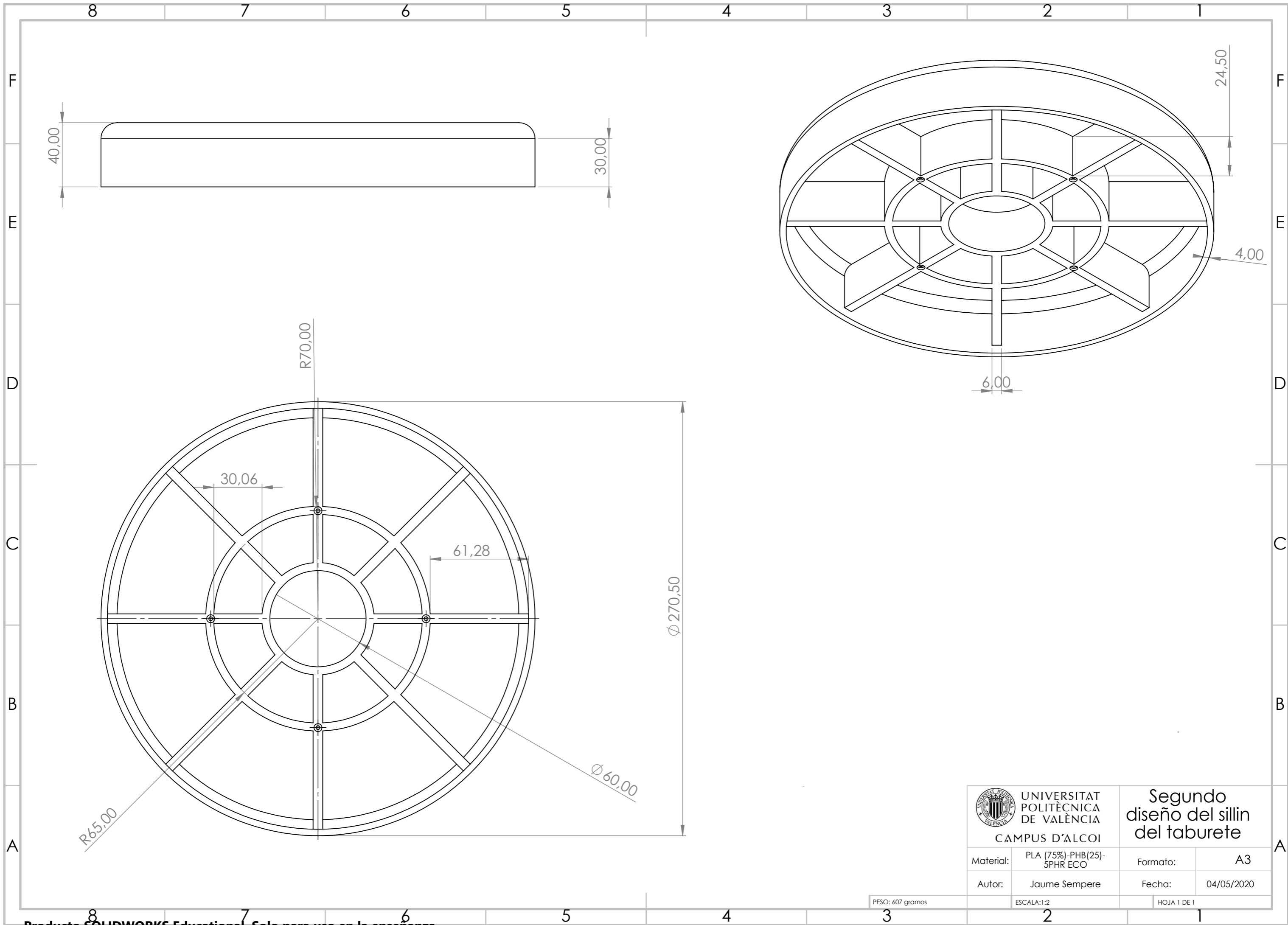
En el mercado se pueden encontrar taburetes con un diseño similar al propuesto que van desde los 49€ hasta los 80€. Los precios con más relevancia son los del PP que van desde 50€ hasta 65€, teniendo en cuenta que la materia prima para fabricar la parte del sillín es de 0,62€, para el material propuesto que cuesta 5,52€ el precio de un sillín completo estaría entre los 60-75€. El precio se ha estimado para que sea competitivo con las demás opciones, sin ser demasiado caro y con opción a conseguir realizar la inversión realizada.


Comparando el precio estimado para el material propuesto este es similar a las demás opciones que existen en el mercado. Aunque es la única que ofrece una alternativa de origen renovable y biodegradable.

v.5. Planos.



 UNIVERSITAT POLITÀCNICA DE VALÈNCIA CAMPUS D'ALCOI	Primer diseño del sillin del taburete	
	Material: PLA (75%)-PHB(25)-5PHR ECO	Formato: A3
Autor: Jaume Sempere	Fecha: 04/05/2020	
PESO: 896 gramos	ESCALA: 1:2	HOJA 1 DE 1



 UNIVERSITAT POLITÀCNICA DE VALÈNCIA CAMPUS D'ALCOI	Segundo diseño del sillín del taburete	
	Material: PLA (75%)-PHB(25)-5PHR ECO	Formato: A3
Autor: Jaume Sempere	Fecha: 04/05/2020	
PESO: 607 gramos	ESCALA: 1:2	HOJA 1 DE 1