



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

*[DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN  
DE MATERIALES BIODEGRADABLES  
QUE IMITAN LA MADERA BASADOS  
EN ÁCIDO POLILÁCTICO Y RESIDUO  
DE GRANO DE CAFÉ GASTADO]*

---

**MEMORIA PRESENTADA POR:**

*[Jorge Pozo Villar]*

**TUTOR/A:**

*[Rafael Antonio Balart Gimeno*

*Néstor Montañés Muñoz]*

[Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y Caracterización de  
Materiales]

**Convocatoria de defensa:** *[septiembre de 2021]*

## Resumen

“Desarrollo y caracterización de materiales biodegradables que imitan la madera basados en ácido poliláctico y residuos de grano de café gastado”

El objetivo de este proyecto es intentar encontrar un material polimérico biodegradable a base de ácido poliláctico (PLA), que incluya en su composición un residuo lignocelulósico. El residuo elegido para este estudio ha sido el grano (o semilla) de café gastado (SCG).

Para que estos dos materiales resulten miscibles, es necesario incorporar a la mezcla un agente compatibilizante. Se han elegido dos componentes que actuarían como compatibilizantes, y que, además, aportarían plastificación y una extensión de la cadena polimérica. Se usarán dos tipos diferentes: oligómeros de ácido láctico (OLA2) y oligómeros de ácido láctico con anhídrico maleico (OLA2mal).

Se han realizado un total de seis mezclas diferentes, las suficientes para poder estudiar los efectos de cada uno de los materiales en la mezcla. Estas combinaciones se prepararon y se inyectaron en moldes de probetas para los ensayos posteriores. Se han realizado una gran variedad de ensayos mecánicos, térmicos y químicos, para poder realizar una caracterización completa del material que se buscaba.

Palabras clave: Ácido poliláctico, Residuo de café, Oligómero, Caracterización, Biodegradabilidad.

## *Abstract*

“Development and characterization of biodegradable wood-like materials made from polylactic acid and spent coffee grounds wastes”

The main objective of this project is to develop a biodegradable material with a PLA polymer matrix. This new green composite must include in their creation a lignocellulose waste material. The Spent Coffee Grounds (SCG) were chosen to be that material.

A compatibilization agent is required for these two materials to blend correctly. For this role, two different solutions were studied, both based in oligomers of lactic acid, OLA2 and OLA2mal. One of those, OLA2mal, incorporates a maleic anhydride in its structure. Both of this compatibilization agents will increase the length of the polymeric strings and will also increase the plasticity of the final material.

A total of six different blends were created, needed for the study to be able to identify their effects on the material. These combinations were prepared and shaped in to standardized specimens by injection molding. A wide range of tests was made: Mechanical, thermal, and chemical. With the results of these tests, the characterization of the material is completed.

Keywords: Polylactic acid; Wasted coffee beans; Oligomer; Characterization; Biodegradability.

## Índice

AGRADECIMIENTOS.....	1
DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO.....	2
RESUMEN.....	2
Objetivo General.....	3
Objetivos Específicos.....	3
CAPÍTULO 1: Introducción – Materiales biodegradables.....	4
1.1    Polímeros convencionales.....	4
1.2    Polímeros biodegradables y biopolímeros.....	5
1.2.1    Ácido poliláctico.....	6
1.3    Aditivos de aprovechamiento.....	8
1.3.1    Residuo de semilla de café gastado.....	9
1.4    Agentes compatibilizantes.....	9
CAPÍTULO 2: Creación del material.....	12
2.1    PLA.....	12
2.2    SCG.....	12
2.3    Compatibilizantes: OLA2 y OLAmal.....	13
2.4    Composición de las mezclas.....	13
CAPÍTULO 3: Procesos de ensayo.....	14
3.1    Ensayo de tracción.....	14
3.2    Ensayo Charpy o de impacto.....	18
3.3    Ensayo de dureza Shore.....	19
3.4    Estudio morfológico mediante FESEM.....	20
3.5    DSC.....	21
3.6    TGA.....	24
3.7    Análisis dinámico-mecánico térmico o DMTA.....	24
3.8    Goniometría óptica.....	25

3.9	Colorimetría.....	26
3.10	Biodegradación.....	27
3.11	Ensayo de absorción de agua o water uptake.....	29
CAPÍTULO 4: Resultados experimentales.....		30
4.1	Ensayo de tracción.....	30
4.1.1	PLA.....	30
4.1.2	PLA+OLA2.....	31
4.1.3	PLA+OLA2mal.....	32
4.1.4	PLA+SCG.....	33
4.1.5	PLA+SCG+OLA2.....	34
4.1.6	PLA+SCG+OLA2mal.....	35
4.1.7	Comparación de resultados.....	37
4.2	Ensayo Charpy o de impacto.....	41
4.2.1	PLA.....	41
4.2.2	PLA+OLA2.....	42
4.2.3	PLA+OLA2mal.....	42
4.2.4	PLA+SCG.....	43
4.2.5	PLA+SCG+OLA2.....	43
4.2.6	PLA+SCG+OLA2mal.....	44
4.2.7	Comprobación de resultados.....	44
4.3	Ensayo de dureza Shore.....	45
4.3.1	PLA.....	46
4.3.2	PLA+OLA2.....	46
4.3.3	PLA+OLA2mal.....	46
4.3.4	PLA+SCG.....	47
4.3.5	PLA+SCG+OLA2.....	47
4.3.6	PLA+SCG+OLA2mal.....	47

4.3.7	Comprobación de resultados .....	47
4.4	Estudio morfológico mediante FESEM.....	48
4.4.1	PLA.....	49
4.4.2	PLA+OLA2 .....	51
4.4.3	PLA+OLA2mal.....	53
4.4.4	PLA+SCG .....	55
4.4.5	PLA+SCG+OLA2 .....	57
4.4.6	PLA+SCG+OLA2mal .....	59
4.4.7	Comprobación de resultados .....	61
4.5	DSC .....	61
4.5.1	PLA.....	61
4.5.2	PLA+OLA2 .....	62
4.5.3	PLA+OLA2mal.....	63
4.5.4	PLA+SCG .....	64
4.5.5	PLA+SCG+OLA2 .....	65
4.5.6	PLA+SCG+OLA2mal .....	66
4.5.7	Comprobación de resultados .....	66
4.6	TGA.....	67
4.6.1	PLA.....	67
4.6.2	PLA+OLA .....	68
4.6.3	PLA+OLA+MAL.....	68
4.6.4	PLA+SCG .....	69
4.6.5	PLA+SCG+OLA.....	69
4.6.6	PLA+SCG+OLA+MAL .....	70
4.6.7	Comprobación de resultados .....	70
4.7	Análisis dinámico-mecánico térmico o DMTA .....	72
4.7.1	PLA.....	73

4.7.2	PLA+OLA2 .....	74
4.7.3	PLA+OLA2mal.....	75
4.7.4	PLA+SCG .....	76
4.7.5	PLA+SCG+OLA2 .....	77
4.7.6	PLA+SCG+OLA2mal .....	78
4.7.7	Comprobación de resultados .....	79
4.8	Colorimetría.....	80
4.8.1	PLA.....	81
4.8.2	PLA+OLA2 .....	82
4.8.3	PLA+OLA2mal.....	82
4.8.4	PLA+SCG .....	82
4.8.5	PLA+SCG+OLA2 .....	83
4.8.6	PLA+SCG+OLA2mal .....	83
4.9	Biodegradación .....	83
4.9.1	PLA.....	84
4.9.2	PLA+OLA2 .....	84
4.9.3	PLA+OLA2mal.....	85
4.9.4	PLA+SCG .....	86
4.9.5	PLA+SCG+OLA2 .....	86
4.9.6	PLA+SCG+OLA2mal .....	87
4.9.7	Comprobación de resultados .....	87
4.10	Ensayo de absorción de agua .....	90
4.10.1	PLA.....	90
4.10.2	PLA+OLA2.....	90
4.10.3	PLA+OLA2mal .....	91
4.10.4	PLA+SCG .....	91
4.10.5	PLA+SCG+OLA2 .....	92

4.10.6	PLA+SCG+OLA2mal .....	92
4.10.7	Comprobación de resultados.....	92
CAPÍTULO 5: Conclusiones .....		94
RESUMEN FINAL.....		95
REFERENCIAS .....		96

## Lista de figuras

Figura 1: estructura monomérica del PE, PP y PVC .....	5
Figura 2: estructura monomérica del PC y POM.....	5
Figura 3: síntesis del PLA.....	7
Figura 4: estructura del PLA [9] .....	10
Figura 5: estructura de la celulosa [10].....	10
Figura 6: proceso de micronización del SCG .....	12
Figura 7: probeta tras un ensayo de tracción.....	17
Figura 8: probetas para ensayo Charpy .....	18
Figura 9: curva de un DSC. UNE-EN-ISO 11357-1:2016 .....	23
Figura 10: preparación de muestras para el ensayo de biodegradación .....	28
Figura 11: probetas de PLA tras el ensayo de tracción .....	31
Figura 12: probetas de PLA+OLA2 tras el ensayo de tracción .....	32
Figura 13: probetas de PLA+OLA2mal tras el ensayo de tracción .....	33
Figura 14: probetas de PLA+SCG tras el ensayo de tracción .....	34
Figura 15: probetas de PLA+SCG+OLA2 tras el ensayo de tracción.....	35
Figura 16: probetas de PLA+SCG+OLA2mal tras el ensayo de tracción .....	36
Figura 17: gráfica de carga máxima del ensayo de tracción .....	37
Figura 18: gráfica del módulo de Young del ensayo de tracción .....	38
Figura 19: gráfica del alargamiento en el ensayo de tracción.....	39
Figura 20: comparativa de una probeta de cada grupo tras el ensayo de tracción. De izquierda a derecha: PLA, PLA+OLA2, PLA+OLA2mal, PLA+SCG, PLA+SCG+OLA2, PLA+SCG+OLA2mal .....	40
Figura 21: gráfica de la absorción de energía en el ensayo Charpy .....	44
Figura 22: gráfica de la dureza Shore D para cada una de las mezclas.....	48
Figura 23: Imagen FESEM del PLA a 250 aumentos .....	49
Figura 24: Imagen FESEM del PLA a 500 aumentos.....	49
Figura 25: Imagen FESEM del PLA a 1000 aumentos.....	50
Figura 26: Imagen FESEM del PLA+OLA2 a 250 aumentos .....	51
Figura 27: Imagen FESEM del PLA+OLA2 a 500 aumentos .....	51
Figura 28: Imagen FESEM del PLA+OLA2 a 1000 aumentos.....	52
Figura 29: Imagen FESEM del PLA+OLA2mal a 250 aumentos.....	53
Figura 30: Imagen FESEM del PLA+OLA2mal a 500 aumentos .....	53

Figura 31: Imagen FESEM del PLA+OLA2mal a 1000 aumentos .....	54
Figura 32: Imagen FESEM del PLA+SCG a 250 aumentos .....	55
Figura 33: Imagen FESEM del PLA+SCG a 500 aumentos .....	55
Figura 34: Imagen FESEM del PLA+SCG a 1000 aumentos .....	56
Figura 35: Imagen FESEM del PLA+SCG+OLA2 a 250 aumentos.....	57
Figura 36: Imagen FESEM del PLA+SCG+OLA2 a 500 aumentos .....	57
Figura 37: Imagen FESEM del PLA+SCG+OLA2 a 1000 aumentos.....	58
Figura 38: Imagen FESEM del PLA+SCG+OLA2mal a 250 aumentos .....	59
Figura 39: Imagen FESEM del PLA+SCG+OLA2mal a 500 aumentos .....	59
Figura 40: Imagen FESEM del PLA+SCG+OLA2mal a 1000 aumentos .....	60
Figura 41: gráfica DSC del PLA .....	61
Figura 42: gráfica DSC del PLA+OLA2.....	62
Figura 43: gráfica DSC del PLA+OLA2mal .....	63
Figura 44: gráfica DSC del PLA+SCG .....	64
Figura 45: gráfica DSC del PLA+SCG+OLA2 .....	65
Figura 46: gráfica DSC del PLA+SCG+OLA2mal.....	66
Figura 47: curva TGA para el PLA .....	67
Figura 48: curva TGA para el PLA+OLA .....	68
Figura 49: curva TGA para el PLA+OLA+MAL.....	68
Figura 50: curva TGA para el PLA+SCG.....	69
Figura 51: curva TGA para el PLA+SCG+OLA .....	69
Figura 52: curva TGA para el PLA+SCG+OLA+MAL .....	70
Figura 53: gráfica resumen con todas las curvas de las TGAs.....	70
Figura 54: Gráfica ampliada del inicio de la degradación durante el ensayo de TGA.....	71
Figura 55: Gráfica ampliada del final de la degradación durante el ensayo de TGA .....	71
Figura 56: gráfica del módulo de almacenamiento del PLA .....	73
Figura 57: gráfica del factor de amortiguamiento del PLA .....	73
Figura 58: gráfica del módulo de almacenamiento del PLA+OLA2 .....	74
Figura 59: gráfica del factor de amortiguamiento del PLA+OLA .....	74
Figura 60: gráfica del módulo de almacenamiento del PLA+OLA2mal .....	75
Figura 61: gráfica del factor de amortiguamiento del PLA+OLA2mal .....	75
Figura 62: gráfica del módulo de almacenamiento del PLA+SCG .....	76

Figura 63: gráfica del factor de amortiguamiento del PLA+SCG.....	76
Figura 64: gráfica del módulo de almacenamiento del PLA+SCG+OLA2 .....	77
Figura 65: gráfica del factor de amortiguamiento del PLA+SCG+OLA2.....	77
Figura 66: gráfica del módulo de almacenamiento del PLA+SCG+OLA2mal....	78
Figura 67: gráfica del factor de amortiguamiento del PLA+SCG+OLA2mal.....	78
Figura 68: gráfica resumen con todos los módulos de almacenamiento de DMTA .....	79
Figura 69: gráfica resumen con todos los factores de amortiguamiento de DMTA .....	80
Figura 70: Probetas durante el ensayo de colorimetría.....	81
Figura 71: evolución de la biodegradación de los diferentes materiales .....	89

## Lista de tablas

Tabla 1: resumen de las mezclas y porcentajes en masa de cada uno de sus componentes .....	13
Tabla 2: resultados del ensayo de tracción para el PLA .....	30
Tabla 3: resultados del ensayo de tracción para el PLA+OLA2 .....	31
Tabla 4: resultados del ensayo de tracción para el PLA+OLA2mal .....	32
Tabla 5: resultados del ensayo de tracción para el PLA+SCG.....	33
Tabla 6: resultados del ensayo de tracción para el PLA+SCG+OLA2.....	34
Tabla 7: resultados del ensayo de tracción para el PLA+SCG+OLA2mal.....	35
Tabla 8: resultados del ensayo Charpy para el PLA .....	41
Tabla 9: resultados del ensayo Charpy para el PLA+OLA2.....	42
Tabla 10: resultados del ensayo Charpy para el PLA+OLA2mal.....	42
Tabla 11: resultados del ensayo Charpy para el PLA+SCG.....	43
Tabla 12: resultados del ensayo Charpy para el PLA+SCG+OLA2 .....	43
Tabla 13: resultados del ensayo Charpy para el PLA+SCG+OLA2mal .....	44
Tabla 14: resultados del ensayo de dureza para el PLA.....	46
Tabla 15: resultados del ensayo de dureza para el PLA+OLA2 .....	46
Tabla 16: resultados del ensayo de dureza para el PLA+OLA2mal.....	46
Tabla 17: resultados del ensayo de dureza para el PLA+SCG.....	47
Tabla 18: resultados del ensayo de dureza para el PLA+SCG+OLA2 .....	47
Tabla 19: resultados del ensayo de dureza para el PLA+SCG+OLA2mal .....	47
Tabla 20: pesos iniciales de las probetas de biodegradación de PLA .....	84
Tabla 21: peso de cada probeta de PLA tras su extracción .....	84
Tabla 22: porcentaje de masa perdido por las probetas de PLA durante la biodegradación .....	84
Tabla 23: pesos iniciales de las probetas de biodegradación de PLA+OLA2.....	84
Tabla 24: peso de cada probeta de PLA+OLA2 tras su extracción .....	85
Tabla 25: porcentaje de masa perdido por las probetas de PLA+OLA2 durante la biodegradación .....	85
Tabla 26: pesos iniciales de las probetas de biodegradación de PLA+OLA2mal	85
Tabla 27: peso de cada probeta de PLA+OLA2mal tras su extracción.....	85
Tabla 28: porcentaje de masa perdido por las probetas de PLA+OLA2mal durante la biodegradación .....	85

Tabla 29: pesos iniciales de las probetas de biodegradación de PLA+SCG .....	86
Tabla 30: peso de cada probeta de PLA+SCG tras su extracción.....	86
Tabla 31: porcentaje de masa perdido por las probetas de PLA+SCG durante la biodegradación .....	86
Tabla 32: pesos iniciales de las probetas de biodegradación de PLA+SCG+OLA2 .....	86
Tabla 33: peso de cada probeta de PLA+SCG+OLA2 tras su extracción .....	86
Tabla 34: porcentaje de masa perdido por las probetas de PLA+SCG+OLA2 durante la biodegradación .....	87
Tabla 35: pesos iniciales de las probetas de biodegradación de PLA+SCG+OLA2mal.....	87
Tabla 36: peso de cada probeta de PLA+SCG+OLA2mal tras su extracción.....	87
Tabla 37: porcentaje de masa perdido por las probetas de PLA+SCG+OLA2mal durante la biodegradación .....	87
Tabla 38: Peso de la probeta durante el ensayo de Water Uptake para el PLA .	90
Tabla 39: Porcentaje de agua absorbido por la probeta de PLA .....	90
Tabla 40: Peso de la probeta durante el ensayo de Water Uptake para el PLA+OLA2 .....	90
Tabla 41: Porcentaje de agua absorbido por la probeta de PLA+OLA2.....	91
Tabla 42: Peso de la probeta durante el ensayo de Water Uptake para el PLA+OLA2mal .....	91
Tabla 43: Porcentaje de agua absorbido por la probeta de PLA+OLA2mal .....	91
Tabla 44: Peso de la probeta durante el ensayo de Water Uptake para el PLA+SCG .....	91
Tabla 45: Porcentaje de agua absorbido por la probeta de PLA+SCG.....	91
Tabla 46: Peso de la probeta durante el ensayo de Water Uptake para el PLA+SCG+OLA2.....	92
Tabla 47: Porcentaje de agua absorbido por la probeta de PLA+SCG+OLA2 ....	92
Tabla 48: Peso de la probeta durante el ensayo de Water Uptake para el PLA+SCG+OLA2mal.....	92
Tabla 49: Porcentaje de agua absorbido por la probeta de PLA+SCG+OLA2mal .....	92

## **AGRADECIMIENTOS**

Con la finalización de este trabajo se completa otra etapa formativa en mi vida, que me ha preparado para dar el salto a la vida laboral.

Gracias a mis padres, y a toda mi familia; que, sin dudarlo, me lo han dado todo para poder realizar este máster. Siempre os estaré agradecido por haberme ayudado a perseguir mi sueño y poder formarme en aquello que realmente me gusta y me apasiona.

Quiero agradecer a los profesores a los que he tenido la suerte de conocer durante el máster, que se han esforzado por ofrecernos, no sólo su conocimiento, si no su visión del mundo y de todo lo que puede ofrecernos. Habéis conseguido que el campus de Alcoy haya sido mi segunda casa. Gracias Rafael, Lourdes, Néstor, Beatriz, Juan, Samuel, David; y a todos los demás. Estos años de pandemia no han sido fáciles y todos ellos se han esforzado y sacrificado por darnos la mejor educación posible.

A Luis Quiles; por su necesaria y agradecida ayuda durante el desarrollo de este proyecto.

Gracias a mis compañeros, sin los cuales, este máster no habría sido igual.

A mis amigos, que a pesar de haberme ido lejos, siempre me han recibido con los brazos abiertos.

Y gracias a Mercedes, por ser mi punto de apoyo, por ayudarme en todo lo que he necesitado, y por haber estado a mi lado.

## **DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO**

Este trabajo consiste en la creación, estudio y caracterización de un material biodegradable basado en el ácido poliláctico (PLA) y el residuo de café. Se estudiarán características mecánicas, físicas y térmicas para poder ofrecer unas características completas de dicho material. Para encontrar la mejor combinación de estos materiales, se han realizado varias pruebas con diferentes combinaciones de materiales y compatibilizantes.

## **RESUMEN**

El objetivo de este proyecto es intentar encontrar un material polimérico biodegradable a base de PLA, que incluya en su composición un residuo lignocelulósico. El residuo elegido para este estudio ha sido el grano (o semilla) de café gastado (SCG).

Para que estos dos materiales resulten miscibles, es necesario incorporar a la mezcla un agente compatibilizante. Esto se debe a que, según su estructura molecular, el PLA es un material hidrofóbico mientras que la celulosa es un material hidrofílico. Se han elegido dos componentes que actuarían como compatibilizantes, y que, además, aportarían plastificación y una extensión de la cadena polimérica. Se usarán dos tipos diferentes: oligómeros de ácido láctico (OLA2) y oligómeros de ácido láctico con anhídrico maleico (OLA2mal).

Se han realizado un total de seis mezclas diferentes, las suficientes para poder estudiar los efectos de cada uno de los materiales en la mezcla. Estas combinaciones se prepararon y se inyectaron en moldes de probetas para los ensayos posteriores. Se han realizado una gran variedad de ensayos mecánicos y químicos, para poder realizar una caracterización completa del material que se buscaba.

## Objetivo General

El fin último del proyecto consiste en la creación y caracterización de un material nuevo, biodegradable, y que utiliza un residuo industrial para su creación.

## Objetivos Específicos

- Investigación sobre los diferentes materiales utilizados durante la creación del material.
- Fabricación de las probetas mediante un proceso de inyección.
- Realización de los diferentes ensayos mecánicos y químicos, para poder realizar una caracterización completa del material.
- Comparación de los resultados obtenidos y elaboración de conclusiones.

# **CAPÍTULO 1: Introducción – Materiales biodegradables**

Desde hace unos años el ámbito de la ciencia de los materiales se ha volcado en la creación de materiales biodegradables. Esto es debido al increíble y preocupante aumento de residuos poliméricos derivados del petróleo que es posible encontrar en cualquier parte del mundo. Pero, para conseguir llegar a la sustitución de los polímeros comunes, bien asentados en la industria y con poca capacidad de degradación en el medio ambiente; es necesario que se creen nuevos materiales biodegradables, más respetuosos con el medio ambiente, y cuyas propiedades igualen o incluso superen a las de los polímeros convencionales.

El mundo actual está sumido en una vorágine de consumo y deshecho de plásticos. En su mayoría, materiales con un tiempo de uso muy corto y que tardan siglos en descomponerse. Alrededor de 100 millones de toneladas de plástico se producen cada año, de las cuales, un 30% se estima que es utilizado en material de embalaje, cuya vida útil es extremadamente corta. A día de hoy se buscan diferentes alternativas que sean menos perjudiciales para el medio ambiente. [1]

## **1.1 Polímeros convencionales**

Es posible remontarse a finales del siglo XIX para encontrar los primeros polímeros macromoleculares, que fueron creados de forma empírica sin una comprensión completa de sus capacidades. Puede que sea debido a estos orígenes abruptos por los que, incluso a día de hoy, los términos de “polímero”, “plástico” e incluso “macromolécula” son difusos entre sí. E incluso por encima de estos términos, la poca comprensión de la gente sobre lo que es “natural” y lo que es “sintético”. [2]

Dentro de este grupo es posible encontrar polímeros, tanto termoplásticos como termoestables, de uso diario y ampliamente extendidos en su uso: Poliestireno (PS), polietileno (PE), policarbonato (PC), Metacrilato, PVC, poliamidas... En la

figura 1.1 y 1.2 se puede apreciar la estructura química de alguno de estos materiales.

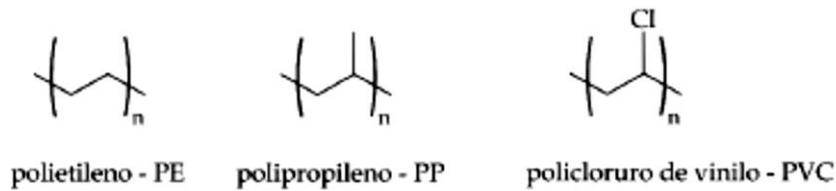


Figura 1: estructura monomérica del PE, PP y PVC

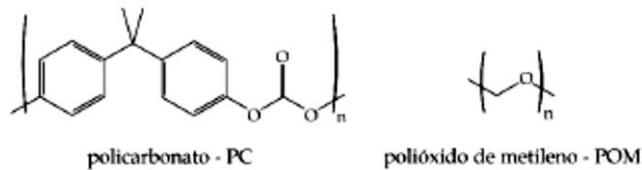


Figura 2: estructura monomérica del PC y POM

Estos polímeros cuentan con innumerables ventajas. Es posible encontrar tanto materiales de uso común como plásticos técnicos de altas prestaciones. Pero no pueden ser considerados como biodegradables; porque, aunque sufran cambios en su estructura y cambien sus propiedades al estar expuestos a la radiación UV, al agua o a altas temperaturas; su tiempo de desaparición en la naturaleza es muy alto.

## 1.2 Polímeros biodegradables y biopolímeros

Una de las alternativas a estos materiales es la creación de polímeros biodegradables, capaces de desintegrarse en condiciones de compost. Estos mantienen sus propiedades durante su vida útil, pero, una vez desechados, sufren cambios en su estructura química que les permite descomponerse en componentes compatibles con el medio ambiente. La biodegradación se lleva a cabo por agentes biológicos tales como enzimas, bacterias u otros microorganismos; así como la exposición a los elementos (radiación UV del sol, agua, etc). [1]

Es posible separar estos en varios grupos: polímeros sintéticos diseñados para una mayor degradación, polímeros naturales modificados y biopolímeros.

Se han realizado diversos esfuerzos en conseguir transformar polímeros sintéticos derivados del petróleo en materiales capaces de biodegradarse. Aunque siguen proviniendo de una materia prima altamente contaminante y con una vida limitada; su impacto medioambiental generado en el momento de desecharse se reduce. Los materiales con los que se han realizado mayores avances dentro de esta categoría son los poliésteres alifáticos y aromáticos. [3]

Dentro de los polímeros naturales modificados podemos encontrar materiales como el acetato de celulosa o los polialcanatos.

Se entiende como biopolímeros materiales plásticos que provienen de diversas fuentes naturales y son fácilmente biodegradables. Es posible encontrar materiales de origen animal (colágeno), origen marino (quitina/quitosina), origen agrícola (almidón, polisacáridos y proteínas) y de origen microbiano (PLA). [4]

Estos materiales son realmente atractivos desde el punto de vista ecológico tanto por su rapidez de degradación, como por, en la mayoría de los casos, la abundancia de la materia prima de la que provienen, o la facilidad de su obtención. Cabe destacar el caso del almidón termoplástico. Altamente utilizado y extendido hoy en día en su uso para bolsas de plástico, es posible crear este material a partir de materias primas abundantes, como es el maíz o la patata.

Otro de los materiales que están tomando un papel predominante dentro de los biopolímeros, y en el que se centra este trabajo es el ácido poliláctico o PLA.

### 1.2.1 Ácido poliláctico

El PLA es el polímero derivado del monómero del ácido láctico. Es un material que, aun siendo conocido desde hace años, está aumentando su importancia y su impacto en el mundo de los polímeros. Gracias a diversos tratamientos es posible alterar sus propiedades para adaptarse a las necesidades concretas de cada aplicación. En muchos de estos casos, las modificaciones vienen dadas a partir de la copolimerización, tratamientos superficiales o mezcla con otros componentes. [5]

De forma inalterada, presenta un elevado grado de cristalinidad (superior al 35%) debido a su estereorregularidad. Esto le confiere una alta resistencia a la tensión y una baja elongación, con un módulo de Young bastante alto. Cuenta con un alto punto de fusión, entre los 150 y los 160 °C, y su temperatura de transición vítrea ronda los 65 °C. [1]

Su formación, que puede apreciarse en la figura 3, parte de la lactida, el diester (dinero) cíclico del ácido láctico. Debido a la naturaleza asimétrica o quiral del ácido láctico, existen diferentes variantes de la lactida.

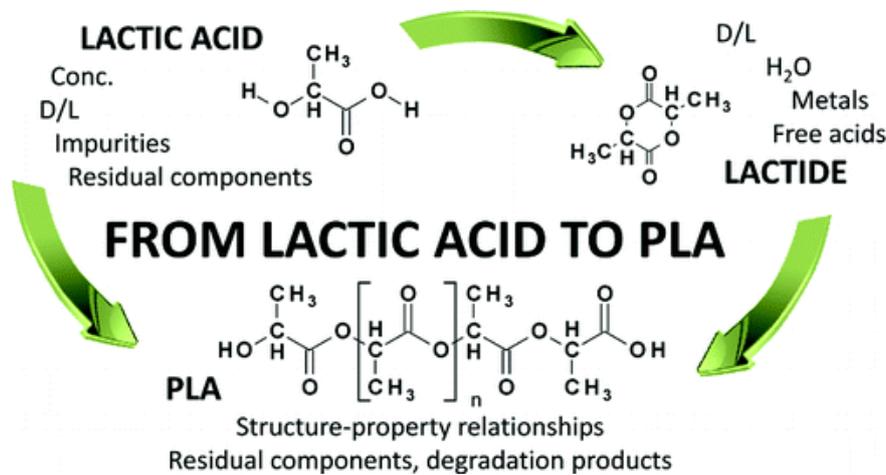


Figura 3: síntesis del PLA

Para lograr obtener el ácido poliláctico, es necesario obtener primero la lactida. Esta se consigue tras un proceso de despolimerización de un oligómero de ácido láctico. Este oligómero es cadena polimérica de muy corta longitud y con un bajo peso molecular. Es conseguido con una polimerización de crecimiento escalonado, que, tras una degradación térmica, da lugar a la lactida; aparte de otros subproductos como agua, ácido láctico y oligómeros. [5]

Con esta lactida, es posible llevar a cabo un proceso de polimerización ROP (open-ring polymerization) para crear largas cadenas de alto peso molecular.

De manera alternativa, es posible sintetizar el PLA a través del ácido láctico, sin necesidad de conseguir la lactida. Se lleva a cabo una polimerización por

policondensación. El inconveniente de este método frente al anterior es que las cadenas obtenidas no tienen tan alto peso molecular.

### 1.3 Aditivos de aprovechamiento

Tal y como se ha comentado anteriormente, una de las necesidades que deben cubrir los biopolímeros es desarrollar altas prestaciones para sus usos a nivel industrial en diferentes sectores. Una de las opciones para llegar a este objetivo, y en la que se basa este trabajo, es la inclusión de un aditivo natural vegetal que consiga ampliar el rendimiento de estos materiales.

Para poder mantener las cualidades biodegradables de los polímeros utilizados, es necesario que estos aditivos puedan ser totalmente compostables. Además, para mantener el compromiso de responsabilidad con el medio ambiente, son ampliamente utilizados materiales lignocelulósicos provenientes del deshecho de industrias como la alimentaria o la agraria/forestal. Estos materiales ofrecen un bajo precio, ya que son considerados residuos o subproductos para muchas de estas industrias; y, además, son naturales en su origen, además de ser biodegradables. [6]

Algunos de estos aditivos, de los cuales es posible encontrar numerosos artículos, son:

- Cáscaras de frutos secos (almendras, cacahuètes, pistachos...). [6]
- Pielés de frutas (piña, naranja, mango...). [7]
- Plantas marinas (*Posidonia oceánica*). [8]
- Mazorcas de maíz.

El lado complejo de la incorporación de estos materiales a la matriz polimérica reside en la complejidad de adhesión de la interfaz matriz-aditivo; así como la formación de agregaciones de estas partículas lignocelulósicas. Como ya se ha comentado anteriormente, por lo general, los polímeros son altamente hidrofóbicos; mientras que estas partículas celulósicas, son extremadamente hidrofílicas. Esta gran diferencia química acaba siendo responsable de su baja compatibilidad.

Para poder sobreponerse a este fenómeno es necesario añadir a la mezcla un agente compatibilizante, que consiga aumentar la adhesión entre ambos componentes. Estos compatibilizantes consiguen crear puentes de unión entre las moléculas del polímero y las de la lignocelulosa.

### 1.3.1 Residuo de semilla de café gastado

Para la realización de este estudio se ha trabajado con residuo de grano, o semilla, de café gastado (SCG). Este material ha sido suministrado por Licores Sinc. S.A., en Alcoy. Utilizado para hacer el denominado café licor, en su proceso industrial se extrae el sabor del café para añadirse al alcohol, quedando como residuo, el grano gastado de café. Este es el material del que partimos en este estudio.

Para poder considerar este residuo como un aditivo para nuestro polímero es necesario realizar diferentes pasos.

Lo primero es realizar un secado de los granos de café en una estufa industrial. El objetivo de este es eliminar los posibles restos de agua y alcohol que puedan quedar en la semilla.

Tras este secado, el grano de café se muele en un molinillo, quedando triturado. Una vez triturado, se mantiene en la estufa hasta su siguiente proceso.

Para poder incorporar el SCG al PLA es necesario micronizar el café molido. Para ello se introduce el café en una micronizadora de centrifugación, y se recoge el producto. Estos granos, ahora de tamaño micrométrico, son aptos para incluir en la mezcla de inyección. Se mantendrán en la estufa hasta ese momento para evitar que absorban agua.

## 1.4 Agentes compatibilizantes

Para que la mezcla del PLA con el SCG sea correcta y tal y como se ha comentado anteriormente, es necesario incluir en la mezcla algún agente compatibilizante, que sea capaz de crear lazos de unión entre la estructura del PLA, figura 4, y la de la celulosa del SCG, figura 5.

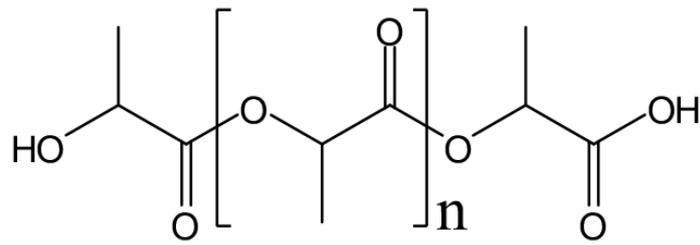


Figura 4: estructura del PLA [9]

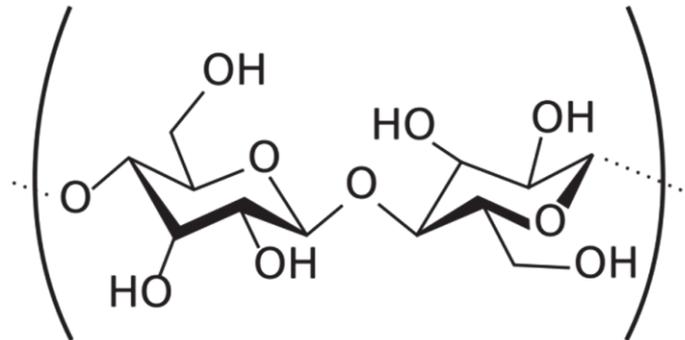


Figura 5: estructura de la celulosa [10]

En estas dos figuras es sencillo observar algunas de las diferencias que impiden que ambos materiales sean miscibles correctamente; por ejemplo, en el caso de los enlaces OH. La celulosa, altamente hidrofílica debido al gran número de enlaces OH; mientras que el PLA, hidrófoba, ya que los únicos enlaces OH se encuentran en los extremos de la cadena.

Es por ello necesario añadir a la mezcla agentes compatibilizantes que consigan crear uniones entre ambas cadenas. En otros estudios realizados en esta misma universidad se han utilizado con éxito aceites de origen natural como compatibilizantes. [3] [7] Es necesario modificar estos aceites para que se adecúen a las necesidades del polímero, ya sea añadiendo epoxi-acrilato o anhídrico maleico, para conseguir aceites vegetales epoxizados o maleinizados.

Durante el planteamiento del proyecto se sopesó el alcance que podría tener el aceite vegetal propio de los granos de café, pero la idea fue descartada por no ser lo suficientemente abundantes.

Como alternativa a esto, y de forma novedosa en la creación de este tipo de materiales, se optó por incluir en la mezcla oligómeros de ácido láctico (OLA). Se han utilizado dos tipos de OLA, un primer tipo, denominado OLA2, y una segunda

variante, que incluye en su estructura un anhídrido maleico internamente. Estos materiales son sumamente novedosos ya que son productos experimentales de la empresa Consensia Química Inc. (Barcelona), a los que agradecemos su participación en el proyecto.

El objetivo de añadir OLA al PLA es conseguir mejorar la plasticidad del PLA, su ductilidad y una mejor miscibilidad con los aditivos. [11]

## CAPÍTULO 2: Creación del material

### 2.1 PLA

El PLA utilizado en este proyecto ha sido suministrado por Corbion (Ámsterdam, Países Bajos). Se trata de una resina de PLA de grado PURAPOL L130, con un 99% de L-isómeros. Posee una densidad de 1,24 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez de 16 g/10 minutos (a 210 °C y con una carga de 2,16 kg).

### 2.2 SCG

Los granos de café, ya procesados por la industria, han sido proporcionados por la empresa, Licores Sinc. S.A., en Alcoy. Las semillas han permanecido en una estufa deshumificante a un mínimo de 40°C durante al menos 48 h. Tras este proceso, y utilizando un molinillo de café, se han molido los granos para conseguir un material lo suficientemente pequeño como para poder utilizarlo en la micronizadora centrífuga. El café molido se introduce en la micronizadora (Retsch) a 14 000 rpm haciéndolo pasar por una rejilla de 250 µm. El café, ahora en polvo de tamaño microscópico, se recoge de la máquina y vuelve a la estufa, bajo las mismas condiciones, hasta el momento de ser incluido en la mezcla de inyección. En la figura 6 es posible observar los cambios que sufre el SCG durante este proceso.



Figura 6: proceso de micronización del SCG

### 2.3 Compatibilizantes: OLA2 y OLAmal

Estos materiales son productos experimentales de la empresa Consensia Química Inc. (Barcelona). Se han seguido los porcentajes de mezcla recomendados para realizar las diferentes composiciones.

### 2.4 Composición de las mezclas

Se han creado un total de 6 composiciones diferentes, para poder realizar una caracterización completa de los materiales, estudiar las diferencias entre ellas, y poder apreciar el efecto de cada uno de los aditivos en la mezcla.

En la tabla 1 se resumen estas mezclas y se indican sus cantidades de cada componente:

<b>Muestra</b>	<b>PLA (%masa)</b>	<b>SCG (%masa)</b>	<b>OLA2 (%masa)</b>	<b>OLA2mal (%masa)</b>
<b>PLA</b>	100	0	0	0
<b>PLA+OLA2</b>	90	0	10	0
<b>PLA+OLA2mal</b>	90	0	0	10
<b>PLA+SCG</b>	80	20	0	0
<b>PLA+SCG+OLA2</b>	70	20	10	0
<b>PLA+SCG+OLA2mal</b>	70	20	0	10

Tabla 1: resumen de las mezclas y porcentajes en masa de cada uno de sus componentes

El resultante de cada una de estas combinaciones es extruido en primer lugar, consiguiendo mezclar el material de forma homogénea. La máquina extrusora utilizada ha sido una extrusora de doble husillo de Construcciones Mecánicas Dupra S.L. (Alicante). Una vez el material extruido ha terminado de enfriar, es triturado, y el resultado de este procedimiento se utiliza para alimentar la máquina de inyección en molde; que permite crear las diferentes probetas con las que se realizarán los ensayos consiguientes. La máquina de inyección utilizada es una inyectora Meteor 270/75 de Mateu & Solé (Barcelona).

El perfil de temperaturas de la máquina ha sido el siguiente, según su paso por la máquina: 170 °C en la tolva de alimentación, 175 °C, 180 °C y 185 °C en la boquilla de inyección. El molde ha permitido crear probetas normalizadas con un espesor de 4 mm.

Las probetas se han mantenido en una atmósfera controlada para evitar la absorción de humedad por el PLA.

## **CAPÍTULO 3: Procesos de ensayo**

Estos procesos se llevan a cabo con dos objetivos principales. El primero, poder caracterizar de forma completa y adecuada el material cuya creación se ha descrito anteriormente. Es necesario poder aportar todos los datos necesarios sobre las características mecánicas y químicas de dicho material.

El segundo, poder conocer de manera concreta la influencia de cada uno de los aditivos utilizados; tanto del SCG como de los compatibilizantes. Esto servirá como referencia en el caso de que surja la necesidad de realizar modificaciones en su composición, para poder estimar los resultados de dicho cambio. De igual forma, nos permitirá encontrar defectos, fallos, o comportamientos inesperados de dichos materiales.

Se han realizado varios ensayos tanto mecánicos como térmicos y químicos, detallados a continuación.

### **3.1 Ensayo de tracción**

El ensayo de tracción es un procedimiento mecánico destructivo utilizado para obtener, mediante medición directa o por cálculos posteriores, varias características físicas del material. Es posible medir el módulo de Young, la tensión de rotura, la elongación máxima o el coeficiente de Poisson, entre otras.

Las normas utilizadas y consultadas para la realización del ensayo han sido las normas UNE-EN-ISO 527-1:2012 y UNE-EN-ISO 527-2:2012, sobre el ensayo de tracción para materiales. La máquina utilizada es una máquina de ensayos universal ELIB 50 de S.A.E Iberetst (Madrid).

Los parámetros iniciales y los resultados de medición más importantes del ensayo se detallan a continuación, tal y como vienen indicados en la norma:

- Velocidad del ensayo,  $v$ : Se mide en milímetros por minuto (mm/min). Velocidad a la que se separan las mordazas. Es el principal parámetro del ensayo y debe de estar en los valores especificados por la norma.

- Espesor de la probeta,  $h$ : se mide en milímetros (mm). Es la dimensión más pequeña de la sección central de la probeta.
- Anchura de la probeta,  $b$ : se mide en milímetros (mm). Es la dimensión más grande de la sección central de la probeta.
- Longitud de referencia,  $L_0$ : Se mide en milímetros (mm). Es la distancia entre las marcas de la probeta que determinan la zona de ensayo.
- Sección transversal,  $A$ : Se mide en milímetros cuadrados ( $mm^2$ ). Es el producto del espesor por la anchura de la probeta.
- Distancia entre mordazas,  $L$ : Se mide en milímetros (mm). Es la longitud de la probeta que se encuentra entre las mordazas al comenzar el ensayo.
- Fuerza aplicada,  $F$ : Se mide en newtons (N). Es un parámetro medido directamente por la máquina. Es la fuerza que se tiene que ejercer para vencer la resistencia del material a la separación de las mordazas.
- Esfuerzo,  $\sigma$ : Se expresa en mega pascales (MPa). Es la fuerza por unidad de superficie de la sección transversal de la probeta. Se mide durante toda la duración del ensayo. Los resultados más importantes son durante el punto de fluencia, en el punto de fuerza máxima y en el punto de rotura. Para la medición del esfuerzo se utiliza la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

- Alargamiento,  $\varepsilon$ : Se puede considerar adimensional o expresar como un porcentaje. Es el aumento de la longitud de la probeta respecto a la longitud de referencia. Se mide durante todo el ensayo. Los resultados más importantes se miden en el punto de fluencia, en el de esfuerzo máximo, y en el punto de rotura.

Para la medición del alargamiento se utiliza la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0}$$

- Módulo de elasticidad o módulo de Young, E: Se expresa en mega pascales (MPa). Se define como la pendiente de la curva tensión deformación durante el periodo elástico del material ensayado.

Para la medición del módulo de elasticidad, se utiliza la siguiente ecuación:

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

Debido a que esta operación la realiza el sistema informático, en lugar de utilizar la anterior fórmula, opera con la siguiente:

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$$

Donde  $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$  es la pendiente de la recta de regresión ajustada por mínimos cuadrados a la curva del ensayo, esfuerzo/deformación, expresada en MPa.

Para la realización del ensayo es necesario realizar una preparación de las probetas y su medición. Debido a la posible anisotropía del material a lo largo de la probeta, se realizan tres mediciones para cada una de las medidas necesarias para el ensayo; tres para el ancho y tres para el espesor. Estas mediciones se realizan con un calibre, en la parte central de la probeta, dentro de la longitud de referencia, y siempre asegurándose de que los valores estén dentro de las tolerancias especificadas en la norma. Una vez que se tienen las tres medidas, se calcula la media para el cálculo del área transversal de la probeta. Para mayor comodidad, se apuntan estos resultados en una tabla, para su posterior uso en el ensayo.

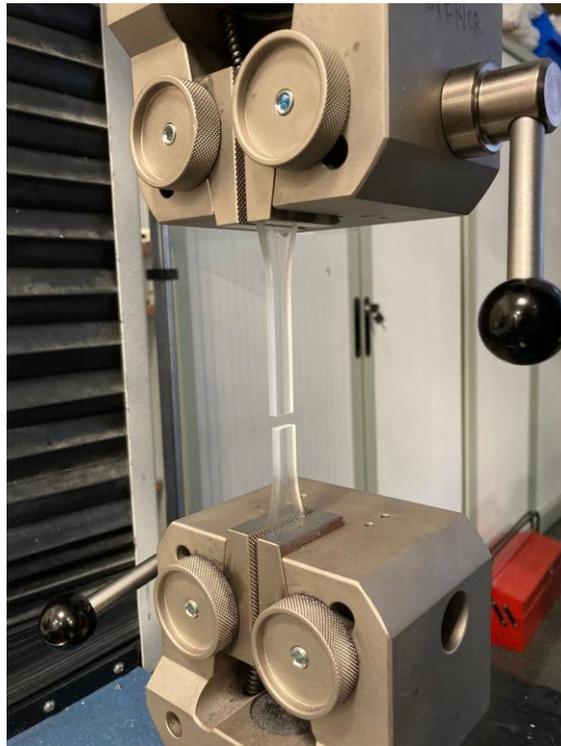
Cuando la probeta está correctamente colocada en las mordazas, puede dar comienzo el ensayo. Es importante aportar a la máquina de tracción tanto el valor de la velocidad de ensayo, que se elegirá según la norma indicada anteriormente, como el área transversal media de la probeta calculada anteriormente.

El ensayo comenzará con la máquina ejerciendo una pequeña precarga, cuyo valor tiene que ser lo suficientemente alto como para asegurar que no se den mediciones irregulares al comienzo del ensayo, pero nunca puede causar deformaciones sustanciales en la probeta.

Cuando la precarga está aplicada, puede comenzar el ensayo y la toma de datos. A la velocidad indicada, el elemento de carga comenzará a moverse, doblando la pieza hasta su rotura (o hasta un alargamiento máximo seleccionado).

Las mediciones durante el ensayo se realizan de forma automática por el programa informático, el cual va construyendo una curva de tensión/deformación en la que se pueden apreciar visualmente algunos de los parámetros involucrados. Todos los parámetros estarán recogidos en una tabla donde se extraen los datos del ensayo, ya calculados.

Con la obtención de dichos datos, se da por concluido el ensayo. Se retira la pieza de la máquina y se prepara para la siguiente probeta.



*Figura 7: probeta tras un ensayo de tracción*

### 3.2 Ensayo Charpy o de impacto

El ensayo de resistencia al choque, o a impacto, es un procedimiento mecánico destructivo utilizado para obtener, mediante medición directa, la resiliencia del material. Obtendremos la energía absorbida por el material antes de romperse.

La norma utilizada y consultada para la realización del ensayo ha sido la norma UNE-EN-ISO 179:2011, sobre el ensayo de impacto para materiales plásticos. La máquina utilizada es un péndulo Charpy (1-J) de Metrotec S.A. (San Sebastián).

Para la realización del ensayo es necesario realizar una preparación de las probetas y su medición. Debido a la posible anisotropía del material a lo largo de la probeta, se realizan tres mediciones para cada una de las medidas necesarias para el ensayo; tres para el ancho y tres para el espesor. Estas mediciones se realizan con un calibre, en la parte central de la probeta y siempre asegurándose de que los valores estén dentro de las tolerancias especificadas en la norma. Una vez que se tienen las tres medidas, se calcula la media para el cálculo del área transversal de la probeta. Para mayor comodidad, se apuntan estos resultados en una tabla, para su posterior utilidad.



Figura 8: probetas para ensayo Charpy

La probeta se coloca en la máquina de ensayo; debe colocarse lo más centrada posible.

Se debe confirmar que el valor que marca la máquina de ensayo antes de empezar el ensayo es el correcto. De no ser así, se tendrían que aplicar correcciones posteriormente. Se deja caer el péndulo, que impacta sobre la probeta y la rompe. Se apunta el valor marcado por la máquina de ensayo y se vuelve a colocar el péndulo en su posición inicial.

Con la obtención de este dato, se da por concluido el ensayo. Se retira la pieza de la máquina y se prepara para la siguiente probeta.

Las mediciones durante el ensayo se recopilan manualmente en una tabla, hasta haber realizado la totalidad de los ensayos. En el caso de que los resultados de una probeta queden fuera de los límites admisibles, se eliminarán de la tabla, tal y como marca la normativa.

### 3.3 Ensayo de dureza Shore

El ensayo de dureza Shore es un procedimiento mecánico no destructivo utilizado para obtener, mediante medición directa, la dureza del material.

La norma utilizada y consultada para la realización del ensayo ha sido la norma UNE-EN-ISO 868:2003, sobre la determinación de la dureza de indentación por medio de un durómetro Shore para materiales plásticos. La máquina utilizada es un durómetro 676-D de J. Bot Instruments (Barcelona).

El método de medida consiste en aplicar un penetrador al material bajo ciertas condiciones específicas, midiendo la profundidad de penetración. El resultado de esta medición es la dureza de penetración, inversamente proporcional a la profundidad de penetración. Esta depende del módulo de elasticidad y de las propiedades viscoelásticas del material por lo que no es posible dar una relación simple entre los parámetros.

El durómetro consta de un pie de apoyo y un penetrador, que siguen las medidas dadas por la norma; y un dispositivo indicador que marca el valor del alcance de la penetración o directamente, el valor de la dureza. En el interior del durómetro

se encuentra un muelle calibrado que conecta el penetrador con el dispositivo indicador.

Para realizar la medición, se debe colocar la probeta en una superficie plana, horizontal y dura. Se coloca el durómetro con el penetrador siguiendo las pautas anteriores. Se aplica una fuerza sobre el durómetro de tal forma que el pie de apoyo quede al nivel de la pieza, de manera rápida, pero sin golpear, manteniendo la posición horizontal. Se debe aplicar una presión constante y suficiente para obtener un buen contacto entre la pieza y el durómetro.

Una vez hemos mantenido esa presión durante unos segundos, se toma la lectura del indicador, y se vuelve a realizar la medición en un punto a 6mm de distancia del primero. Tras cinco mediciones, se calcula el valor medio de las lecturas.

### 3.4 Estudio morfológico mediante FESEM

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, o FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) es un instrumento de ampliación que permite obtener imágenes de alta resolución mediante el impacto de un haz de electrones sobre la superficie de una muestra.

Este tipo de microscopios poseen una gran profundidad de campo, lo que permite enfocar gran parte de la muestra incluso trabajando con aumentos muy grandes, a altas resoluciones. El microscopio consta de varios electroimanes que miden la intensidad y la cantidad de electrones que rebotan en la muestra. Pero esto solo ocurre cuando los materiales observados son metálicos. En los casos en los que las muestras sean plásticas, es necesario convertirlas en conductoras. Para ello, se fijan a la placa del portamuestras y entre ellas mediante una capa de carbono. Una vez las muestras están fijadas, se les da un recubrimiento prácticamente atómico de un metal de alta conducción, como el platino o el oro. Con esto, las muestras pueden pasar al microscopio.

El microscopio posee un generador de haces de electrones; es un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, que se aceleran y golpean la muestra. Además, el FESEM utiliza

detectores dentro de la lente, optimizados para trabajar a alta resolución y a muy bajo potencial de aceleración. Las imágenes obtenidas se generan a partir de los electrones que han impactado contra el objeto de estudio.

El equipo utilizado ha sido el microscopio ZEISS ULTRA 55 de Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido). [12]

### 3.5 DSC

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC; es un ensayo químico cuya finalidad es la realización de un análisis térmico de polímeros y mezclas para el estudio de transiciones físicas, reacciones químicas, estabilidad a la oxidación o capacidad calorífica.

Las normas utilizadas y consultadas para la realización del ensayo han sido las normas UNE-EN-ISO 11357-1:2016, UNE-EN-ISO 11357-2:2013, UNE-EN-ISO 11357-3:2018 y UNE-EN-ISO 11357-4:2014 sobre la calorimetría diferencial de barrido. La máquina utilizada es un calorímetro 821 de Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Suiza)

El ensayo se basa en medir la diferencia de la velocidad de flujo entre un crisol de referencia y el crisol con la muestra. Este flujo varía en función del tiempo y la temperatura. La muestra y la referencia son sometidas al mismo programa de temperatura controlado en una atmósfera específica empleando un sistema de medición simétrico.

Los parámetros más importantes del ensayo se detallan a continuación, tal y como vienen indicados en la norma:

- Velocidad del flujo de calor: Se mide en vatios o milivatios (W o mW). Se define como la cantidad de calor transmitida por unidad de tiempo,  $(dQ/dt)$ .
- Variación del calor,  $\Delta Q$ : Se mide en julios (J), o en julios por cantidad de material si es una cantidad específica,  $\Delta q$  (J/g). Cantidad de calor absorbida o liberada en un tiempo o temperatura específicos, en el que la

muestra experimenta un cambio físico o químico, o una variación de temperatura. Se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\Delta Q = \frac{60}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{dt} dT$$

Siendo  $\beta$  la velocidad de calentamiento o enfriamiento constante expresado en kelvin por minuto (K/min)

- Capacidad calorífica específica a presión constante,  $c_p$ : Se expresa en julios partido de gramo por kelvin (J/(g·K)). Se define como la cantidad de calor necesaria para elevar un kelvin, un gramo (g) de material a presión constante. Sigue las fórmulas siguientes:

$$c_p = \frac{1}{m} \times \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$$

$$c_p = \frac{1}{m} \times \frac{60}{\beta} \times \left(\frac{dQ}{dt}\right)_p$$

- Línea de base: Curva registrada por el sistema en la que no tienen lugar reacciones o transiciones. Se toma como referencia para localizar fenómenos de transición química o física. Podemos diferenciar entre la línea de base instrumental, tomada con crisoles vacíos; la línea de base de la muestra, obtenida fuera de las zonas de reacción o transición cuando la máquina está cargada con el crisol de muestra y el de referencia; y la línea de base virtual, trazada de manera imaginaria a través de la zona de reacción o transición suponiendo que el calor es cero.
- Dentro de las medidas tomadas por el sistema informático podemos encontrar escalones y picos. Son importantes la altura de ambos, la dirección del pico (para diferenciar entre endotérmicos y exotérmicos), el ancho del pico y su área. Cualquier punto tomado de la curva medida tendrá una temperatura y un tiempo característico. Se puede apreciar en la figura siguiente las variaciones de una curva de DSC.

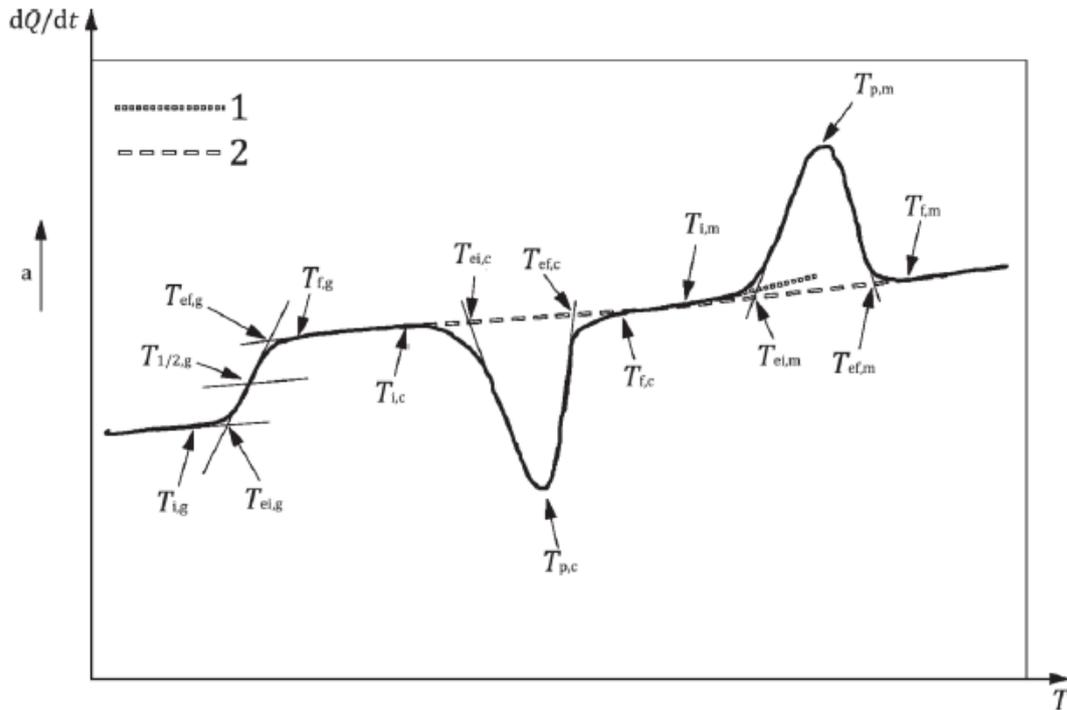


Figura 9: curva de un DSC. UNE-EN-ISO 11357-1:2016

Las probetas para DSC deben estar en estado líquido o sólido. Para las muestras en estado sólido, es necesario que se adapten a la forma del crisol, intentando que tengan la mayor superficie de contacto con este. La probeta debe ser representativa de la muestra a estudiar, con una masa que puede variar entre los 2mg y los 40 mg.

Uno de los aspectos principales del DSC es la atmósfera neutra que debe mantenerse dentro del área donde se realiza la prueba. Lo más común es que se disponga de un flujo continuo de un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno de pureza 99,99% o superior, para evitar degradaciones durante el ensayo.

El programa informático que recoge los datos va elaborando una curva como la anteriormente mostrada, donde se pueden apreciar de un simple vistazo, las diferentes transformaciones físico-químicas de la muestra.

### 3.6 TGA

El análisis termogravimétrico, o TGA; es un ensayo químico cuya finalidad es la caracterización de las propiedades físicas y químicas de polímeros y otros materiales.

El ensayo se basa en una medición del porcentaje en masa de una muestra a lo largo del tiempo mientras se somete a un programa de cambios de temperatura controlados. El material se suele someter a un proceso de descomposición en función de la temperatura y el tiempo. La atmósfera en la que se realiza el ensayo debe estar controlada, usando aire, nitrógeno, CO<sub>2</sub> o Argón.

La máquina utilizada es una LINSEIS TGA 1000 (Selb, Alemania).

El equipo del TGA consiste en:

- Una balanza electrónica con una sensibilidad muy alta, que permita medir cambios muy sutiles en la masa de la muestra.
- Un sistema de calentamiento, medición y control de la temperatura.
- Un sistema de control de la atmósfera.
- Sistema informático que permita la recopilación de datos y su representación en forma de gráficas.

Las muestras se introducen en la máquina en pequeños crisoles similares a los utilizados en la técnica del DSC. Durante el ensayo, el equipo registrará los diferentes cambios porcentuales en la masa de la muestra. Esto nos permite medir únicamente los procesos en los que se produce un cambio de masa tales como descomposiciones, sublimaciones, reducciones o absorciones, dejando fuera del estudio cambios de estado y cambios de fase.

### 3.7 Análisis dinámico-mecánico térmico o DMTA

El análisis dinámico-mecánico térmico, o DMTA, es un ensayo que combina una serie de esfuerzos mecánicos con cambios térmicos. Es un procedimiento

térmico-mecánico destructivo utilizado para obtener el módulo de Young, módulo de cizalladura, el valor de la temperatura de transición vítrea, estructura de los polímeros o comportamientos de relajación y flujo, entre otras.

Para este ensayo se ha consultado la norma UNE-EN ISO 6721, para la determinación de las propiedades mecano-dinámicas de los plásticos. La máquina utilizada es un analizador dinámico DMA 1 de Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Suiza).

La máquina de análisis dinámico-mecánico térmico consta de:

- Una cámara de temperatura controlada, con un sensor de temperatura y un sistema de calentamiento.
- Un par de mordazas que permiten la sujeción de la muestra.
- Un eje superior que permite el movimiento para poder provocar tensiones en la muestra.

En un primer momento se realizará la calibración de la máquina, para poder calcular la inercia propia del eje y sus componentes. Una vez completado esto, se introduce la muestra. Es importante resaltar que la alineación de la muestra con el eje de las mordazas debe ser perfecto para no provocar tensiones en otras direcciones. El ensayo consiste en la aplicación de un esfuerzo variante, controlando la tensión o la deformación aplicadas con una temperatura controlada también por el sistema informático de la máquina de ensayo. Se medirá la respuesta obtenida del material, plasmando los datos recopilados en un software informático donde podrán analizarse posteriormente.

### 3.8 Goniometría óptica

La goniometría óptica es un proceso físico no destructivo que permite obtener el ángulo de contacto del material. Es un parámetro que permite caracterizar la humectabilidad del material, o su hidrofiliidad.

La máquina utilizada es un goniómetro EasyDrop Standard modelo FM140 de KRÜSS GmbH (Hamburgo, Alemania).

El ángulo de contacto es un parámetro que caracteriza las propiedades anteriormente descritas. Este ángulo tiene relación con la tensión superficial del sólido, del líquido y el interfacial del sólido con el líquido.

El goniómetro consta de:

- Un sistema de colocación de la gota, en nuestro caso, una jeringuilla. Para los diferentes líquidos se utilizarán diferentes diámetros de aguja.
- Un portamuestras.
- Un programa informático que identifique la gota y el ángulo de contacto de la misma.
- Una cámara que permite mandar imágenes al programa informático.

La muestra del material, que debe ser lo más plano posible, se coloca en el goniómetro, de tal manera que la gota, cuando caiga sobre ella, quede bien enfocada por la cámara. Es importante que únicamente caiga una gota sobre el material.

### 3.9 Colorimetría

La colorimetría es un proceso óptico no destructivo que permite estudiar el color de la muestra y permite clasificarlo y reproducirlo posteriormente.

Para llevar a cabo este ensayo pueden consultarse las normas UNE-EN ISO 11664:2011 y UNE-EN ISO 18314:2019. La máquina utilizada es un A Konica CM-3600 Colorflex-DIFF2 de Hunter Associates (Reston, Virginia, Estados Unidos).

La máquina utilizada para colorimetría permite obtener las coordenadas de color de la muestra en diferentes sistemas. El sistema más conocido es el RGB (red-green-blue), o el CMYK (cyan-magenta-yellow-black), aunque también es utilizado el diagrama de tres ejes XYZ, que permite una representación tridimensional de las coordenadas de color. Mientras que el sistema RGB es un modelo aditivo basado en la emisión de luz, el modelo CMYK es un modelo sustractivo basado en la luz absorbida, el modelo XYZ es un modelo absoluto, por lo tanto es más correcto para la utilización en colorimetría.

La muestra se introduce en la máquina de colorimetría y el programa informático calcula las coordenadas de color de la muestra.

### 3.10 Biodegradación

El ensayo de biodegradación es un proceso físico-químico destructivo cuya finalidad es la realización de un análisis de la pérdida de masa en condiciones de compost.

La norma utilizada y consultada para la realización del ensayo ha sido la norma ISO 20200, sobre la determinación del grado de desintegración de materiales plásticos bajo condiciones simuladas de compostaje en laboratorio.

Resulta necesario definir tres conceptos importantes en este ensayo: [13]

- Compost: compuesto orgánico obtenido mediante una descomposición bioquímica de residuos orgánicos con un contenido mineral limitado.
- Compostaje: Proceso aeróbico realizado para la obtención de compost.
- Biodegradación aeróbica: descomposición de las cadenas de los compuestos orgánicos llevada a cabo por diferentes microorganismos en presencia de dióxido de carbono, agua y sales minerales.

Según la norma, se pueden definir como biodegradables y compostables aquellos materiales que sufran una pérdida considerable de masa en un plazo de 90 días. Las condiciones de temperatura y humedad a las que estarán sometidas las 12 probetas del ensayo quedan recogidas por la norma de manera específica para las condiciones de compost establecidas.

Por cada una de las mezclas se han dispuesto 12 probetas, que han sido cortadas para que todas cuenten con dimensiones y pesos lo más similares posibles. Se han numerado y se ha procedido a la medición de la masa de cada una de las muestras.

Estas muestras han sido dispuestas en un orden establecido dentro de una malla de material no biodegradable, que permite mantener separadas entre sí las diferentes probetas, con su correspondiente identificación.



*Figura 10: preparación de muestras para el ensayo de biodegradación*

Una vez la preparación de las muestras queda terminada, se realiza la preparación del compost para el ensayo. Siguiendo la norma se calculan las diferentes cantidades de agua, abono y demás componentes. Una vez terminado, se entierran las probetas en el compost.

Cada semana se procede a la extracción de las muestras, su pesaje, el pesaje del compost y se añade agua de ser necesario. En cada una de las extracciones de muestras sustraeremos una de ellas, realizando un pesaje para poder comparar su masa con la masa que tenía antes de empezar el estudio.

De esta forma, durante tres meses, se repite este proceso de forma semanal, siguiendo las indicaciones de la norma. Al final del mismo, se realizarán comparaciones de la masa de las últimas muestras en comparación con su masa

inicial. En el caso de que la pérdida de masa supere el 90%, se podrá considera este material como biodegradable.

### 3.11 Ensayo de absorción de agua o water uptake

El ensayo de absorción es un proceso físico-químico no destructivo cuya finalidad es el estudio de la capacidad de absorción de agua que posee un material.

La preparación de muestras es bastante simple. Se prepara el material, utilizando probetas normalizadas, de las mismas que se utilizaron para el ensayo de impacto. Estas probetas se identifican, se pesan, y se introducen en un recipiente con agua.

Cada una de las probetas se extrae del recipiente cuando es indicado por la norma, se realiza un pesaje, y se compara este dato con el peso inicial de la muestra. La diferencia de peso dada corresponderá a la cantidad de agua que ha sido absorbida por el material.

## CAPÍTULO 4: Resultados experimentales

### 4.1 Ensayo de tracción

A continuación, se exponen los resultados del ensayo de tracción para cada una de las seis mezclas utilizadas. Estos resultados se exponen en forma de tabla y en forma de gráfica.

Las unidades de los parámetros de las tablas se indican a continuación:

- Módulo de Young, indicado en mega Pascales (MPa).
- Carga máxima (R max), indicada en mega Pascales (MPa).
- Alargamiento en fuerza máxima, indicado en porcentaje (%).

Tras la presentación de resultados se realizará un análisis sobre los mismos.

#### 4.1.1 PLA

	Módulo de Young	R max	Alargamiento
PLA_1	2853,816	56,21	10,20
PLA_2	2972,619	53,74	10,80
PLA_3	-	53,07	11,20
PLA_4	-	47,92	9,00
PLA_5	-	51,19	10,60
Promedio	2913,22	52,43	10,36
Desv. Estándar	84,01	3,09	0,84
% error	2,9%	5,9%	8%

Tabla 2: resultados del ensayo de tracción para el PLA

En la figura 11 se pueden observar las cinco probetas utilizadas, tras el procedimiento de ensayo.

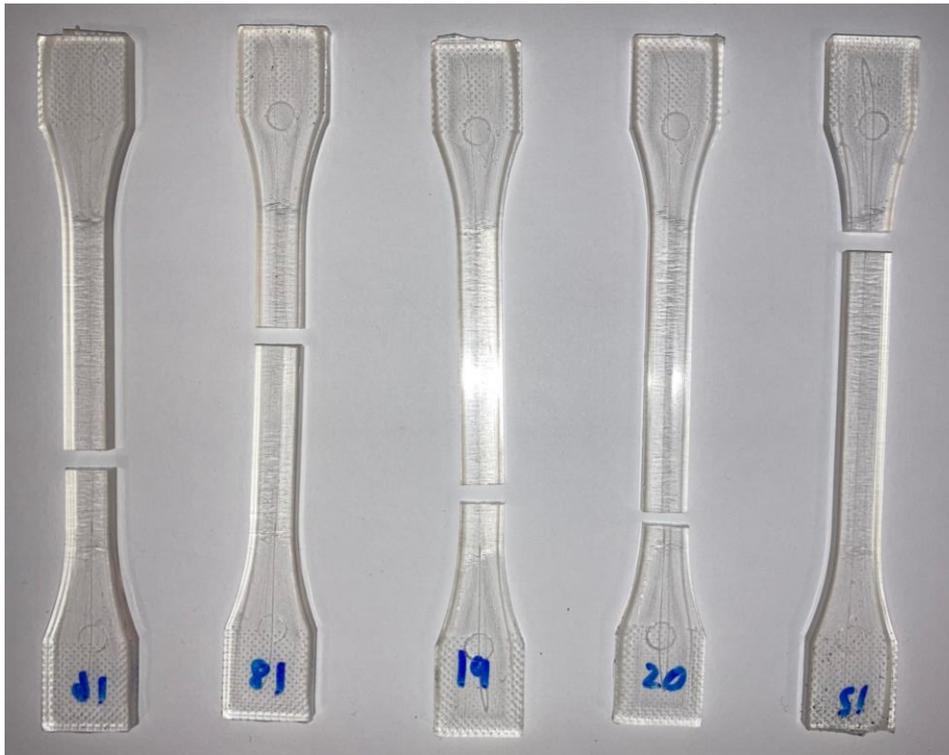


Figura 11: probetas de PLA tras el ensayo de tracción

#### 4.1.2 PLA+OLA2

	Módulo de Young	R max	Alargamiento
PLA+OLA2_1	2869,146	34,6	5,00
PLA+OLA2_2	2799,946	29,69	2,20
PLA+OLA2_3	-	40,16	8,00
PLA+OLA2_4	-	37,36	5,78
PLA+OLA2_5	-	34,57	5,40
Promedio	2834,55	35,28	6,05
Desv. Estándar	48,93	3,88	0,39
% error	1,7%	11,0%	6%

Tabla 3: resultados del ensayo de tracción para el PLA+OLA2

En la figura 12 se pueden observar las cinco probetas utilizadas, tras el procedimiento de ensayo.

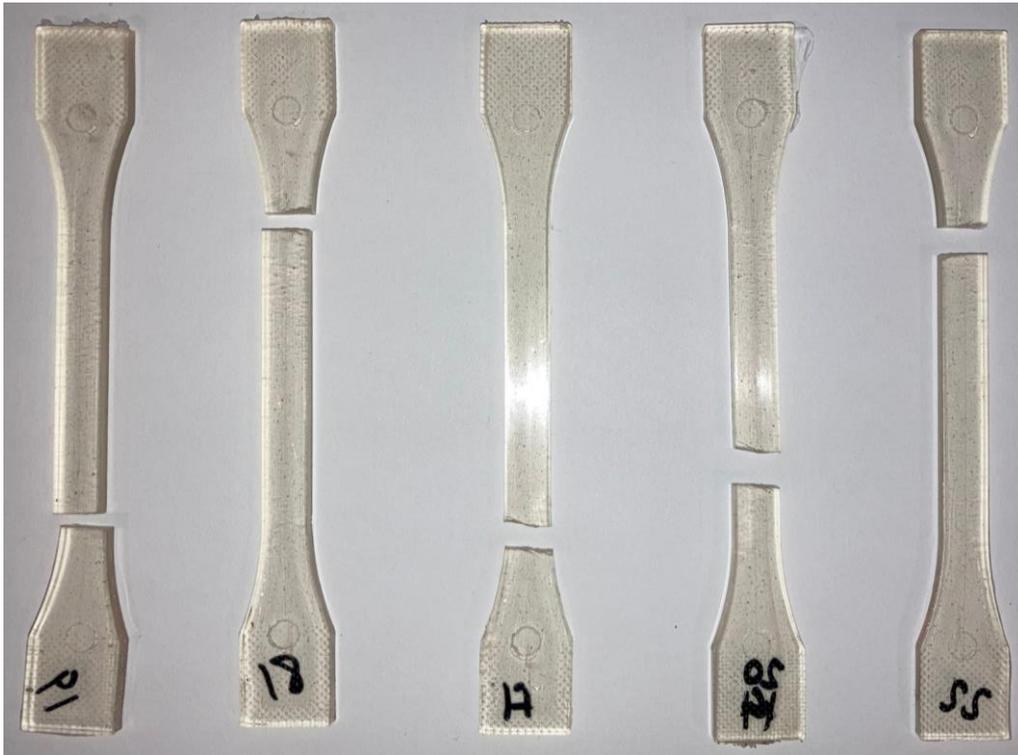


Figura 12: probetas de PLA+OLA2 tras el ensayo de tracción

#### 4.1.3 PLA+OLA2mal

	Módulo de Young	R max	Alargamiento
PLA+OLA2mal_1	2880,296	28,7	7,00
PLA+OLA2mal_2	3132,793	23,04	3,40
PLA+OLA2mal_3	-	19,91	3,00
PLA+OLA2mal_4	-	24,45	3,80
PLA+OLA2mal_5	-	15,33	2,40
Promedio	3002,04	24,03	4,30
Desv. Estándar	172,18	3,65	0,60
% error	5,7%	15,2%	14%

Tabla 4: resultados del ensayo de tracción para el PLA+OLA2mal

En la figura 13 se pueden observar las cinco probetas utilizadas, tras el procedimiento de ensayo.



Figura 13: probetas de PLA+OLA2mal tras el ensayo de tracción

#### 4.1.4 PLA+SCG

	Módulo de Young	R max	Alargamiento
PLA+SCG_1	2410,646	14,3	41,4
PLA+SCG_2	2323,793	13,08	40,8
PLA+SCG_3	-	13,51	40,2
PLA+SCG_4	-	14,5	36,4
PLA+SCG_5	-	-	39
Promedio	2367,22	13,85	39,56
Desv. Estándar	61,41	0,67	1,98
% error	2,6%	4,8%	5%

Tabla 5: resultados del ensayo de tracción para el PLA+SCG

En la figura 14 se pueden observar las cinco probetas utilizadas, tras el procedimiento de ensayo.



Figura 14: probetas de PLA+SCG tras el ensayo de tracción

#### 4.1.5 PLA+SCG+OLA2

	Módulo de Young	R max	Alargamiento
PLA+SCG+OLA2_1	2072,402	12,24	30,6
PLA+SCG+OLA2_2	2011,12	13,97	29,5
PLA+SCG+OLA2_3	-	21,13	36
PLA+SCG+OLA2_4	-	19,05	35,8
PLA+SCG+OLA2_5	-	18,73	31
Promedio	2041,76	18,89	33,35
Desv. Estándar	43,33	1,30	2,95
% error	2,1%	6,9%	9%

Tabla 6: resultados del ensayo de tracción para el PLA+SCG+OLA2

En la figura 15 se pueden observar las cinco probetas utilizadas, tras el procedimiento de ensayo.

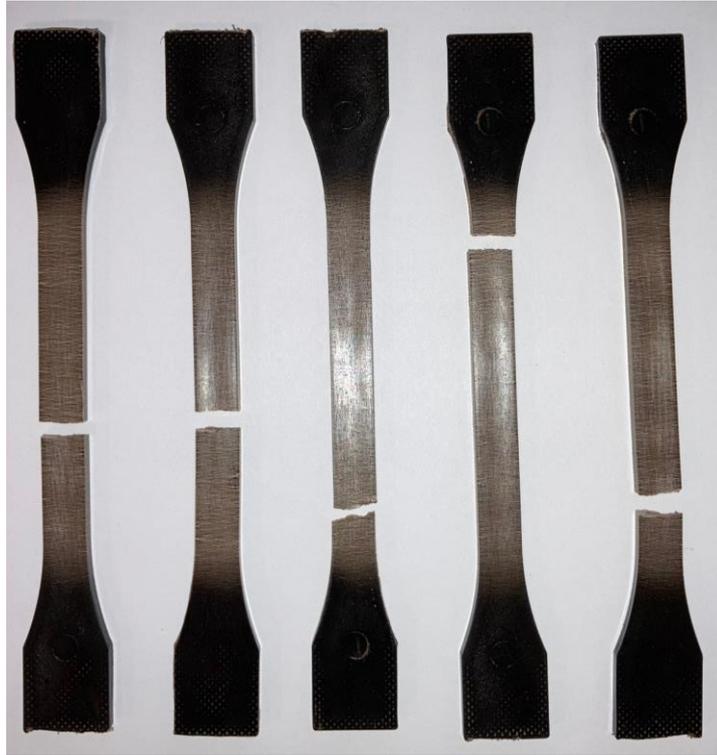


Figura 15: probetas de PLA+SCG+OLA2 tras el ensayo de tracción

#### 4.1.6 PLA+SCG+OLA2mal

	Módulo de Young	R max	Alargamiento
PLA+SCG+OLA2mal_1	2358,247	21,06	13,2
PLA+SCG+OLA2mal_2	2222,872	22,06	22
PLA+SCG+OLA2mal_3	-	23,27	23,2
PLA+SCG+OLA2mal_4	-	22,4	18,2
PLA+SCG+OLA2mal_5	-	22,01	19,2
Promedio	2290,56	22,19	20,65
Desv. Estándar	95,72	0,92	2,34
% error	4,2%	4,1%	11%

Tabla 7: resultados del ensayo de tracción para el PLA+SCG+OLA2mal

En la figura 13 se pueden observar las cinco probetas utilizadas, tras el procedimiento de ensayo.



Figura 16: probetas de PLA+SCG+OLA2mal tras el ensayo de tracción

#### 4.1.7 Comparación de resultados

En las siguientes gráficas se muestra una comparativa visual de los resultados obtenidos en los ensayos de tracción, para cada uno de los tres parámetros estudiados.

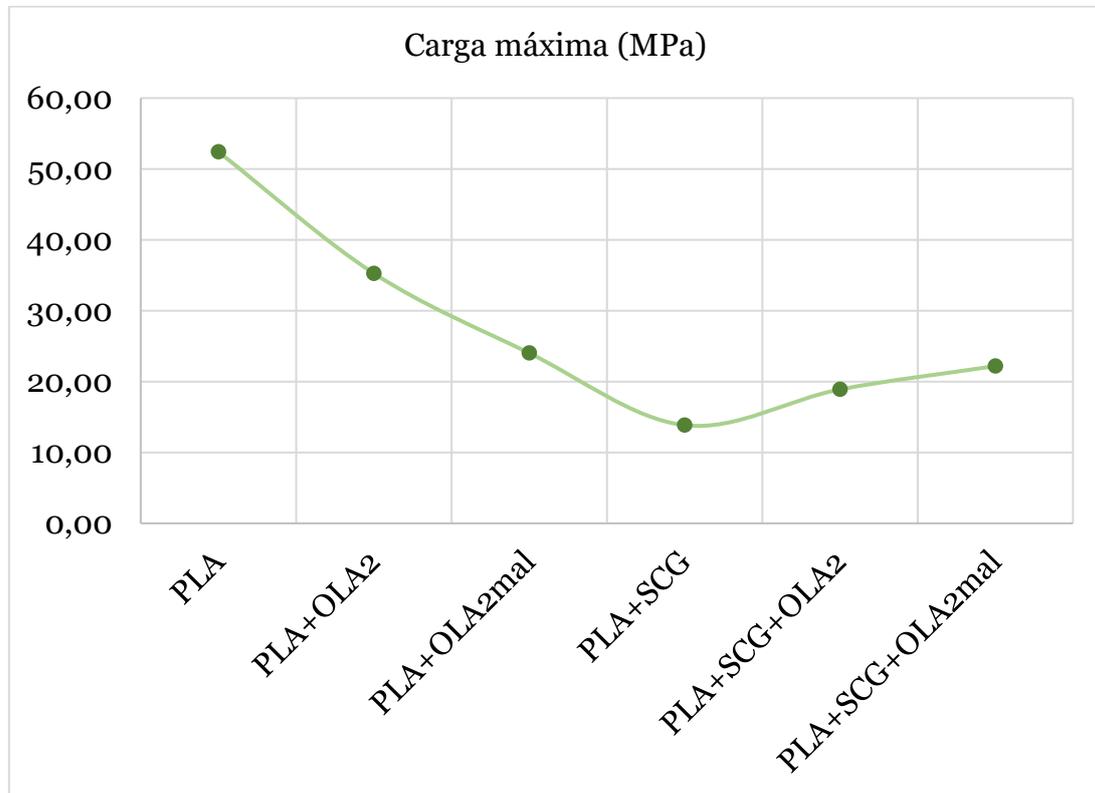


Figura 17: gráfica de carga máxima del ensayo de tracción

En esta gráfica es posible apreciar como la carga máxima que soporta el material va disminuyendo de su punto máximo, el del PLA puro, a medida que el resto de componentes se añaden a la mezcla. Es una evolución lógica, ya que al existir otros componentes que pueden actuar como inclusiones (SCG) se pierde la capacidad de carga máxima admitida por el material, dada su rotura prematura.

Es importante centrarse en la evolución de la mezcla PLA+SCG. En el caso de la mezcla sin compatibilizantes, se obtiene el dato más bajo de carga máxima soportada por el material (13,85 MPa). Al añadir OLA2 a la mezcla, se obtiene una mejora de 5 MPa; que aumenta 3,3 MPa más, hasta los 22.19 MPa, cuando se cambia este por OLA2mal. Estos datos indican que los compatibilizantes están consiguiendo una mejor adhesión entre las partículas de café y el PLA, consiguiendo una mezcla que va a desarrollar mejores propiedades mecánicas que únicamente la combinación PLA+SCG.

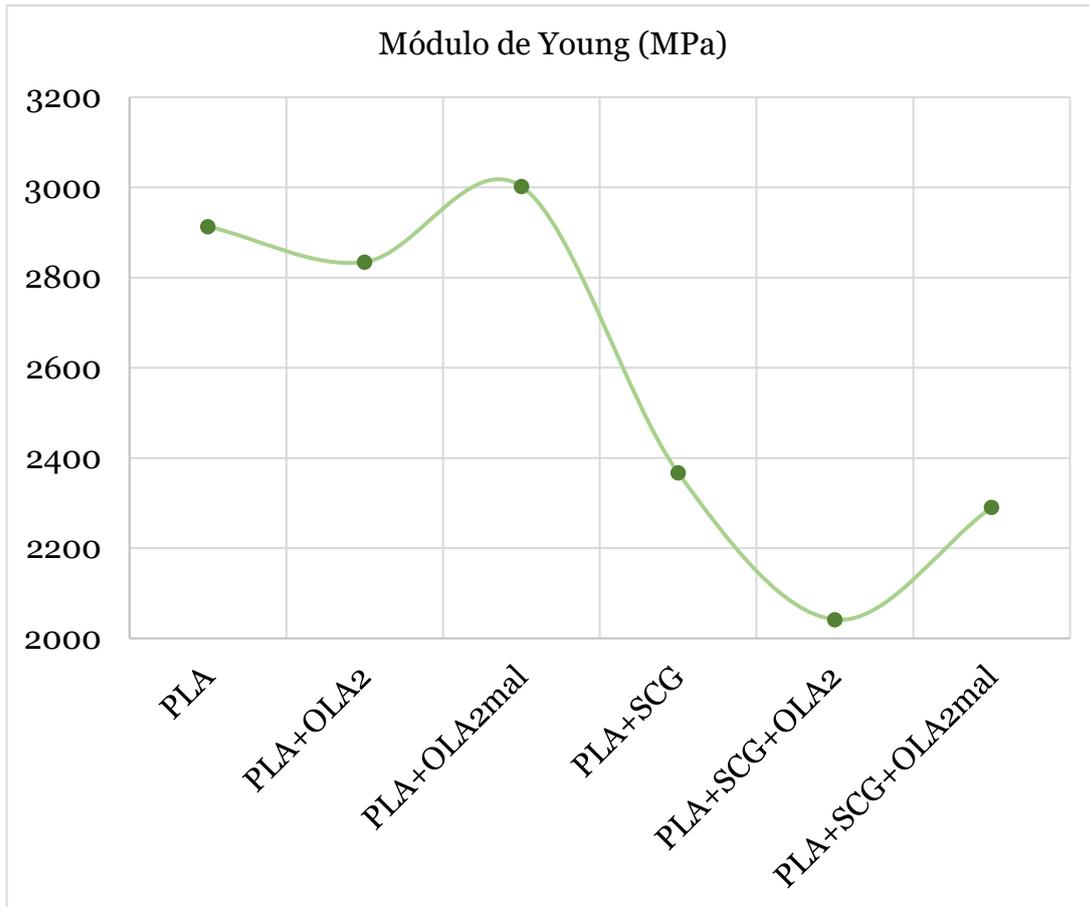


Figura 18: gráfica del módulo de Young del ensayo de tracción

En el caso de la gráfica mostrada en la figura 18, que marca la evolución del módulo de Young en las diferentes mezclas ensayadas; cabe destacar la repetición de la forma de la gráfica para los casos con y sin SCG. Al añadir OLA2 a la mezcla (tanto PLA como PLA+SCG) se produce una disminución del módulo de Young de las probetas. Esta disminución queda corregida parcialmente en el caso del PLA+SCG+OLA2mal, y supera al PLA puro en el caso del PLA+OLA2mal.

El cambio al OLA2mal en las mezclas ayuda a suprimir el efecto negativo que está aportando el OLA al módulo de Young.

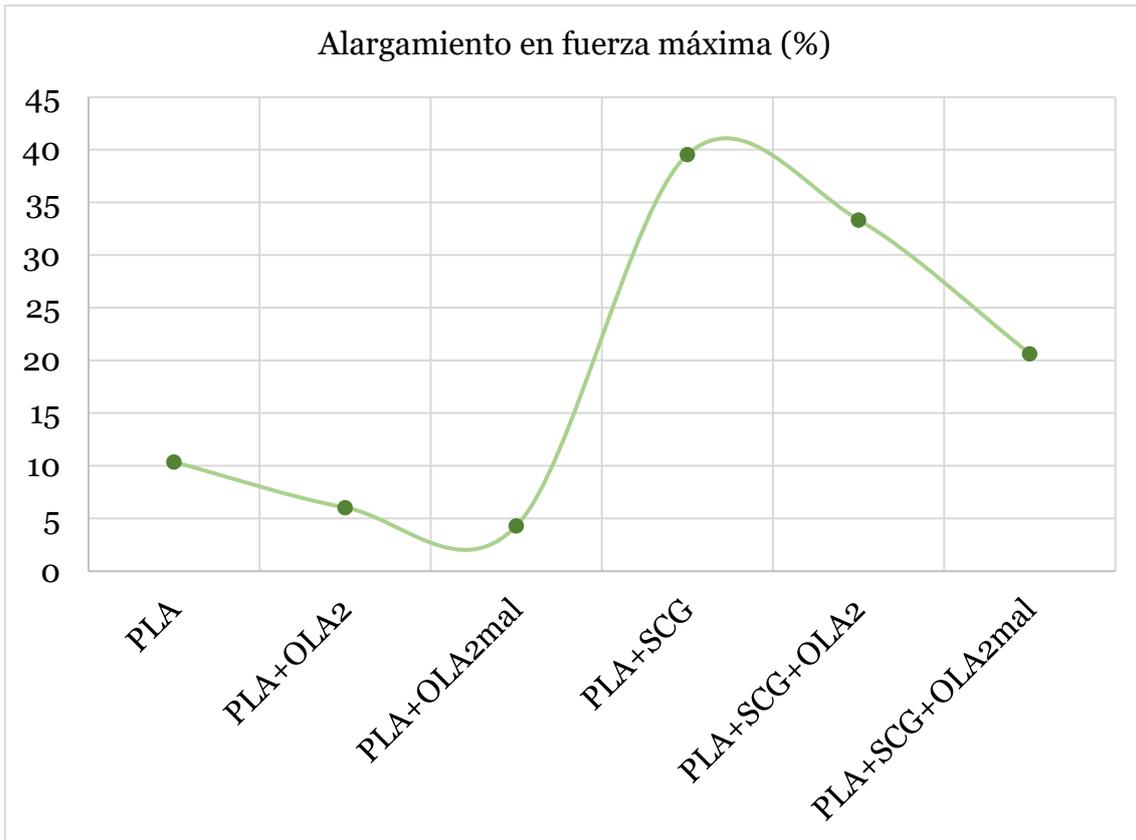


Figura 19: gráfica del alargamiento en el ensayo de tracción

En la figura 19 se muestra el gráfico con la evolución del alargamiento de las probetas para cada una de las mezclas. Al igual que ocurre con la gráfica del Módulo de Young, se ven una repetición en la forma de la gráfica para los datos con y sin SCG. La adición de los compatibilizantes OLA2 y OLA2mal disminuye el alargamiento del material, rigidizándolos. Este efecto es mayor cuando el compatibilizante cuenta con el anhídrido maleico. Aun así, es destacable el aumento en alargamiento que desarrolla el PLA+SCG frente al PLA puro, con una diferencia de casi un 30%. Incluso tras añadir los compatibilizantes a la mezcla, el PLA+SCG+OLA2mal se sitúa en un 20,56% de alargamiento, frente al 10,36% que desarrolla el PLA puro.

Estas diferencias son claramente visibles en las probetas ensayadas. En la figura 20 se muestra una comparación visual del alargamiento de una probeta de cada material.

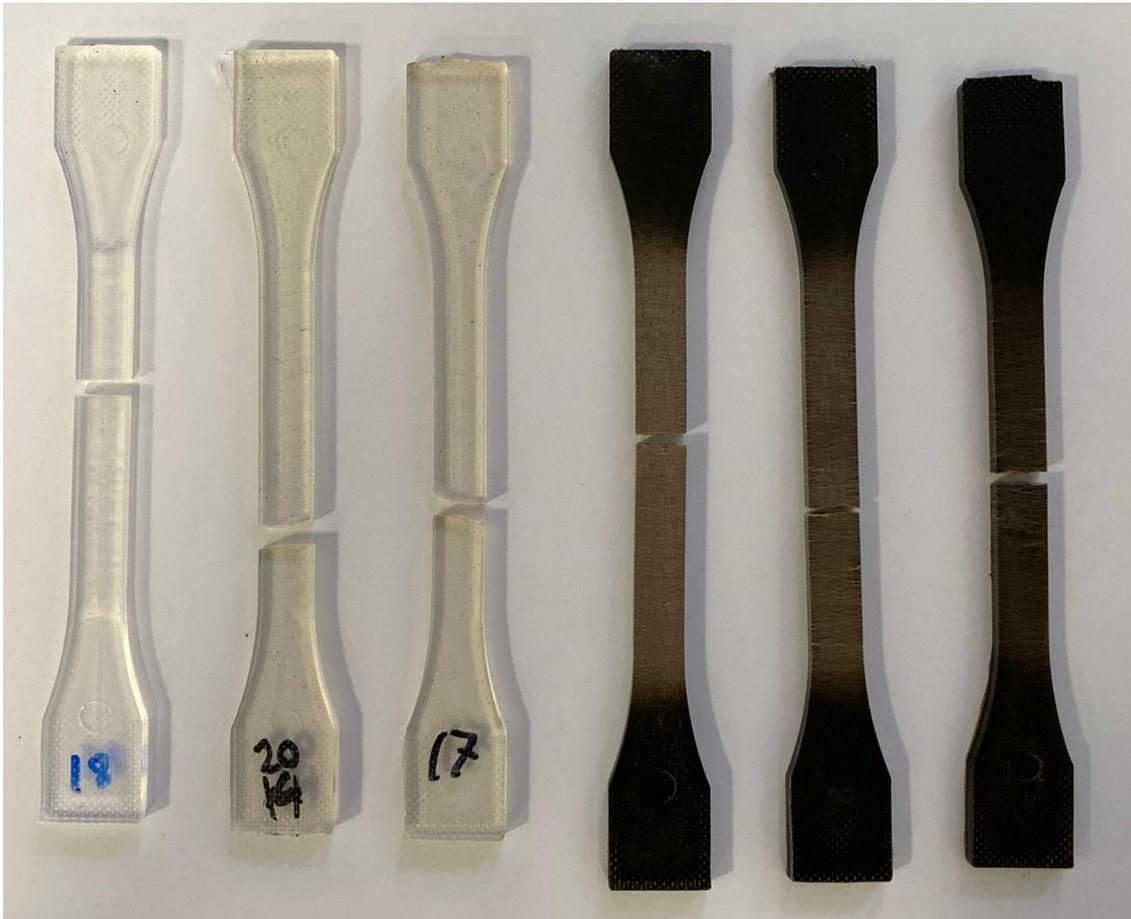


Figura 20: comparativa de una probeta de cada grupo tras el ensayo de tracción. De izquierda a derecha: PLA, PLA+OLA2, PLA+OLA2mal, PLA+SCG, PLA+SCG+OLA2, PLA+SCG+OLA2mal

Resulta también claramente visible, dentro de las mezclas con SCG, el cambio de color en la zona central de la probeta. En el caso de la mezcla de PLA+SCG se observa como la cristalización del PLA ha sido mayor que el resto de los casos, dada la decoloración mostrada.

Como resumen al análisis de estos resultados en lo competente al ensayo de tracción, queda patente que el hecho de añadir el aditivo SCG al PLA consigue aumentar de manera sorprendente la ductilidad de la mezcla.

Para el caso del PLA puro, la adición del OLA2 y el OLA2mal tienden a disminuir todas las características mecánicas mostradas en este ensayo; mientras que en el caso del PLA+SCG, aunque es cierto que disminuye algunas características, como el alargamiento a rotura, la visión global permite afirmar que estos aditivos resultan beneficiosos para la mezcla final.

## 4.2 Ensayo Charpy o de impacto

A continuación, se exponen los resultados del ensayo Charpy para cada una de las seis mezclas utilizadas. Estos resultados se exponen en forma de tabla y en forma de gráfica.

Las unidades de los parámetros de las tablas se indican a continuación:

- Diferencia de energías del péndulo (J).
- Sección transversal de la probeta (cm<sup>2</sup>).
- Espesor y ancho de la probeta (mm).
- Energía absorbida por la probeta antes de la rotura (kJ/m<sup>2</sup>)

Tras la presentación de resultados se realizará un análisis sobre los mismos.

### 4.2.1 PLA

	$\Delta E$	Espesor	Ancho	Sección	Energía absorbida
PLA_1	1,06	3,74	9,95	0,37	28,48
PLA_2	1,07	3,74	9,95	0,37	28,75
PLA_3	1,06	3,74	9,95	0,37	28,48
PLA_4	1,17	3,74	9,95	0,37	31,44
PLA_5	1,33	3,74	9,95	0,37	35,74
PLA_6	0,93	3,74	9,95	0,37	24,99
Promedio					27,68
Desv. Estándar					2,29
% error					8%

Tabla 8: resultados del ensayo Charpy para el PLA

4.2.2 PLA+OLA2

	$\Delta E$	Espesor	Ancho	Sección	Energía absorbida
PLA+OLA2_1	0,98	3,74	10,07	0,38	25,95
PLA+OLA2_2	1,22	3,74	10,07	0,38	32,31
PLA+OLA2_3	0,79	3,74	10,07	0,38	20,92
PLA+OLA2_4	0,78	3,74	10,07	0,38	20,66
PLA+OLA2_5	0,99	3,74	10,07	0,38	26,22
PLA+OLA2_6	0,93	3,74	10,07	0,38	24,63
Promedio					29,26
Desv. Estándar					3,60
% error					12%

Tabla 9: resultados del ensayo Charpy para el PLA+OLA2

4.2.3 PLA+OLA2mal

	$\Delta E$	Espesor	Ancho	Sección	Energía absorbida
PLA+OLA2mal_1	0,88	3,75	9,97	0,37	23,54
PLA+OLA2mal_2	1,51	3,75	9,97	0,37	40,39
PLA+OLA2mal_3	1,35	3,75	9,97	0,37	36,11
PLA+OLA2mal_4	0,74	3,75	9,97	0,37	19,79
PLA+OLA2mal_5	0,90	3,75	9,97	0,37	24,07
PLA+OLA2mal_6	0,91	3,75	9,97	0,37	24,34
Promedio					31,23
Desv. Estándar					2,12
% error					7%

Tabla 10: resultados del ensayo Charpy para el PLA+OLA2mal

#### 4.2.4 PLA+SCG

	$\Delta E$	Espesor	Ancho	Sección	Energía absorbida
PLA+SCG_1	0,83	3,72	9,91	0,37	22,51
PLA+SCG_2	0,62	3,72	9,91	0,37	16,82
PLA+SCG_3	0,65	3,72	9,91	0,37	17,63
PLA+SCG_4	0,63	3,72	9,91	0,37	17,09
PLA+SCG_5	0,75	3,72	9,91	0,37	20,34
PLA+SCG_6	0,77	3,72	9,91	0,37	20,89
Promedio					18,55
Desv. Estándar					1,91
% error					10%

Tabla 11: resultados del ensayo Charpy para el PLA+SCG

#### 4.2.5 PLA+SCG+OLA2

	$\Delta E$	Espesor	Ancho	Sección	Energía absorbida
PLA+SCG+OLA2_1	0,77	3,73	9,94	0,37	20,77
PLA+SCG+OLA2_2	0,88	3,73	9,94	0,37	23,73
PLA+SCG+OLA2_3	0,56	3,73	9,94	0,37	15,10
PLA+SCG+OLA2_4	0,71	3,73	9,94	0,37	19,15
PLA+SCG+OLA2_5	0,70	3,73	9,94	0,37	18,88
PLA+SCG+OLA2_6	0,59	3,73	9,94	0,37	15,91
Promedio					20,63
Desv. Estándar					2,23
% error					11%

Tabla 12: resultados del ensayo Charpy para el PLA+SCG+OLA2

#### 4.2.6 PLA+SCG+OLA2mal

	$\Delta E$	Espesor	Ancho	Sección	Energía absorbida
PLA+SCG+OLA2mal_1	0,62	3,74	9,91	0,37	16,73
PLA+SCG+OLA2mal_2	0,49	3,74	9,91	0,37	13,22
PLA+SCG+OLA2mal_3	0,58	3,74	9,91	0,37	15,65
PLA+SCG+OLA2mal_4	0,75	3,74	9,91	0,37	20,24
PLA+SCG+OLA2mal_5	0,64	3,74	9,91	0,37	17,27
PLA+SCG+OLA2mal_6	0,68	3,74	9,91	0,37	18,35
Promedio					18,62
Desv. Estándar					2,39
% error					13%

Tabla 13: resultados del ensayo Charpy para el PLA+SCG+OLA2mal

#### 4.2.7 Comprobación de resultados

En la siguiente gráfica se muestra de forma visual, una comparación entre la energía absorbida antes de la rotura para las seis mezclas ensayadas.



Figura 21: gráfica de la absorción de energía en el ensayo Charpy

De manera similar a algunos casos anteriores, es conveniente estudiar esta gráfica en dos partes.

La primera, relativa las tres primeras mezclas, sin presencia de SCG. En estos casos, se observa como el OLA2 en el PLA produce una fragilización, disminuyendo la capacidad del material para absorber energía antes de romperse. En la mezcla que incluye OLA con el anhídrido maleico; este aditivo consigue, no sólo corregir esta diferencia, si no aumentar la tenacidad por encima de la del PLA puro.

Esto no ocurre en las mezclas con SCG. Como primer punto, es importante resaltar que la adición de SCG al PLA está produciendo una disminución de la energía absorbida; haciéndolo más frágil. No resulta sorprendente, ya que las inclusiones de este material en la matriz polimérica provocan “puntos débiles” por los que es más probable que las cadenas se rompan con una menor necesidad de energía. Este fenómeno se ve solucionado con la adición de OLA2 a la mezcla, ya que, tal y como puede observarse en el gráfico y en las tablas, aumenta la energía absorbida en más de 10 kJ/m<sup>2</sup>. El OLA2, al poseer cadenas mucho más cortas, es capaz de adaptarse con mayor facilidad a las inclusiones de café, consiguiendo mayor estabilidad en la red de cadenas poliméricas. En el último caso, añadiendo OLA2mal, se produce una disminución de la energía absorbida, situándose incluso por debajo de la mezcla de PLA+SCG. Este fenómeno puede deberse a una rigidización de las cadenas por acción del anhídrido maleico al crear las uniones con el SCG y el PLA.

### 4.3 Ensayo de dureza Shore

A continuación, se exponen los resultados del ensayo de dureza Shore D para cada una de las seis mezclas utilizadas. Estos resultados se exponen en forma de tabla y en forma de gráfica.

Los datos de las tablas y gráficas se dan en la escala Shore D.

Tras la presentación de resultados se realizará un análisis sobre los mismos.

#### 4.3.1 PLA

PLA				
80	84	82	84	82
81	81	84	82	82
82	81	82	82	82

Tabla 14: resultados del ensayo de dureza para el PLA

- Promedio: 82
- Desviación estándar: 0.0
- Error: 0%

#### 4.3.2 PLA+OLA2

PLA+OLA2				
78	77	76	76	83
78	80	80	80	76
79	76	76	77	76

Tabla 15: resultados del ensayo de dureza para el PLA+OLA2

- Promedio: 76.8
- Desviación estándar: 1.3
- Error: 2%

#### 4.3.3 PLA+OLA2mal

PLA+OLA2mal				
80	75	78	78	78
81	81	80	80	82
83	82	83	82	84

Tabla 16: resultados del ensayo de dureza para el PLA+OLA2mal

- Promedio: 82.8
- Desviación estándar: 0.8
- Error: 1%

#### 4.3.4 PLA+SCG

PLA+SCG				
80	80	80	81	81
80	81	81	81	81
80	80	82	80	81

Tabla 17: resultados del ensayo de dureza para el PLA+SCG

- Promedio: 80.6
- Desviación estándar: 0.9
- Error: 1%

#### 4.3.5 PLA+SCG+OLA2

PLA+SCG+OLA2				
81	81	80	80	82
83	83	81	81	81
81	81	82	83	80

Tabla 18: resultados del ensayo de dureza para el PLA+SCG+OLA2

- Promedio: 81.4
- Desviación estándar: 1.1
- Error: 1%

#### 4.3.6 PLA+SCG+OLA2mal

PLA+SCG+OLA2mal				
80	80	82	80	82
81	80	80	80	79
81	81	83	81	83

Tabla 19: resultados del ensayo de dureza para el PLA+SCG+OLA2mal

- Promedio: 81.8
- Desviación estándar: 1.1
- Error: 1%

#### 4.3.7 Comprobación de resultados

En la siguiente gráfica se recogen los datos de la dureza promedio de cada una de las mezclas, para una mayor comodidad a la hora de interpretar los resultados.

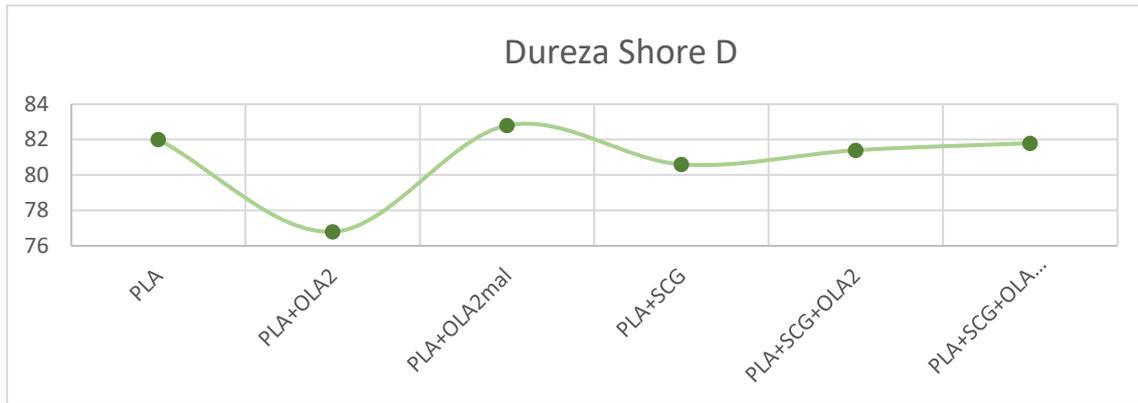


Figura 22: gráfica de la dureza Shore D para cada una de las mezclas

El primer dato a destacar del ensayo de dureza es la poca variación dada en los resultados. Salvo el caso PLA+OLA2, todas mezclas han quedado dentro de un margen de menos del 2%.

Para el caso del PLA+OLA2, y tal y como se observaba en los resultados del ensayo Charpy, el OLA2 está produciendo una disminución de la tenacidad del material, sufriendo este una disminución de la energía que es capaz de absorber.

Para el resto de muestras, podemos afirmar que los aditivos de las diferentes composiciones no están afectando de manera significativa a la dureza del material.

#### 4.4 Estudio morfológico mediante FESEM

A continuación, se muestran imágenes captadas por microscopía electrónica de las diferentes mezclas estudiadas. Las imágenes se toman sobre las probetas de impacto tras su correspondiente ensayo, estudiando la zona de la rotura. Se han tomado imágenes a 250 aumentos, a 500 aumentos y a 1000 aumentos.

4.4.1 PLA

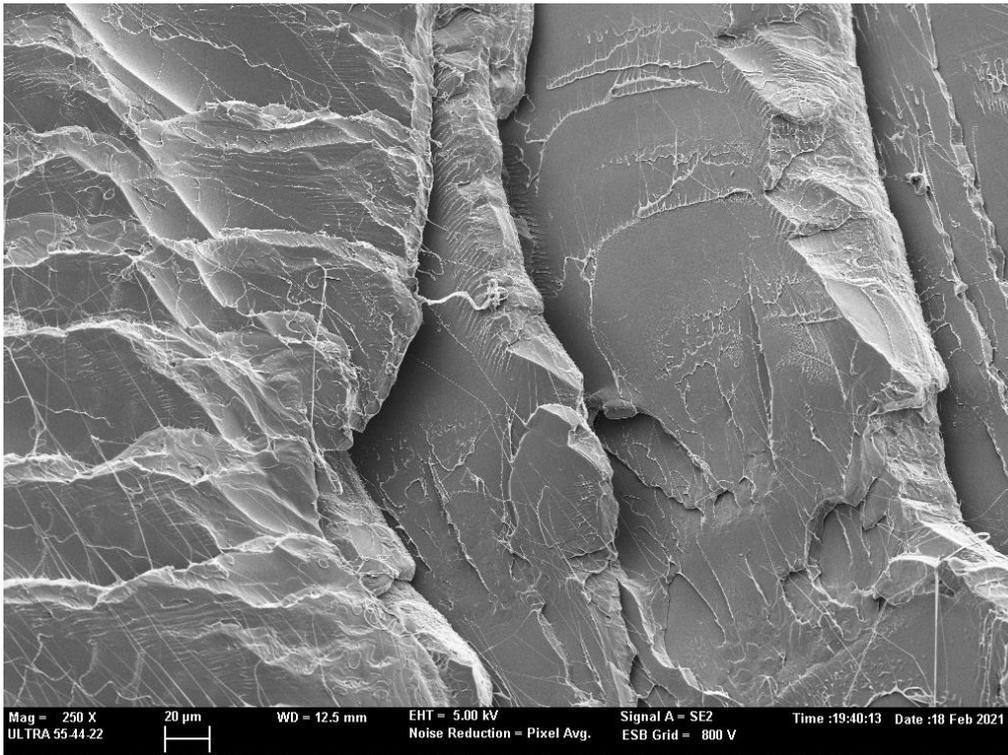


Figura 23: Imagen FESEM del PLA a 250 aumentos

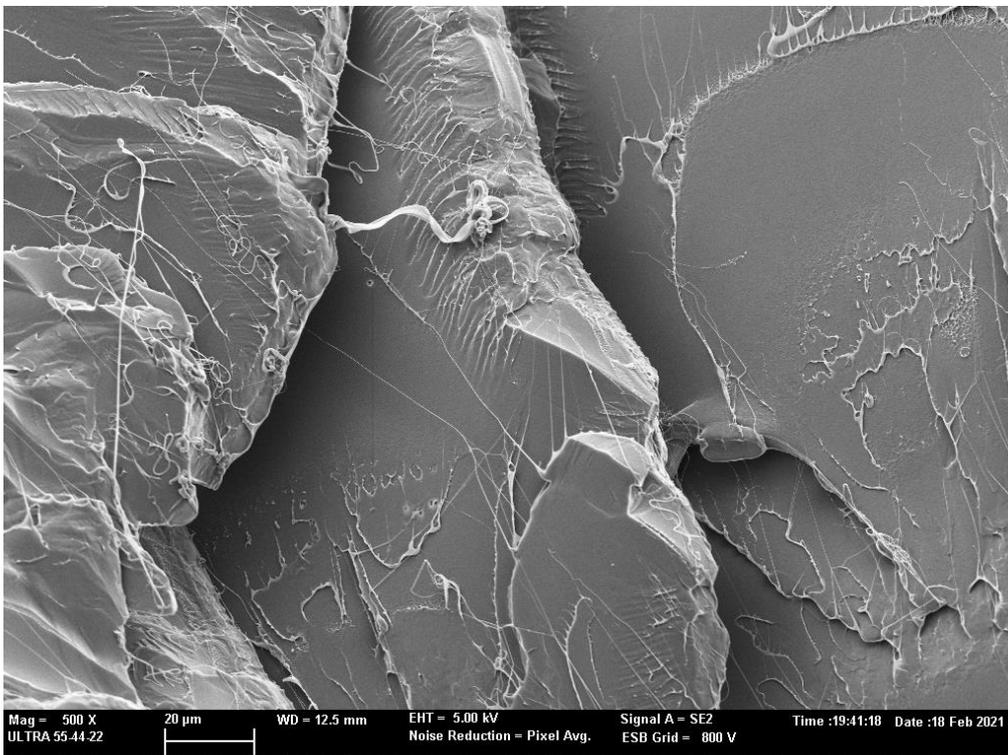
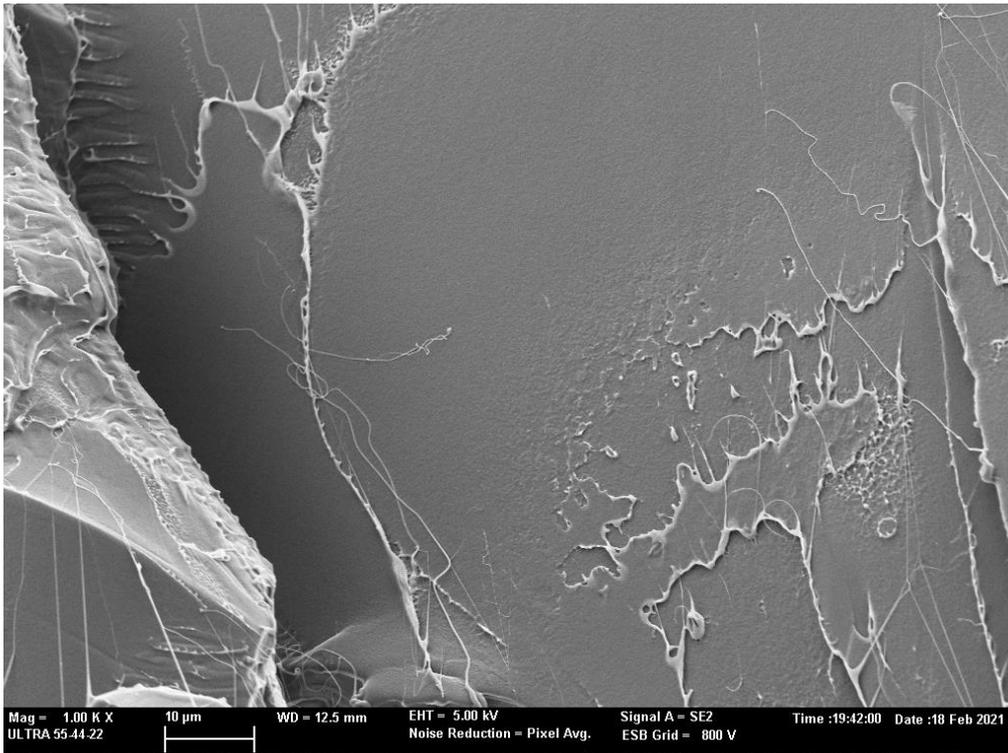


Figura 24: Imagen FESEM del PLA a 500 aumentos



*Figura 25: Imagen FESEM del PLA a 1000 aumentos*

En las imágenes se puede apreciar como la probeta de PLA ha tenido una rotura limpia y no aparecen inclusiones ni elementos externos. Este estado es la referencia para realizar las comparaciones con el resto de muestras.

Se puede observar cierta deformación plástica, dada la presencia de filamentos largos. En cualquier caso, las superficies de fractura son homogéneas.

4.4.2 PLA+OLA2

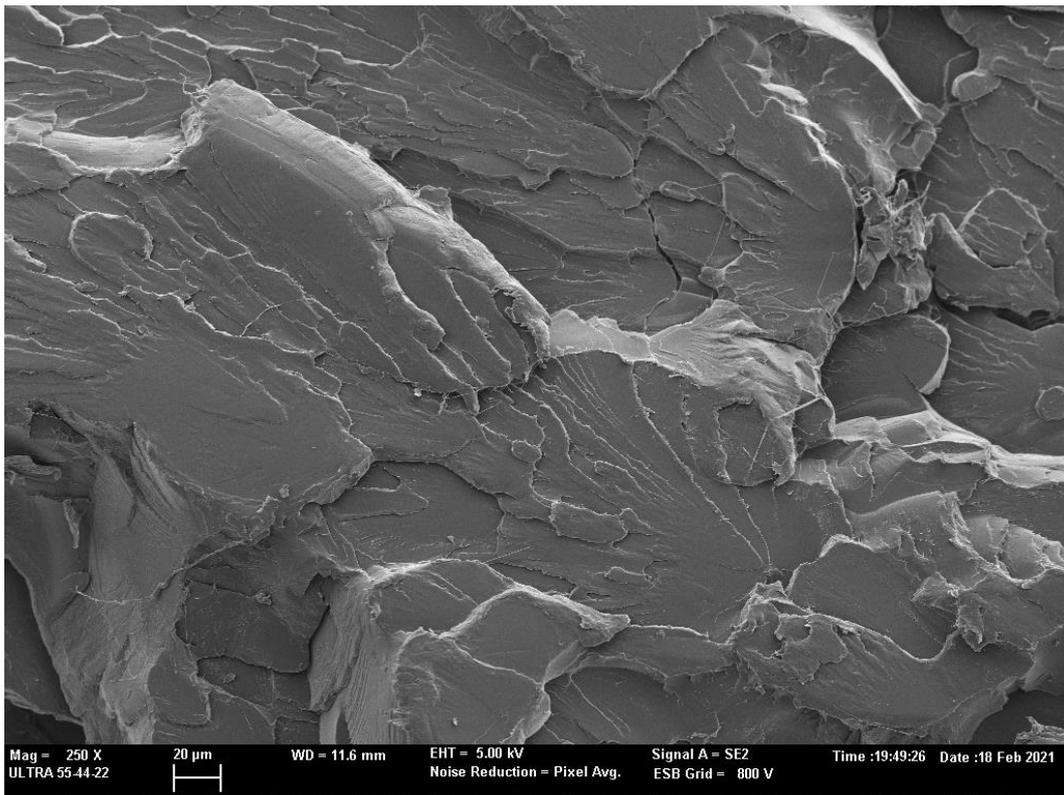


Figura 26: Imagen FESEM del PLA+OLA2 a 250 aumentos

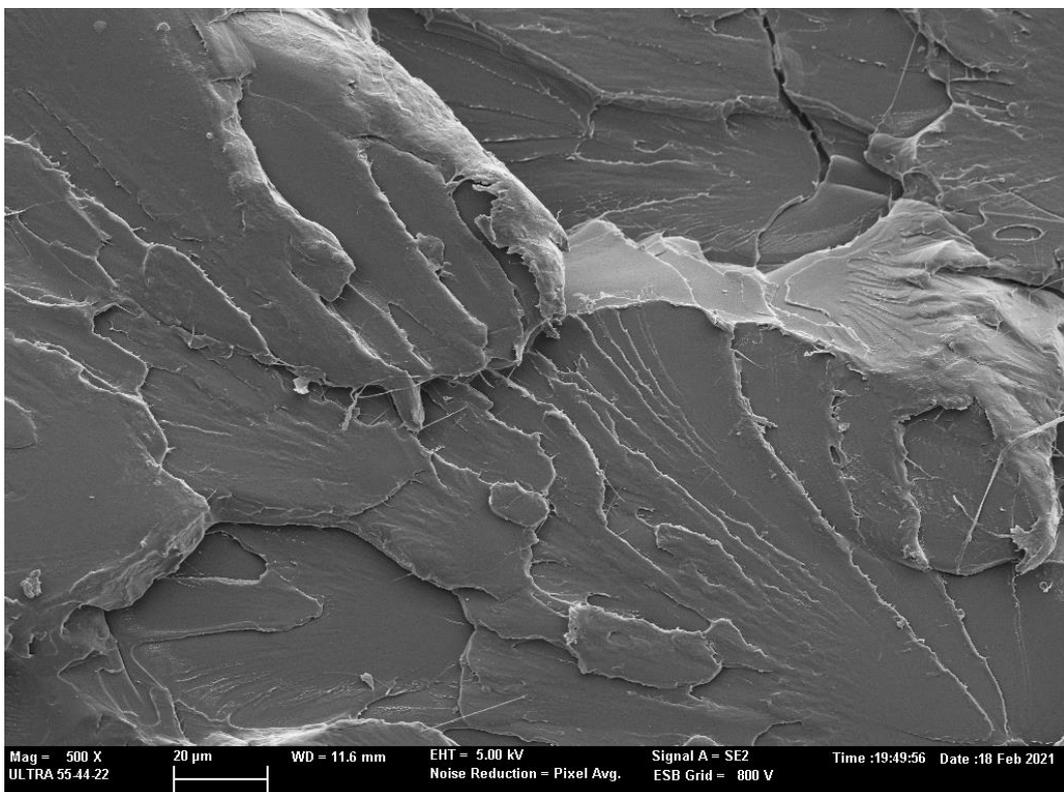
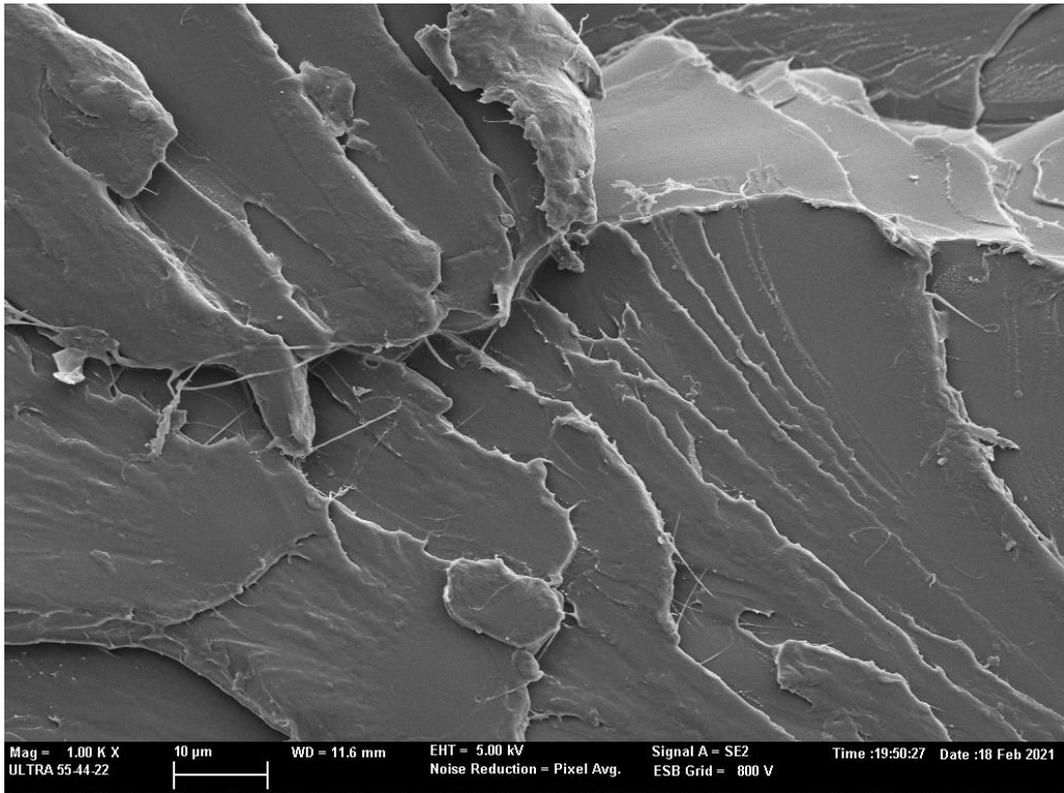


Figura 27: Imagen FESEM del PLA+OLA2 a 500 aumentos



*Figura 28: Imagen FESEM del PLA+OLA2 a 1000 aumentos*

En este caso, con la incorporación del OLA al PLA, se observa como la superficie de fractura deja de tener la homogeneidad anterior. Es una fractura más dúctil que la del PLA, capaz de absorber más energía durante la rotura.

4.4.3 PLA+OLA2mal

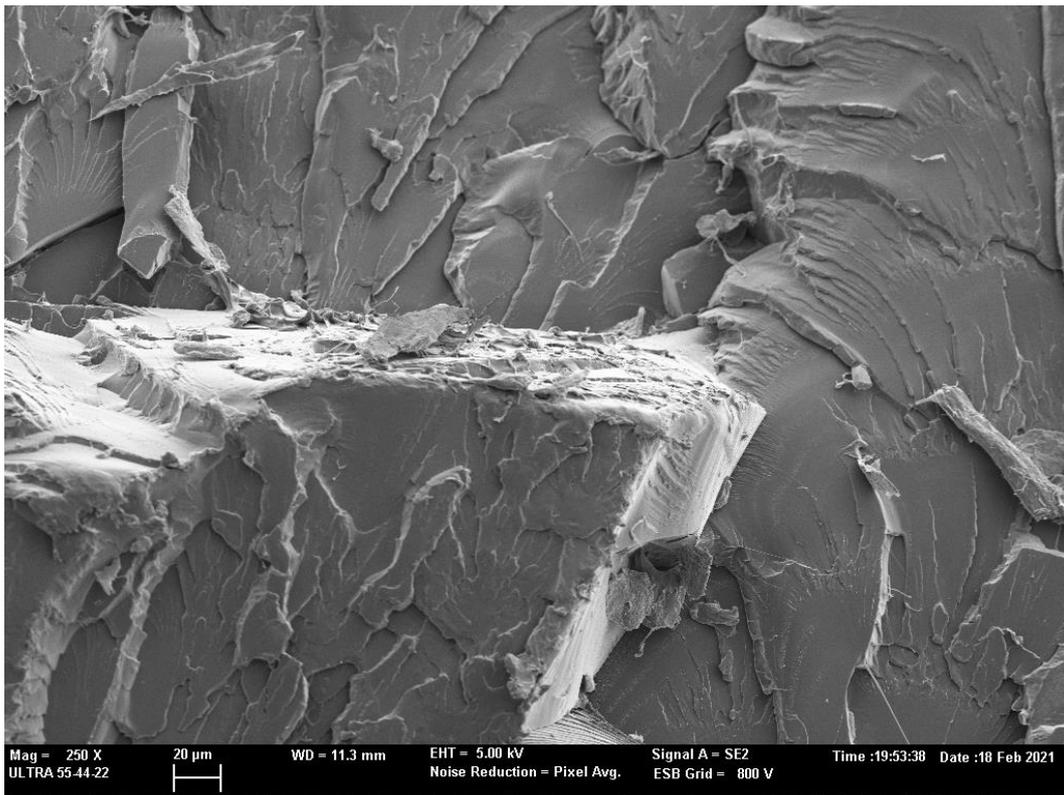


Figura 29: Imagen FESEM del PLA+OLA2mal a 250 aumentos

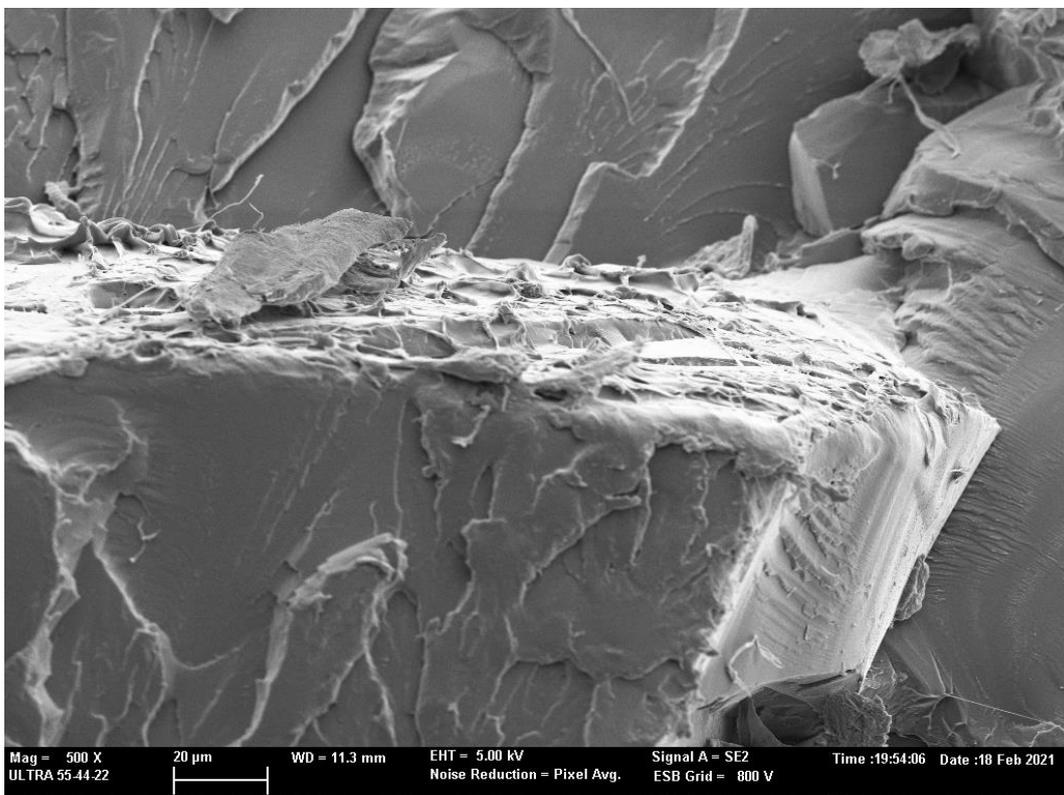


Figura 30: Imagen FESEM del PLA+OLA2mal a 500 aumentos

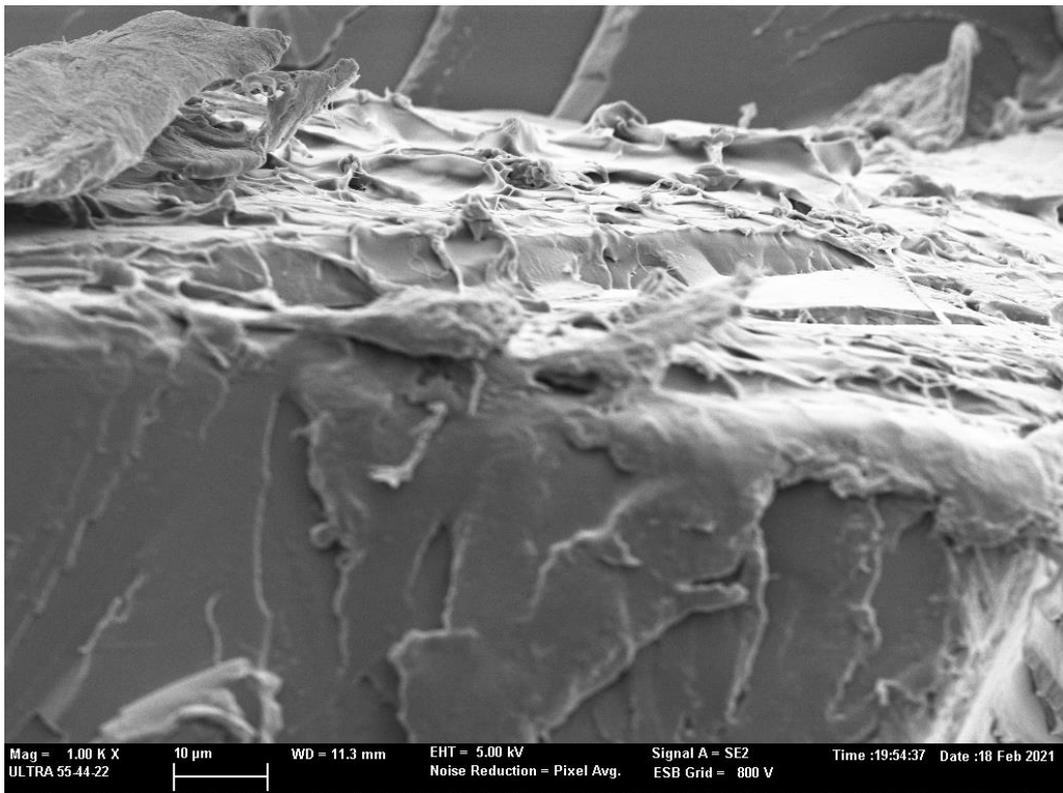


Figura 31: Imagen FESEM del PLA+OLA2mal a 1000 aumentos

Para esta mezcla, al cambiar el OLA2 por OLA2mal, se observa como la superficie de la muestra deja de ser tan homogénea, apareciendo muchos más filamentos sueltos en la superficie de rotura. Esto podría estar indicando una mayor ductilidad del material que en los dos casos anteriores.

4.4.4 PLA+SCG

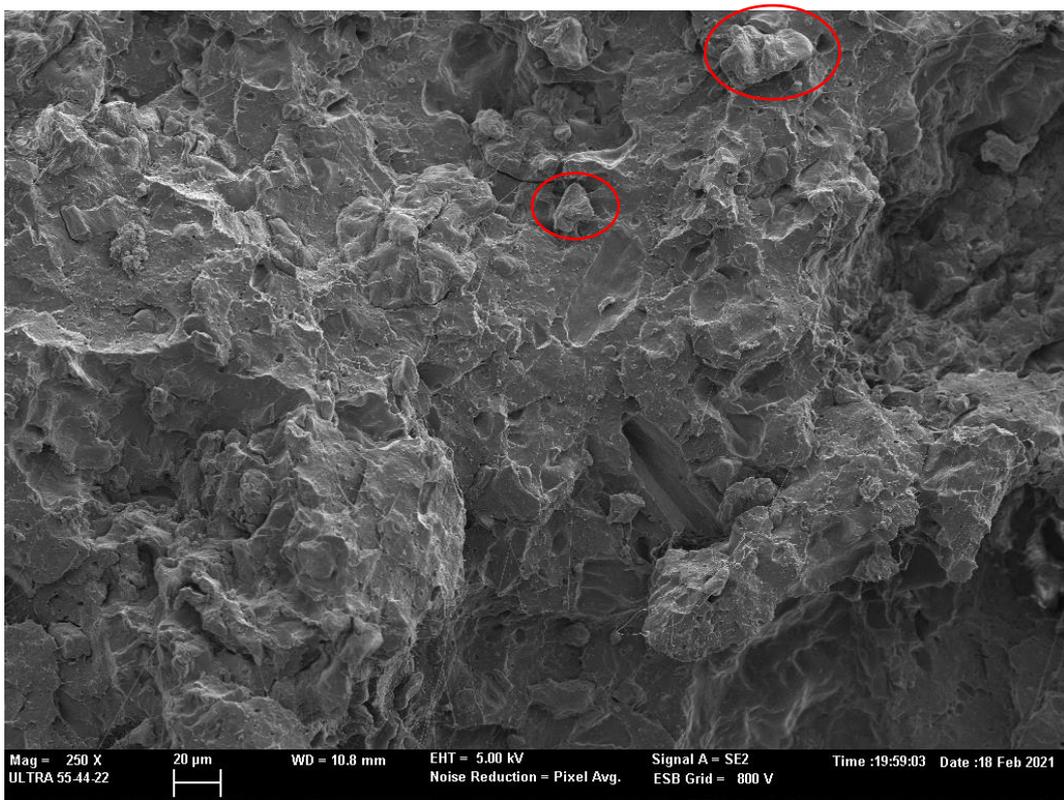


Figura 32: Imagen FESEM del PLA+SCG a 250 aumentos

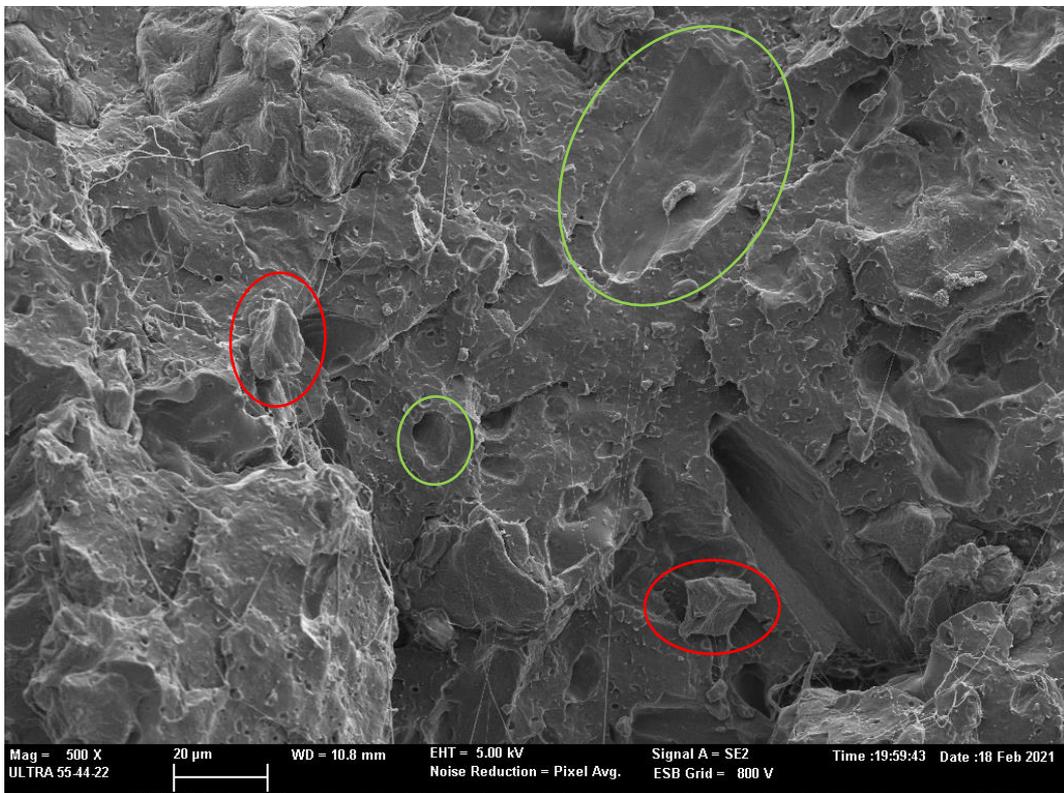


Figura 33: Imagen FESEM del PLA+SCG a 500 aumentos

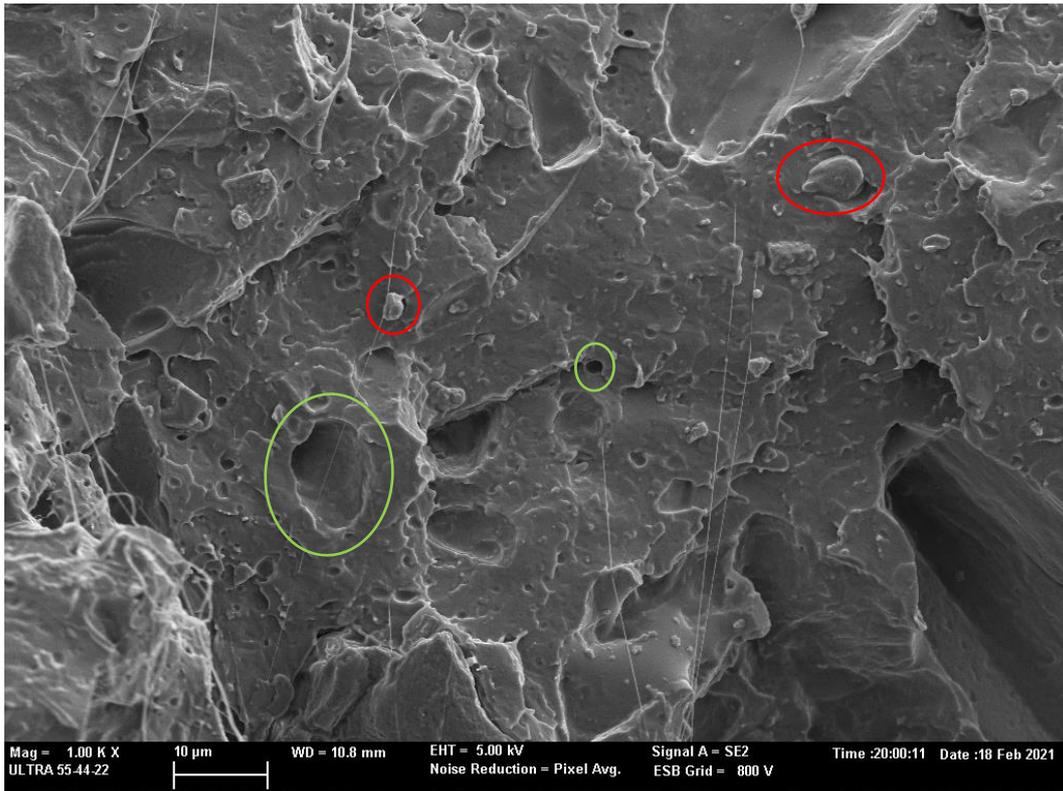


Figura 34: Imagen FESEM del PLA+SCG a 1000 aumentos

En estas imágenes son fácilmente identificables las inclusiones de SCG, e incluso, los huecos dejados por las partículas que han desaparecido durante la fractura. Se rodean en rojo las inclusiones de café, y en verde los huecos dejados por el material. Tal y como puede verse resaltado, existen partículas de café de un amplio rango de tamaños; desde algunas de más de 40  $\mu\text{m}$ , hasta otras de menos de 1  $\mu\text{m}$ .

Es posible afirmar gracias a estas imágenes que la cohesión del PLA con el SCG ha sido bastante pobre. Las partículas de café son perfectamente visibles y están bien delimitadas. Lo mismo ocurre con los huecos dejados por las partículas arrancadas. Esto confirma la necesidad inicial de incorporar a esta mezcla un compatibilizante que ayude a ligar las cadenas del PLA con la estructura lignocelulósica del café.

4.4.5 PLA+SCG+OLA2

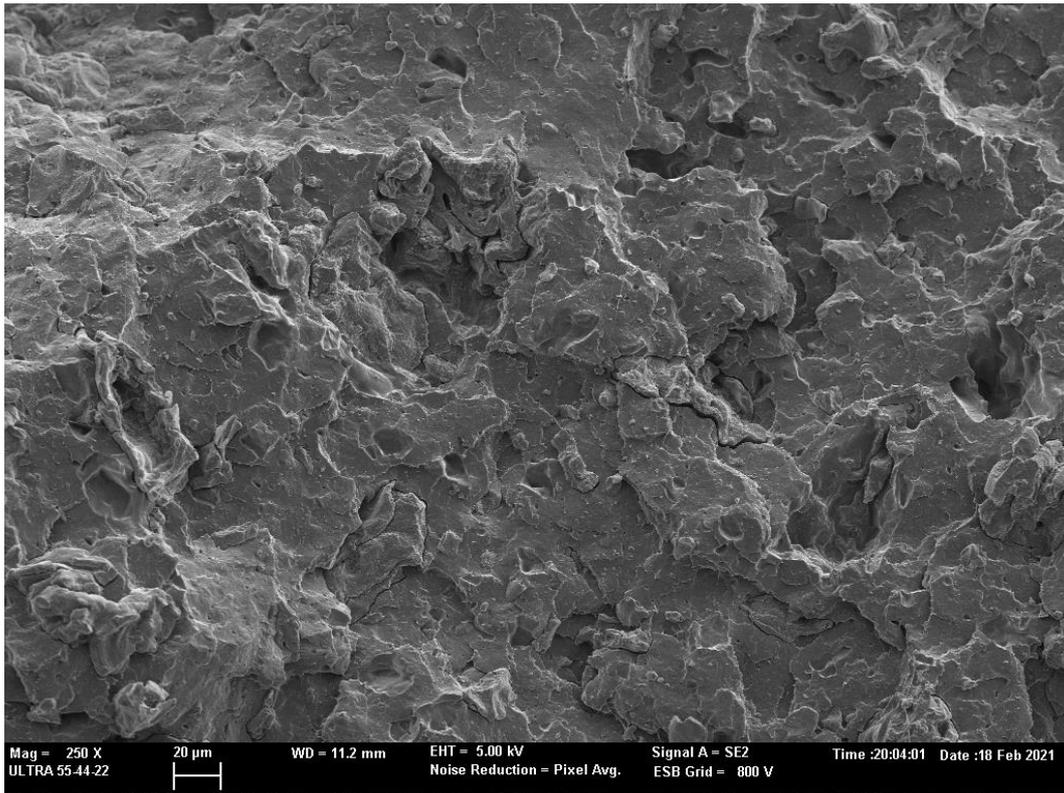


Figura 35: Imagen FESEM del PLA+SCG+OLA2 a 250 aumentos

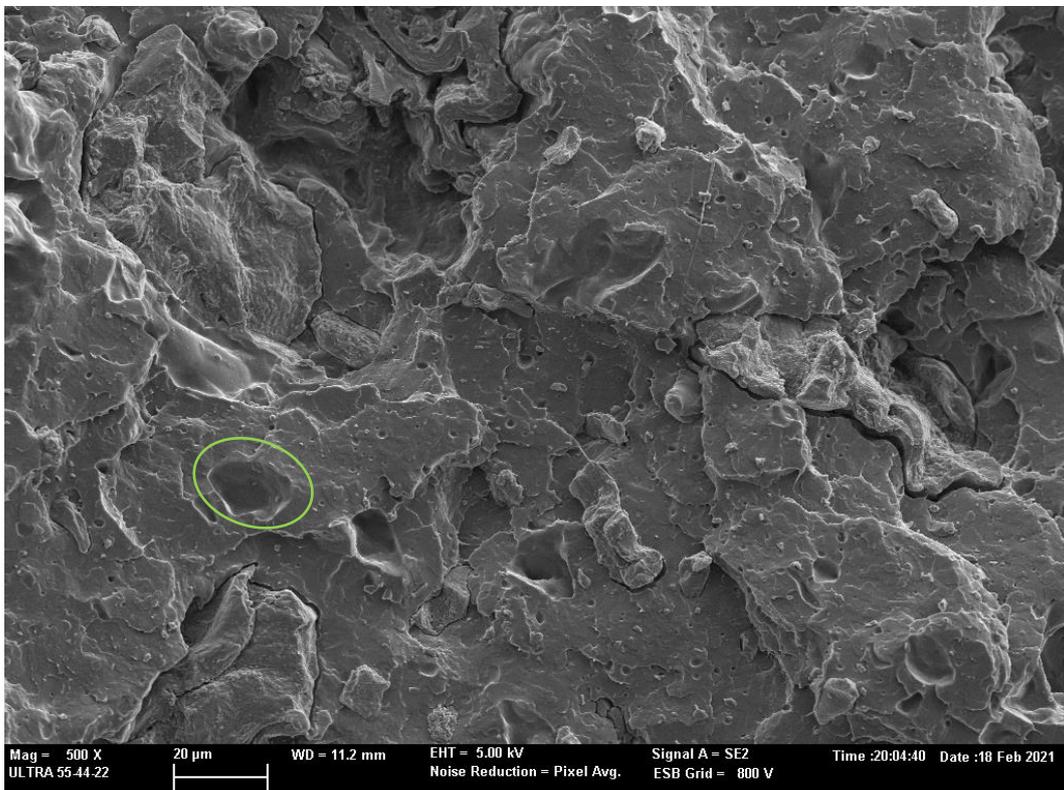


Figura 36: Imagen FESEM del PLA+SCG+OLA2 a 500 aumentos

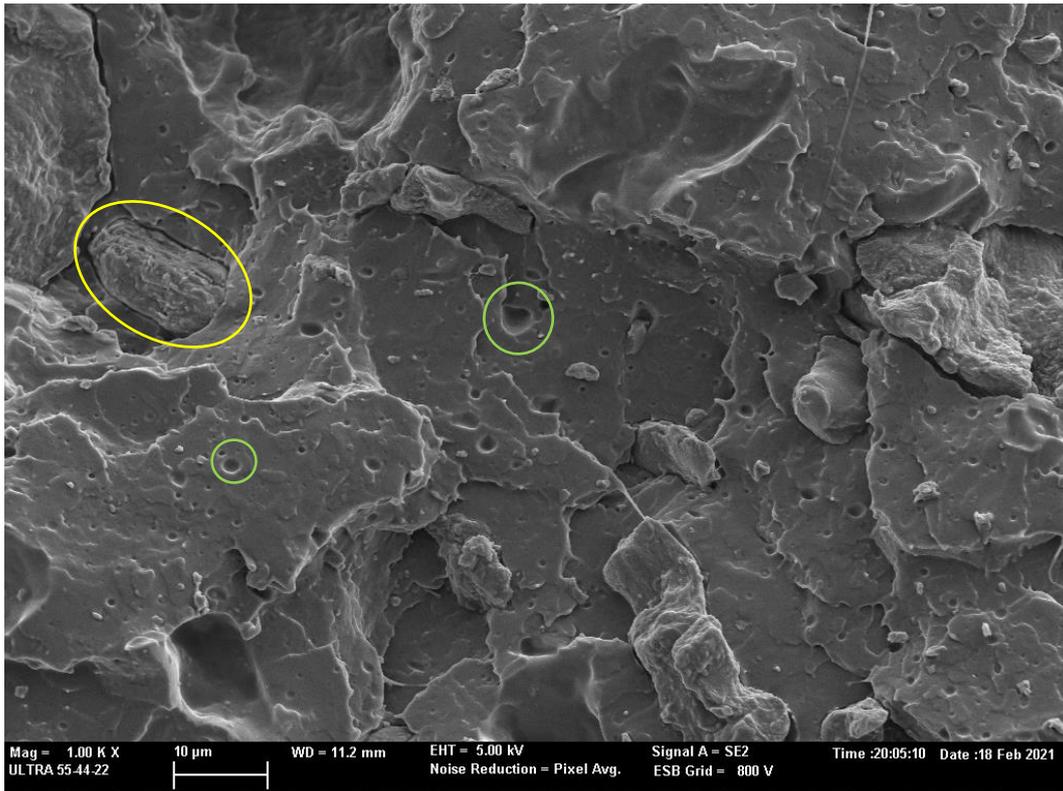


Figura 37: Imagen FESEM del PLA+SCG+OLA2 a 1000 aumentos

A diferencia de las imágenes anteriores, en esta mezcla se ha añadido OLA2 como compatibilizante. Queda patente el efecto del mismo tras analizar la superficie de fractura de la muestra, ya que la presencia de partículas sueltas ha disminuido sustancialmente. Se ha reducido también la cantidad de huecos de partículas en la superficie. Aunque todavía son visibles algunas partículas de SCG como la rodeada en amarillo en la figura 38, y huecos, rodeados en verde. Estos huecos son mucho menores en cantidad y en diámetro que los dados en el caso de PLA+SCG.

Es posible afirmar que la presencia del OLA2 en la mezcla ayuda a crear una mezcla más homogénea entre el PLA y el SCG, creando un material más tenaz.

4.4.6 PLA+SCG+OLA2mal

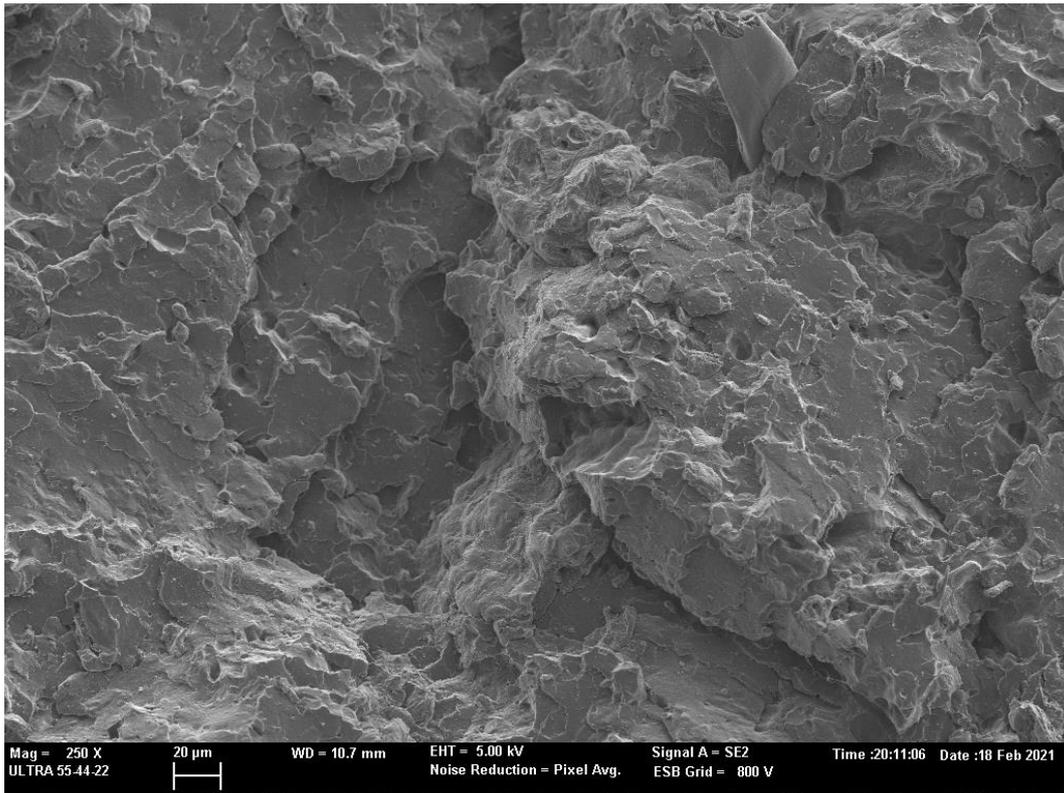


Figura 38: Imagen FESEM del PLA+SCG+OLA2mal a 250 aumentos

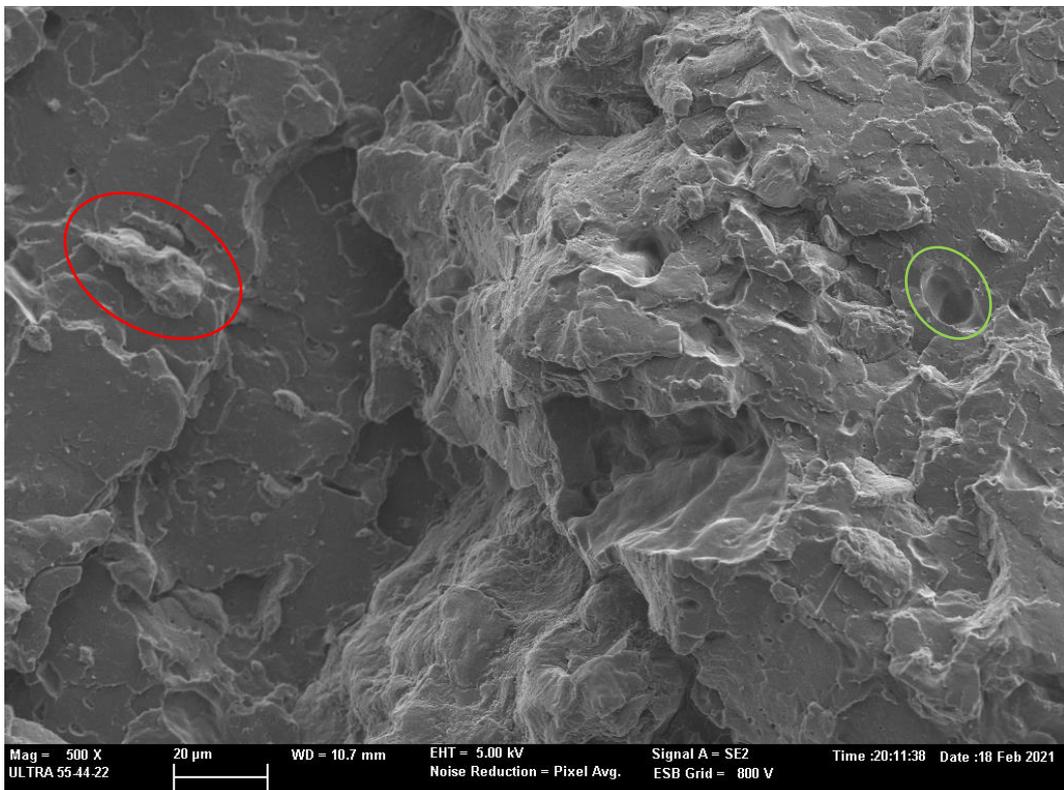


Figura 39: Imagen FESEM del PLA+SCG+OLA2mal a 500 aumentos

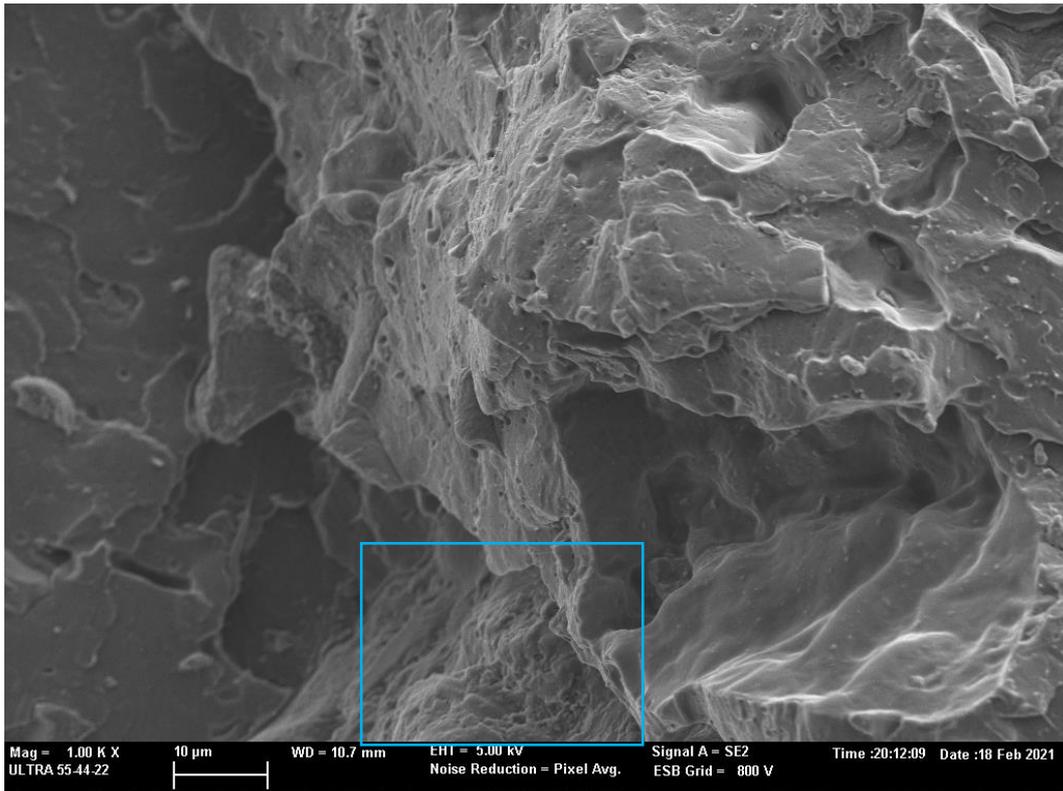


Figura 40: Imagen FESEM del PLA+SCG+OLA2mal a 1000 aumentos

Tras el estudio de estas imágenes es posible realizar comparaciones entre el efecto de los dos compatibilizantes utilizados, el OLA2 y el OLA2mal, para el caso del PLA con SCG.

La primera diferencia apreciable es la mayor regularidad y homogeneidad de la superficie. Las partículas de SCG quedan, aparentemente, mejor integradas con la matriz polimérica. Aunque sigue siendo posible apreciar algunas inclusiones, en rojo, y huecos, en verde; las cantidades apreciables son menores que en el caso del OLA2.

En la zona recuadrada en azul es posible apreciar la rugosidad de la superficie, que parece ser mayor en ese aspecto que las mezclas anteriores.

#### 4.4.7 Comprobación de resultados

Tras el estudio de las imágenes es posible confirmar la eficacia del OLA como compatibilizante entre el SCG y el PLA. Las partículas de café quedan integradas en la matriz polimérica, mientras que, en su ausencia, las partículas no quedan inmiscuidas en el PLA.

### 4.5 DSC

A continuación, se exponen los resultados del DSC proporcionados por el software STARe. Los barridos de temperaturas han sido los siguientes: Primero se ha realizado un calentamiento desde los 25°C hasta los 180°C, lo suficiente para que el material pase por su punto de fusión. Tras esto, se disminuye de 180°C a 0°C, permitiendo al material solidificarse, y pasar por su temperatura de transición vítrea. Una vez a 0°C, se aumenta la temperatura hasta los 30°C, permitiendo que se den procesos de degradación del material.

#### 4.5.1 PLA

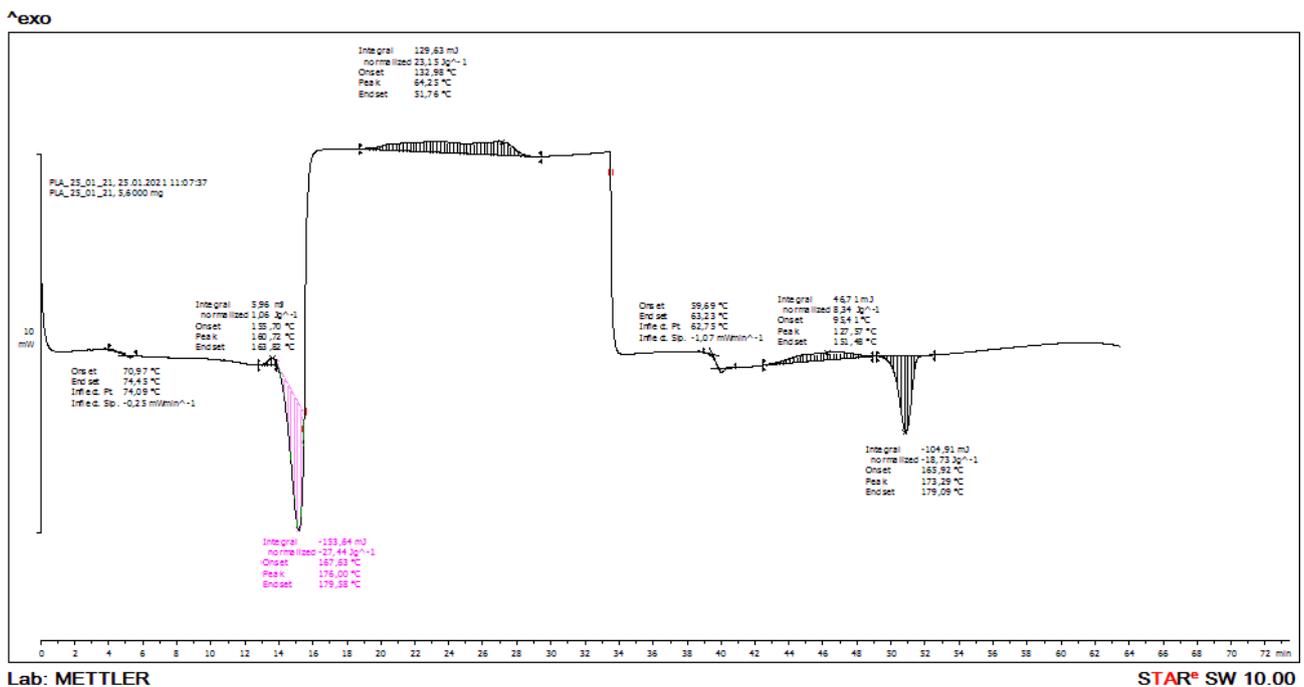


Figura 41: gráfica DSC del PLA

Se puede observar que existe un cambio en la línea base, indicando la transición vítrea del PLA entre los 59 y los 63 °C. Tras esto, el pico endotérmico se da a 173 °C, produciéndose la fusión del material entre los 165°C y los 179°C. También es posible observar la cristalización que se produce en el PLA de forma previa a la fusión del material.

#### 4.5.2 PLA+OLA2

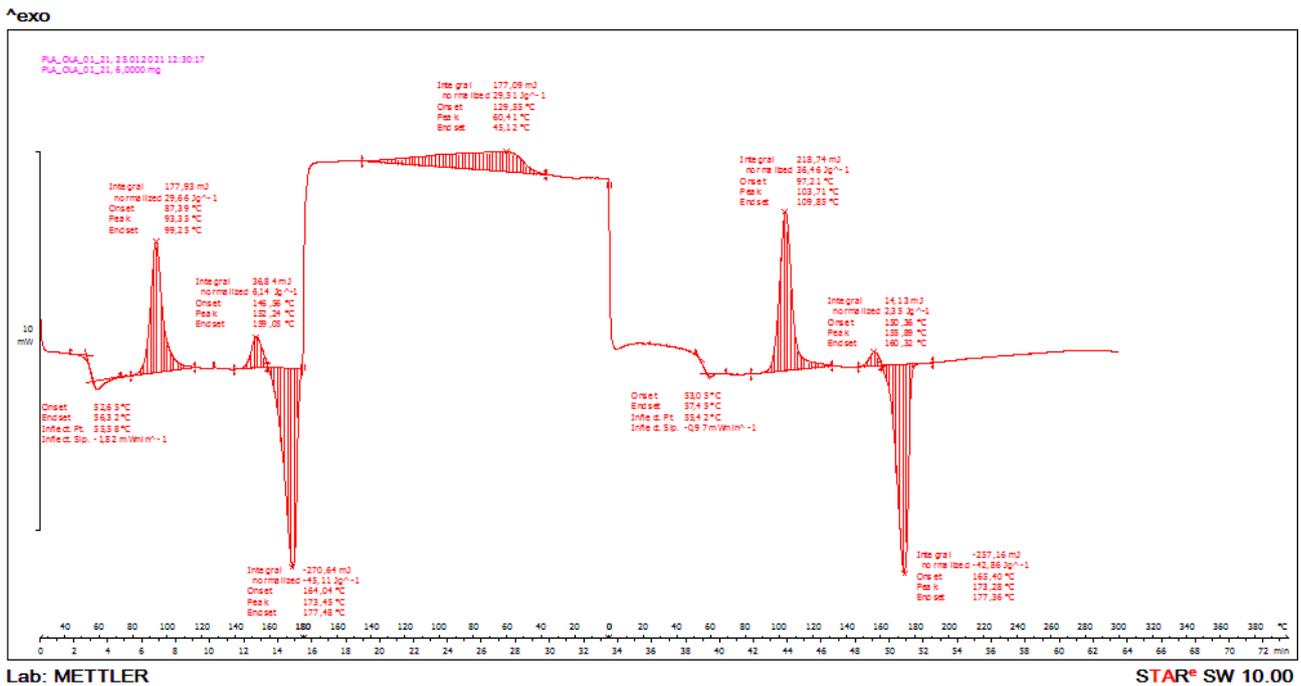


Figura 42: gráfica DSC del PLA+OLA2

Se puede observar que existe un cambio en la línea base, indicando la transición vítrea del material entre los 52 y los 57 °C. Tras esto, se produce una gran reacción exotérmica entre los 87 y los 99 °C; y otra menor entre los 150 y los 160 °C. Este fenómeno, que suele estar presente en el PLA, es una cristalización. Es posible observar este fenómeno con mayor facilidad que en la figura 41 debido a que, al incorporar plastificantes como el OLA a la mezcla, estos ayudan a las cadenas de PLA a reordenarse y cristalizar. El pico endotérmico se da a 173 °C, produciéndose la fusión del material entre los 164°C y los 177°C, al igual que ocurría en el caso del PLA puro.

### 4.5.3 PLA+OLA2mal

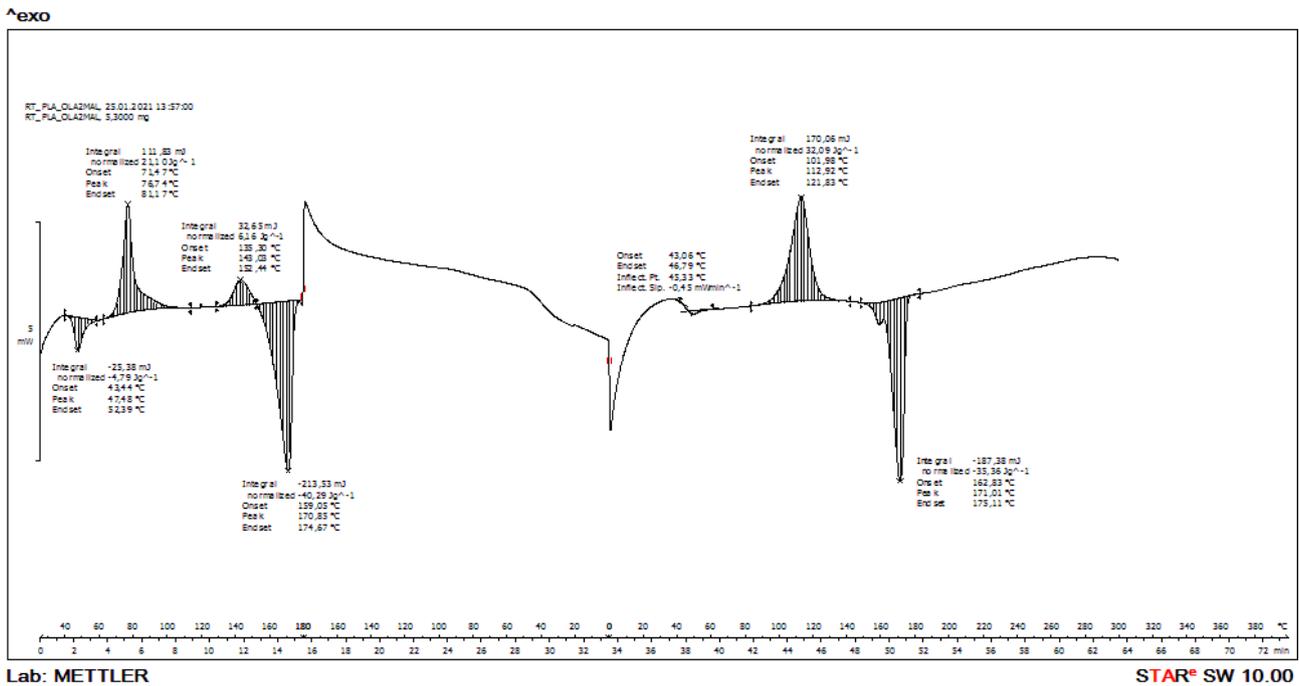


Figura 43: gráfica DSC del PLA+OLA2mal

De manera muy similar al caso anterior, es posible observar la temperatura de transición vítrea entre los 43 y los 46 °C. Una gran reacción exotérmica a los 76/110 °C (dependiendo del calentamiento) que vuelve a indicar el proceso de cristalización, acusado de nuevo por la incorporación del plastificante. El pico endotérmico de fusión se da a los 170 °C.

### 4.5.4 PLA+SCG

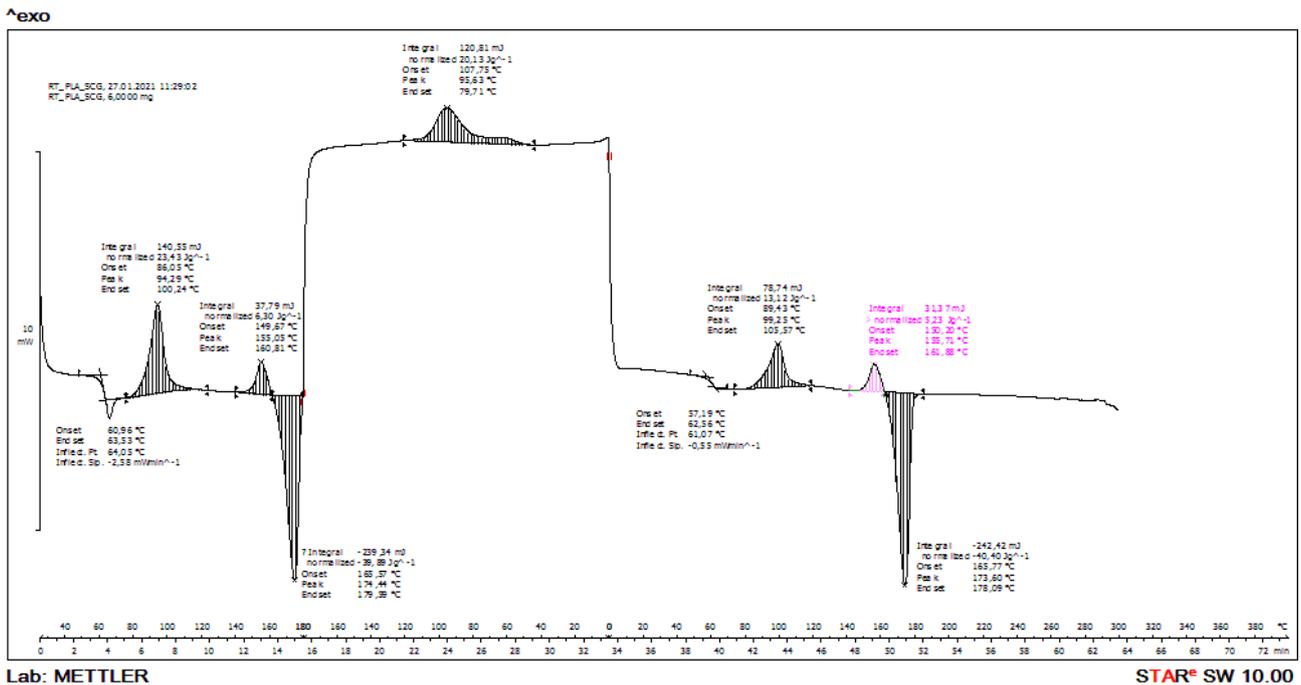


Figura 44: gráfica DSC del PLA+SCG

En este caso, las temperaturas de transición vítrea, a 60°C, y el pico de fusión, a 175°C, concuerdan con las pruebas anteriores para el PLA. Lo que también aparece en esta gráfica son los picos exotérmicos, que denotan la presencia de una cristalización del material. A pesar de no contar con plastificantes, los propios componentes del café, que incluyen compuestos fenólicos, pueden actuar como plastificantes del PLA. [14]

### 4.5.5 PLA+SCG+OLA2

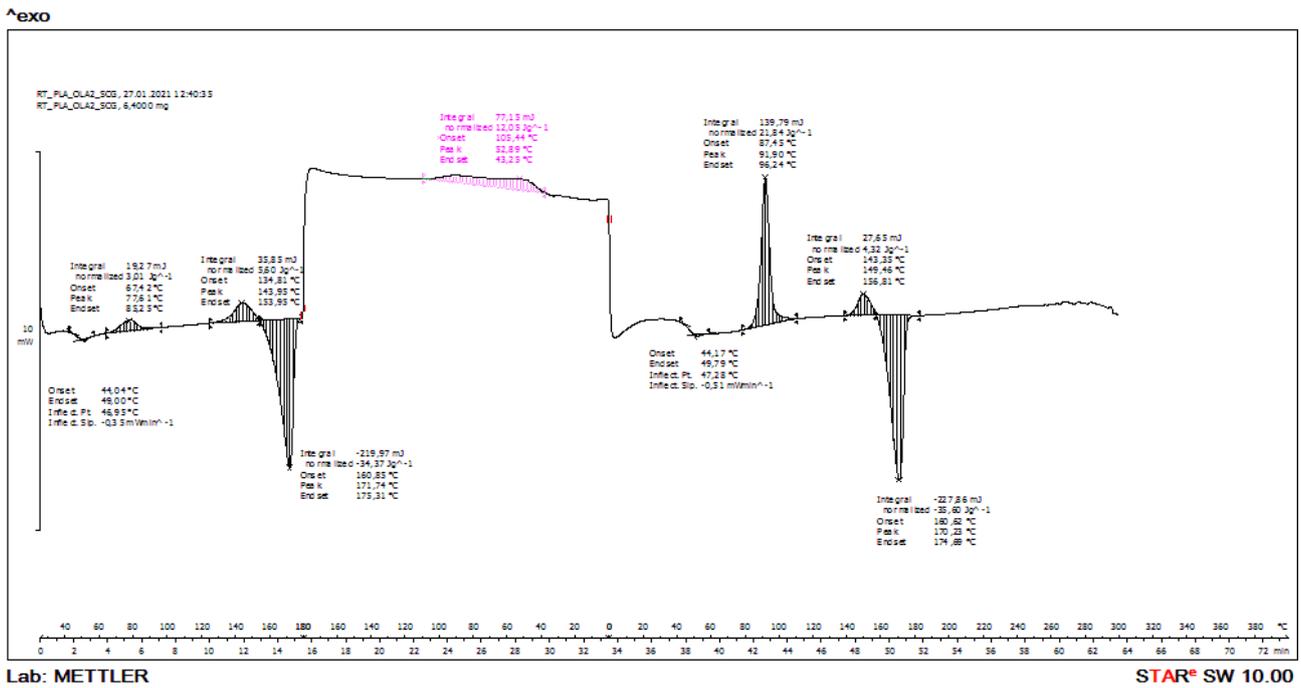


Figura 45: gráfica DSC del PLA+SCG+OLA2

Esta gráfica, muy similar a la obtenida para el PLA+OLA2, muestra los mismos fenómenos recopilados hasta ahora, en rangos de temperaturas muy similares.

### 4.5.6 PLA+SCG+OLA2mal

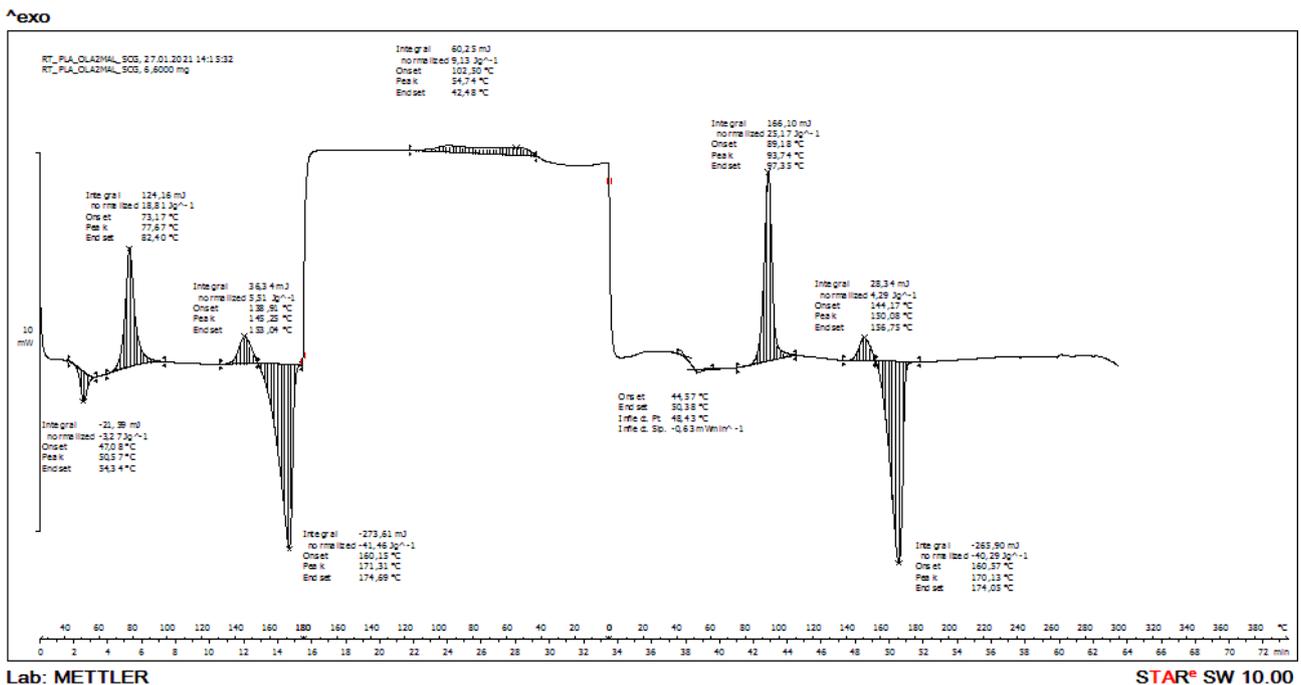


Figura 46: gráfica DSC del PLA+SCG+OLA2mal

Esta gráfica, muy similar a la obtenida para el PLA+OLA2mal, muestra los mismos fenómenos recopilados hasta ahora, en rangos de temperaturas muy similares.

### 4.5.7 Comprobación de resultados

Tras el estudio de las gráficas del DSC parece quedar claro que la presencia de aditivos al PLA, tanto del SCG como del OLA, permiten a las cadenas poliméricas realizar una mayor cristalización.

Los picos de cristalización del PLA antes de su punto de fusión son comunes [5], aunque, en las gráficas realizadas, estos picos se ven con mayor facilidad en las mezclas. Tal y como se ha comentado en los puntos anteriores, tanto los plastificantes como el café facilitan la movilidad de las cadenas del PLA, permitiendo que esta cristalización pueda realizarse a menor temperatura (90°C frente a 160°C).

## 4.6 TGA

A continuación, se muestran las curvas TGA de cada una de las muestras. Estos resultados se exponen en forma de gráfica enfrentando el porcentaje de masa remanente frente a la temperatura.

Las condiciones en las que se realizaron las pruebas han sido:

- Rango de temperaturas: 30 °C a 700°C
- Velocidad de calentamiento: 10 °C/min
- Flujo de oxígeno aportado: 50 ml/min

Tras la presentación de resultados se realizará un análisis sobre los mismos.

### 4.6.1 PLA

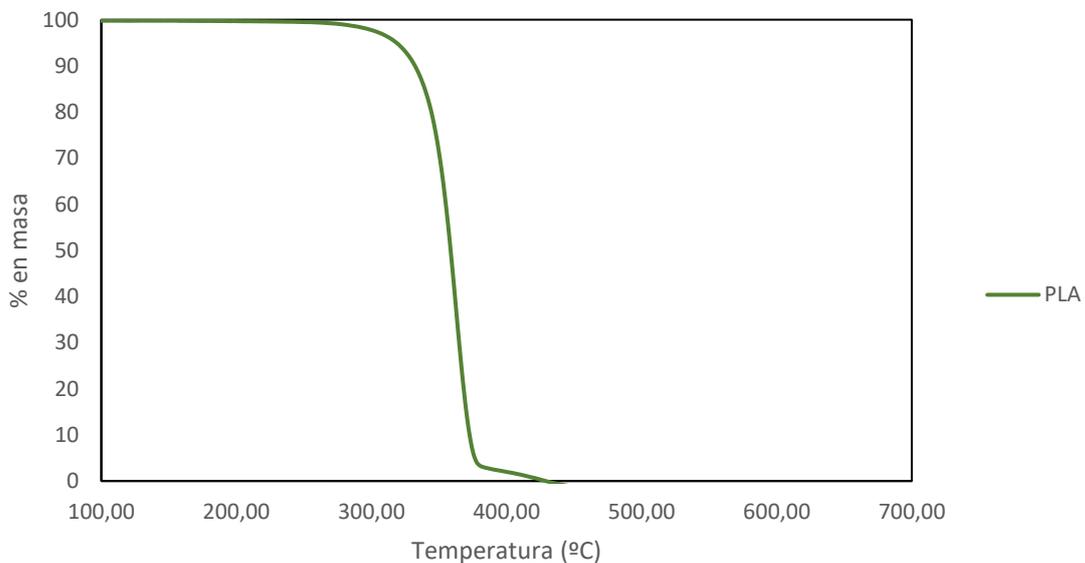


Figura 47: curva TGA para el PLA

Esta gráfica, que se considerará durante este ensayo como la curva base, representa el comportamiento natural del PLA.

#### 4.6.2 PLA+OLA

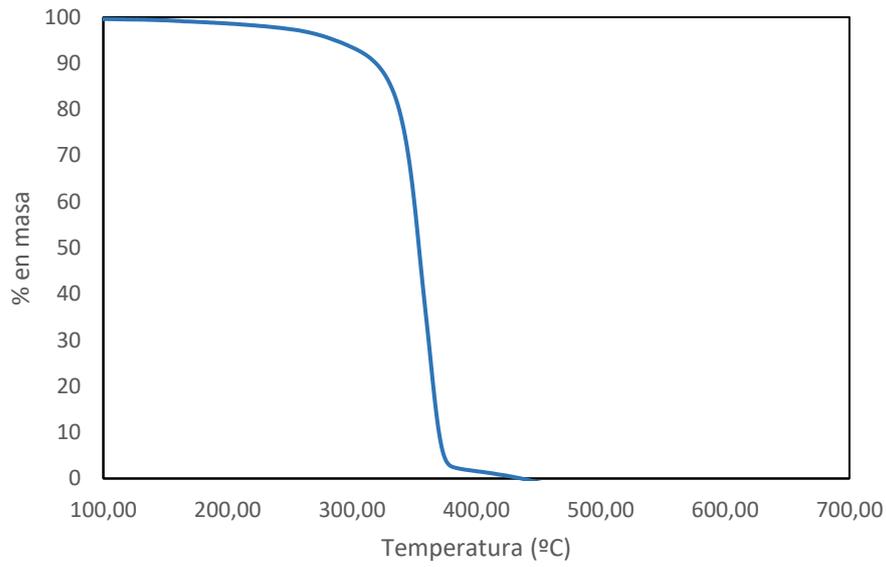


Figura 48: curva TGA para el PLA+OLA

#### 4.6.3 PLA+OLA+MAL

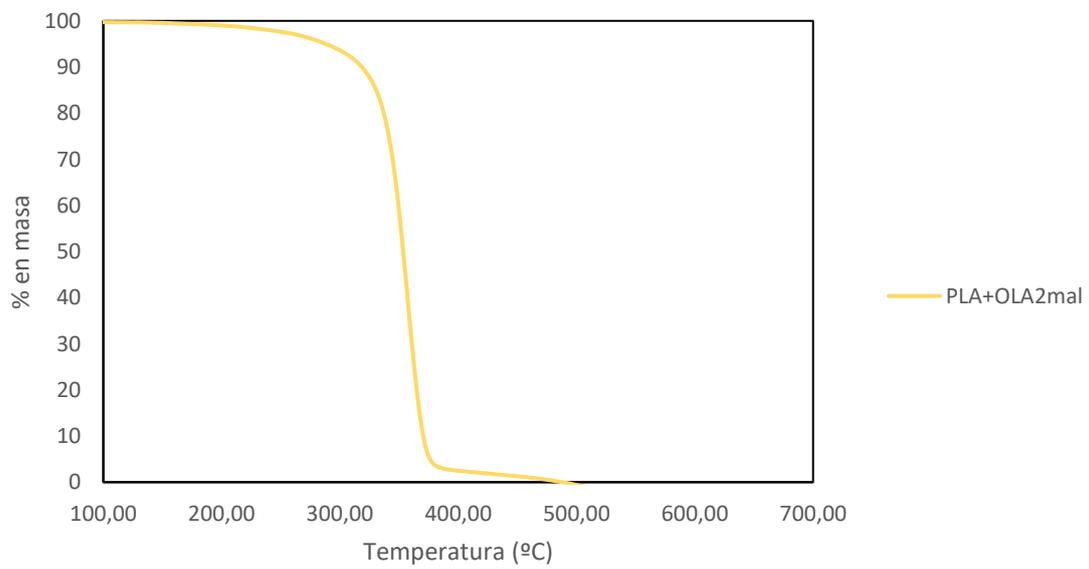


Figura 49: curva TGA para el PLA+OLA+MAL

#### 4.6.4 PLA+SCG

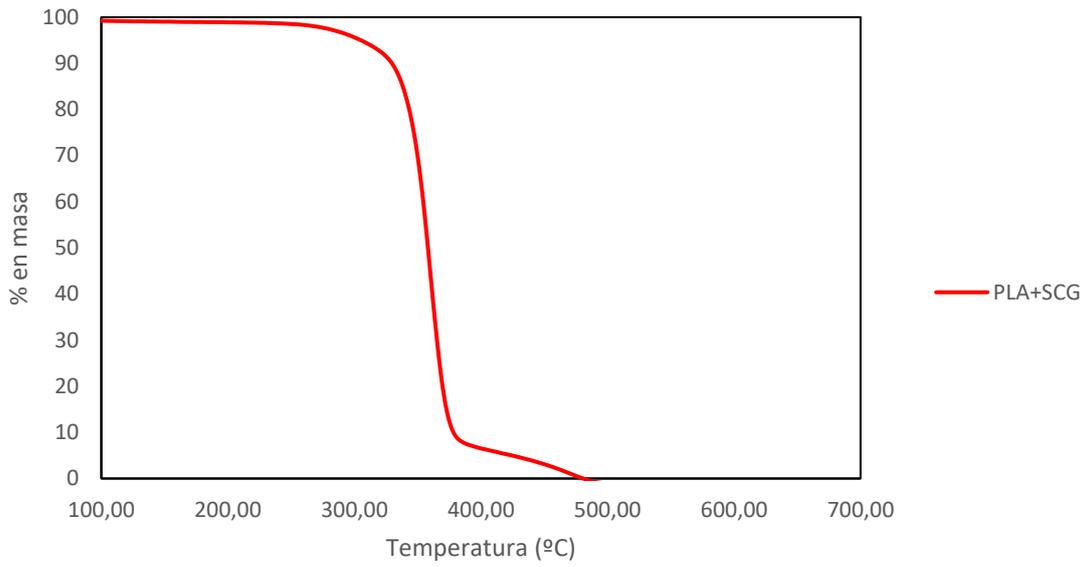


Figura 50: curva TGA para el PLA+SCG

#### 4.6.5 PLA+SCG+OLA

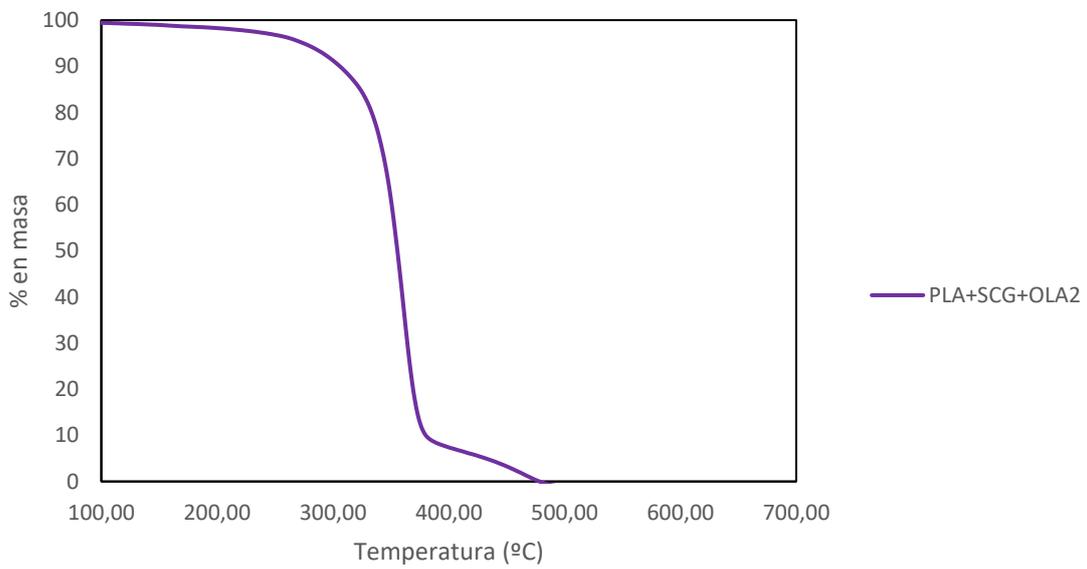


Figura 51: curva TGA para el PLA+SCG+OLA

#### 4.6.6 PLA+SCG+OLA+MAL

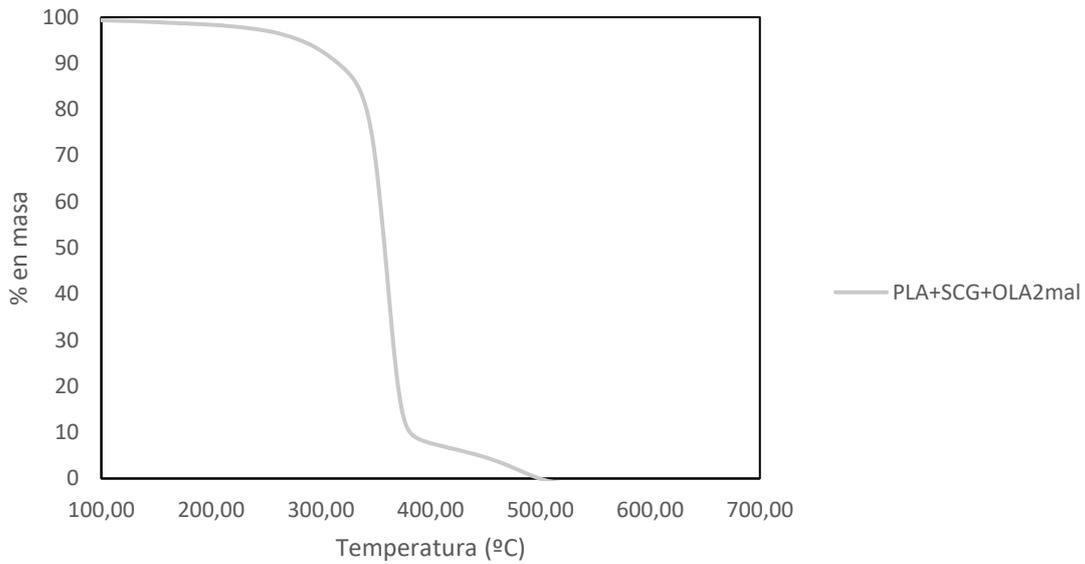


Figura 52: curva TGA para el PLA+SCG+OLA+MAL

#### 4.6.7 Comprobación de resultados

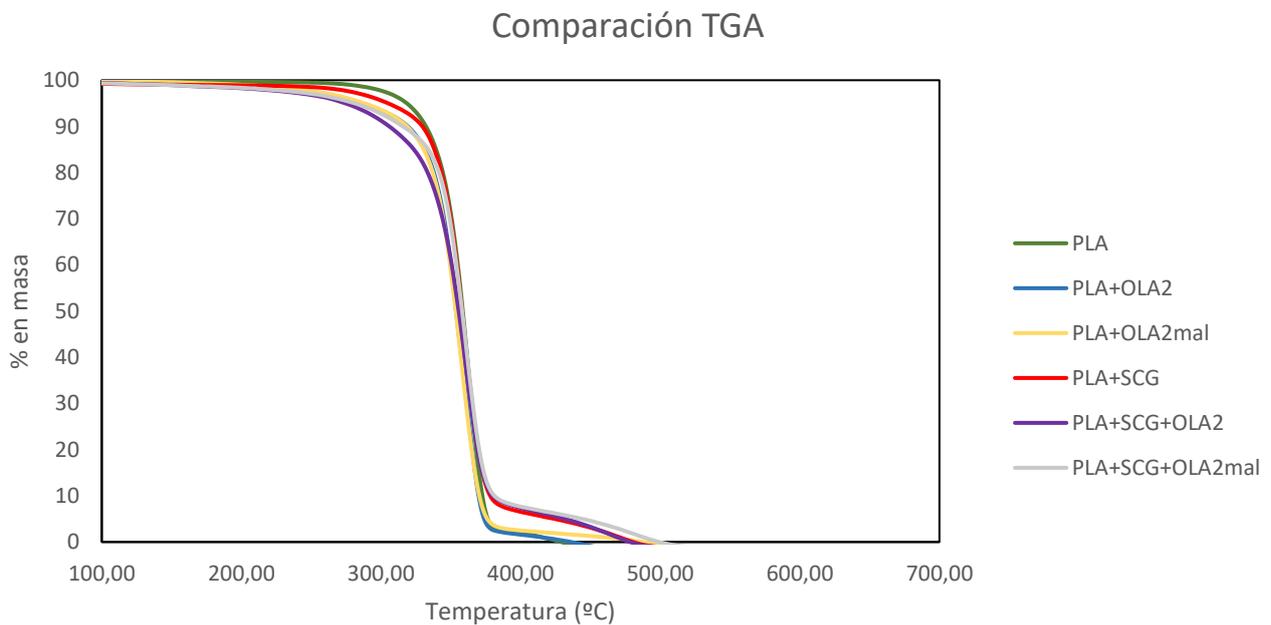


Figura 53: gráfica resumen con todas las curvas de las TGAs

En la gráfica de la figura 35 es posible ver que no existen grandes diferencias entre las diferentes probetas. Para analizar mejor las dos zonas críticas, el inicio de la degradación, y la relajación de la curva antes de la completa desaparición de la muestra, se realiza una ampliación de esas zonas. Esto queda recogido en las

figuras 36 y 37.

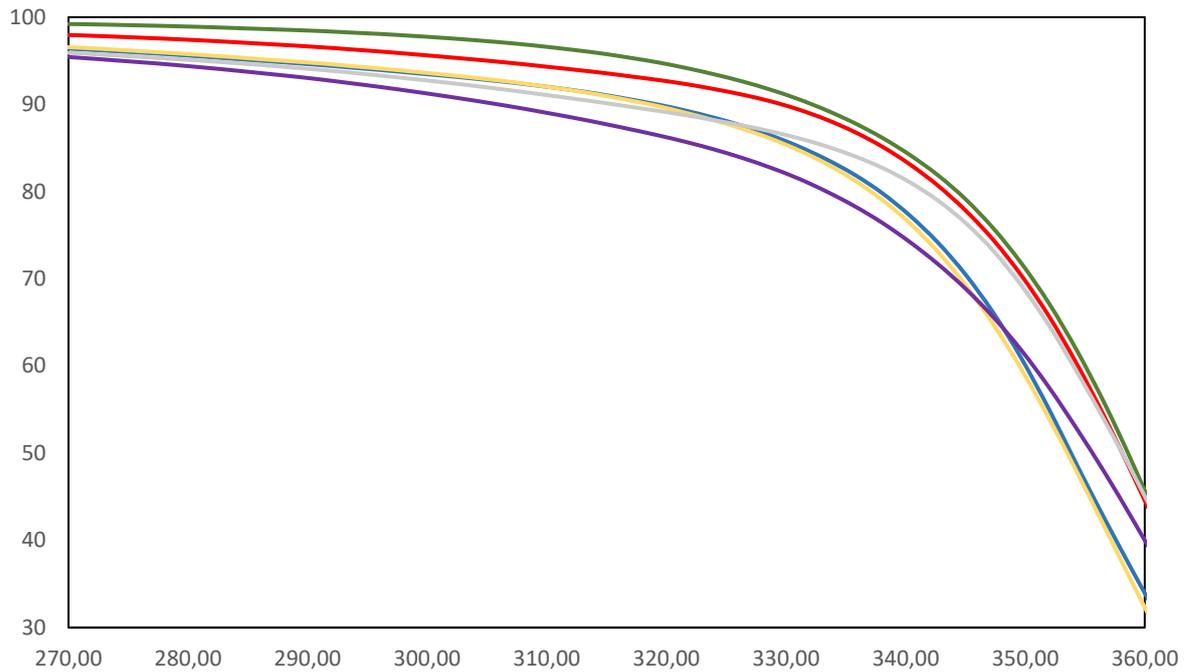


Figura 54: Gráfica ampliada del inicio de la degradación durante el ensayo de TGA

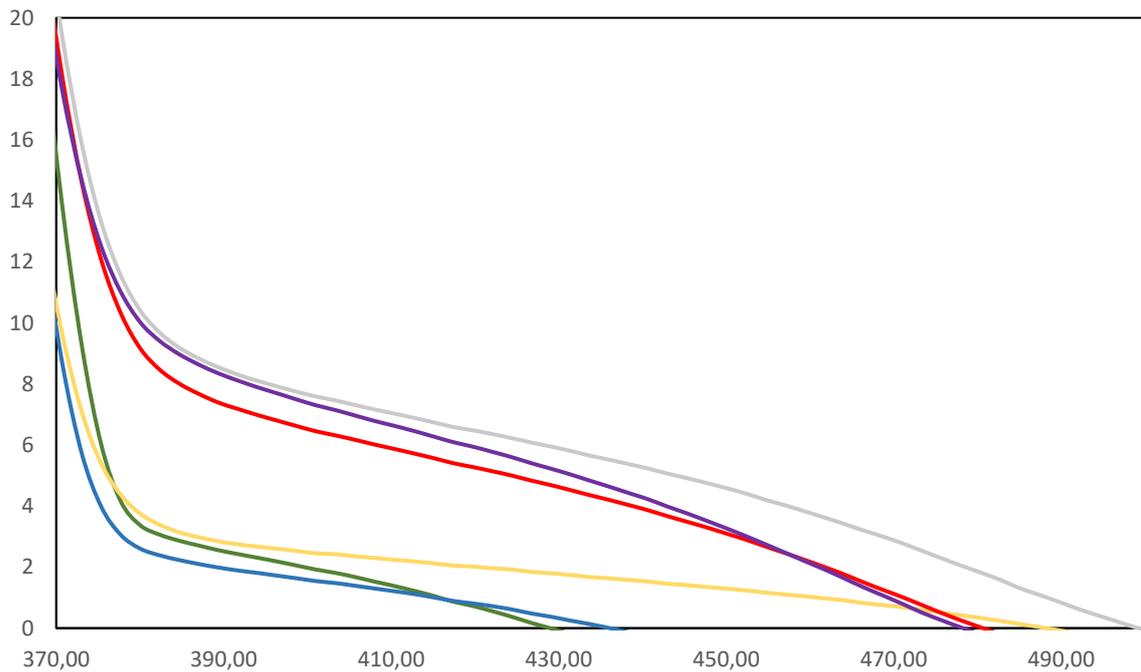


Figura 55: Gráfica ampliada del final de la degradación durante el ensayo de TGA

En estas ampliaciones es más sencillo visualizar como, en el entorno del inicio de la degradación, el PLA puro es el material que resiste una mayor temperatura hasta iniciar la degradación. Su curva es muy similar a la del PLA+SCG en estos

estadios. La mezcla que menor temperatura aguanta antes de iniciar la degradación es la del PLA+SCG+OLA2.

Para la figura 37, que se centra en el final de la degradación, es posible observar las diferencias notables que existen entre las mezclas que incorporan el SCG y las que no. En las muestras con SCG, la degradación completa de la muestra necesita de una mayor temperatura (50 °C más en el caso de comparar PLA con PLA+SCG). Esto era esperable, ya que el residuo de café necesitará de mucha mayor temperatura para terminar de descomponerse que el resto de los componentes. Como caso destacable, las dos mezclas que cuentan con el anhídrido maleico en su composición son los materiales que mayor temperatura necesitan para su descomposición completa. En el caso de los componentes con OLA2, sus curvas son completamente similares a las de las mezclas sin este compatibilizante.

#### 4.7 Análisis dinámico-mecánico térmico o DMTA

A continuación, se muestran las curvas DMTA de cada una de las muestras. Estos resultados se exponen en forma de gráfica enfrentando el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), en MPa y el factor de amortiguamiento ( $\tan \delta$ ), adimensional, frente a la temperatura, en °C.

### 4.7.1 PLA

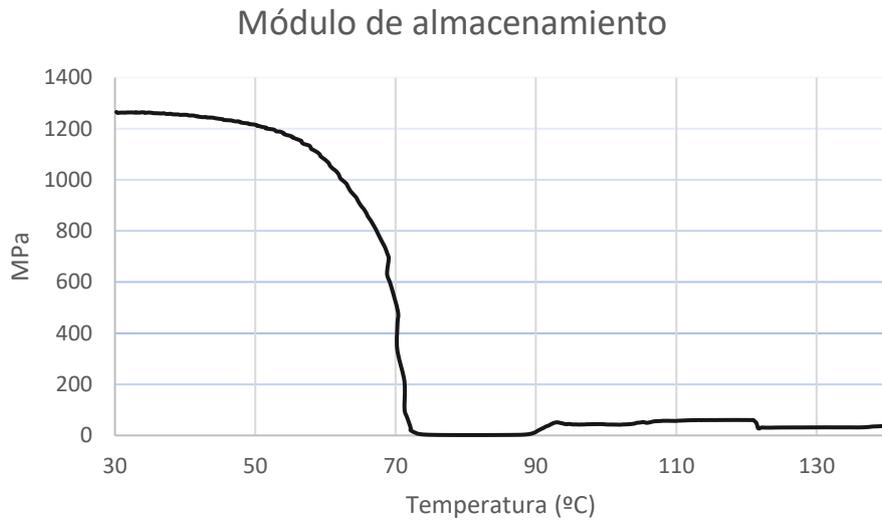


Figura 56: gráfica del módulo de almacenamiento del PLA

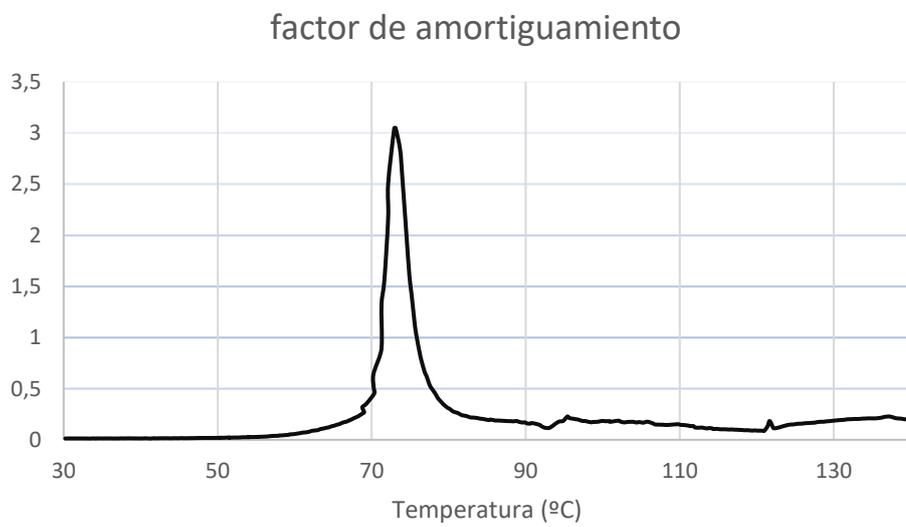


Figura 57: gráfica del factor de amortiguamiento del PLA

#### 4.7.2 PLA+OLA2

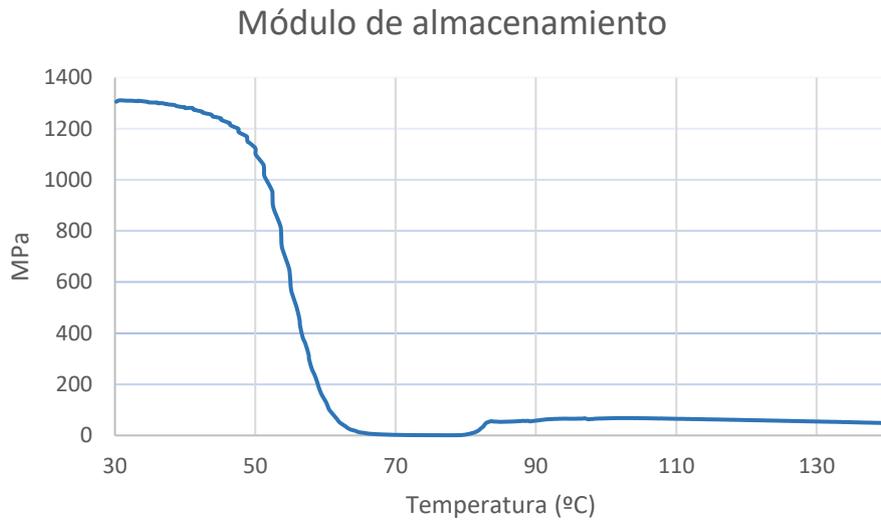


Figura 58: gráfica del módulo de almacenamiento del PLA+OLA2

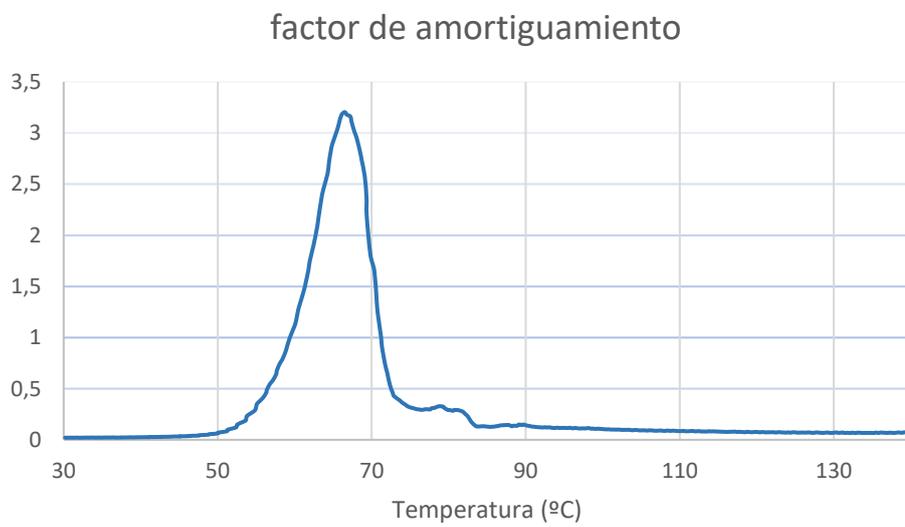


Figura 59: gráfica del factor de amortiguamiento del PLA+OLA

### 4.7.3 PLA+OLA2mal

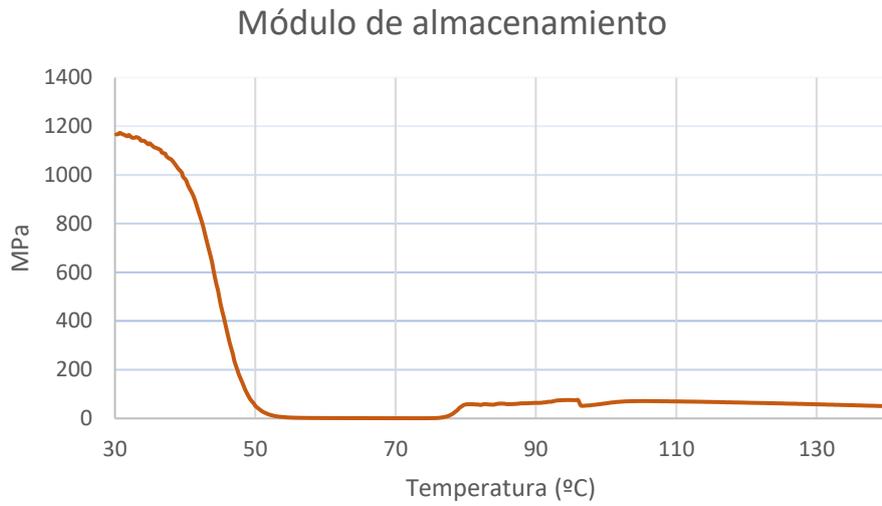


Figura 60: gráfica del módulo de almacenamiento del PLA+OLA2mal

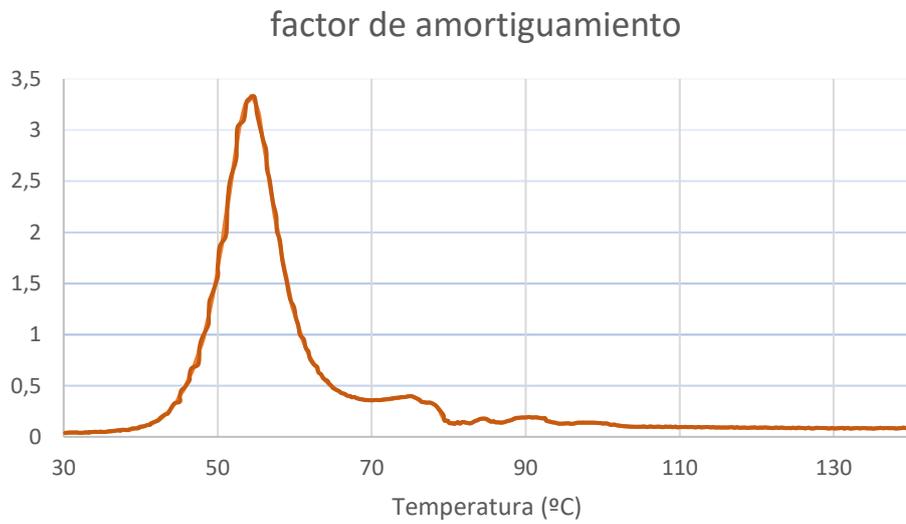


Figura 61: gráfica del factor de amortiguamiento del PLA+OLA2mal

#### 4.7.4 PLA+SCG

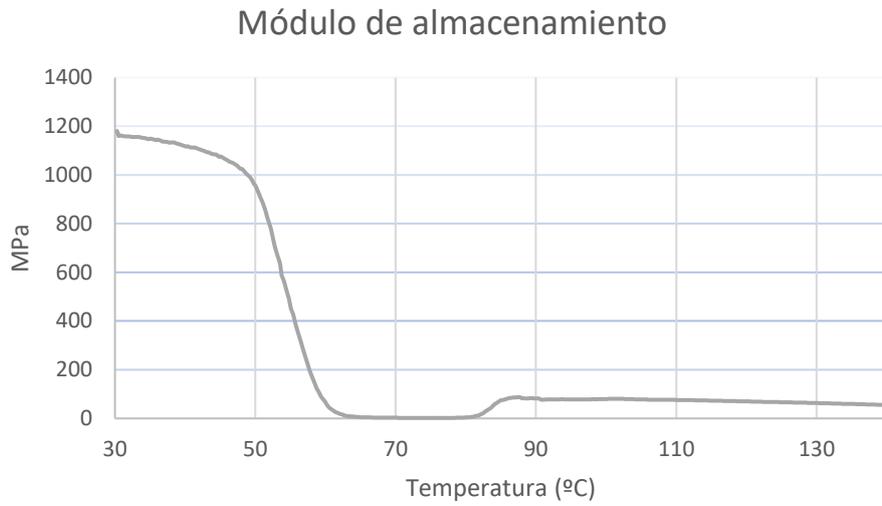


Figura 62: gráfica del módulo de almacenamiento del PLA+SCG

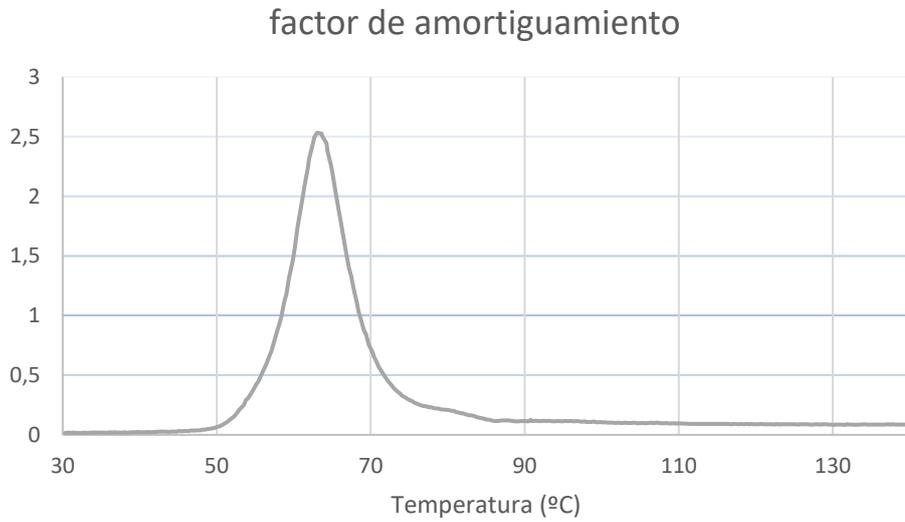


Figura 63: gráfica del factor de amortiguamiento del PLA+SCG

#### 4.7.5 PLA+SCG+OLA2

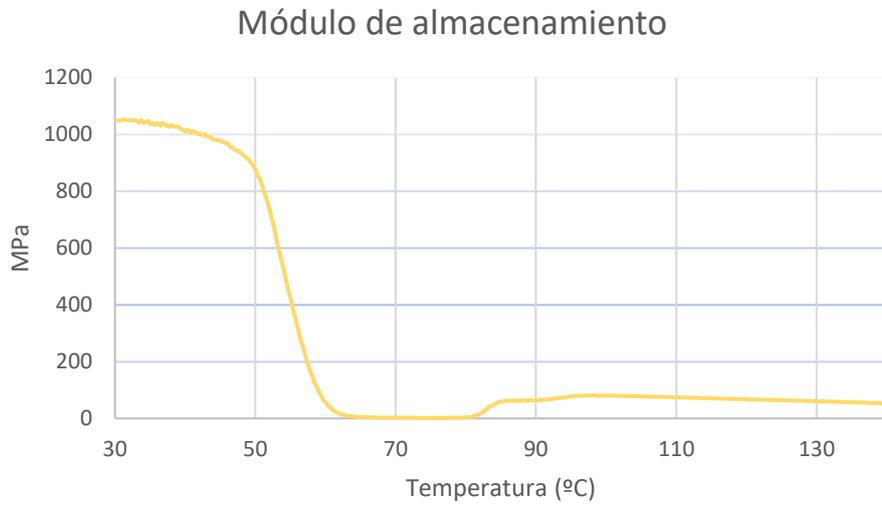


Figura 64: gráfica del módulo de almacenamiento del PLA+SCG+OLA2

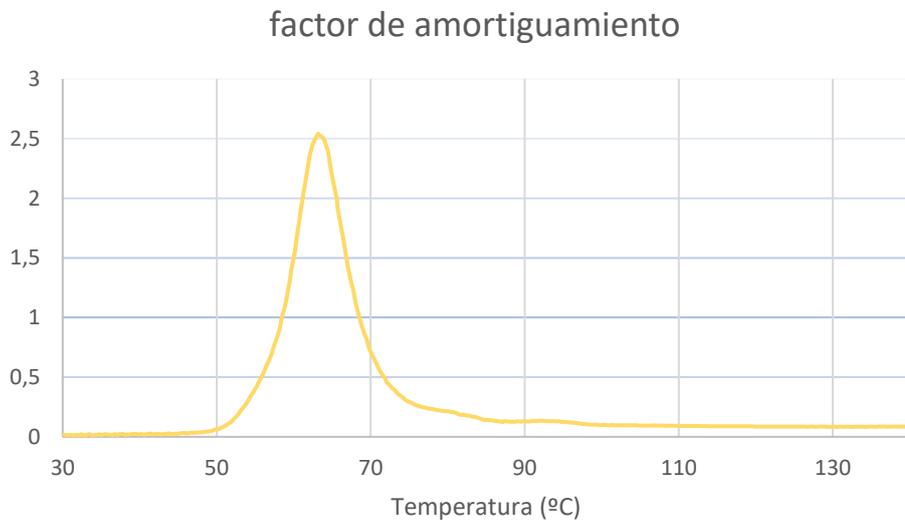


Figura 65: gráfica del factor de amortiguamiento del PLA+SCG+OLA2

#### 4.7.6 PLA+SCG+OLA2mal

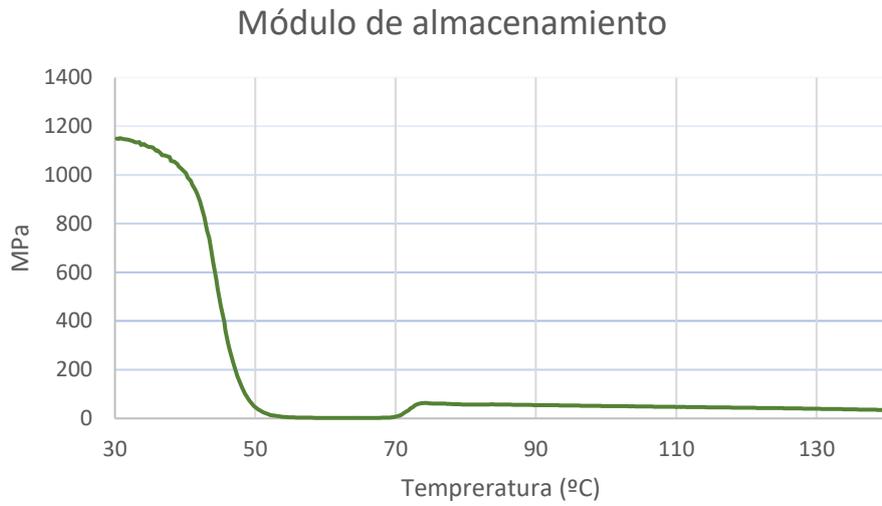


Figura 66: gráfica del módulo de almacenamiento del PLA+SCG+OLA2mal

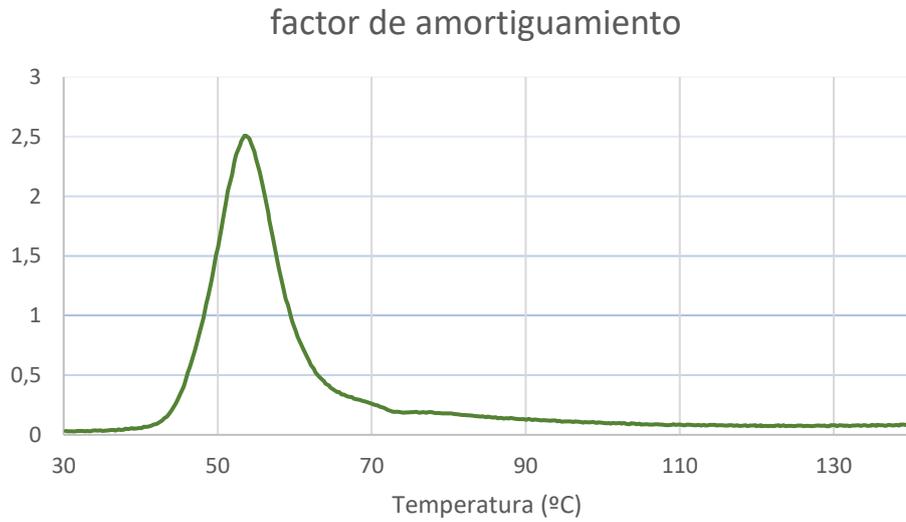


Figura 67: gráfica del factor de amortiguamiento del PLA+SCG+OLA2mal

#### 4.7.7 Comprobación de resultados

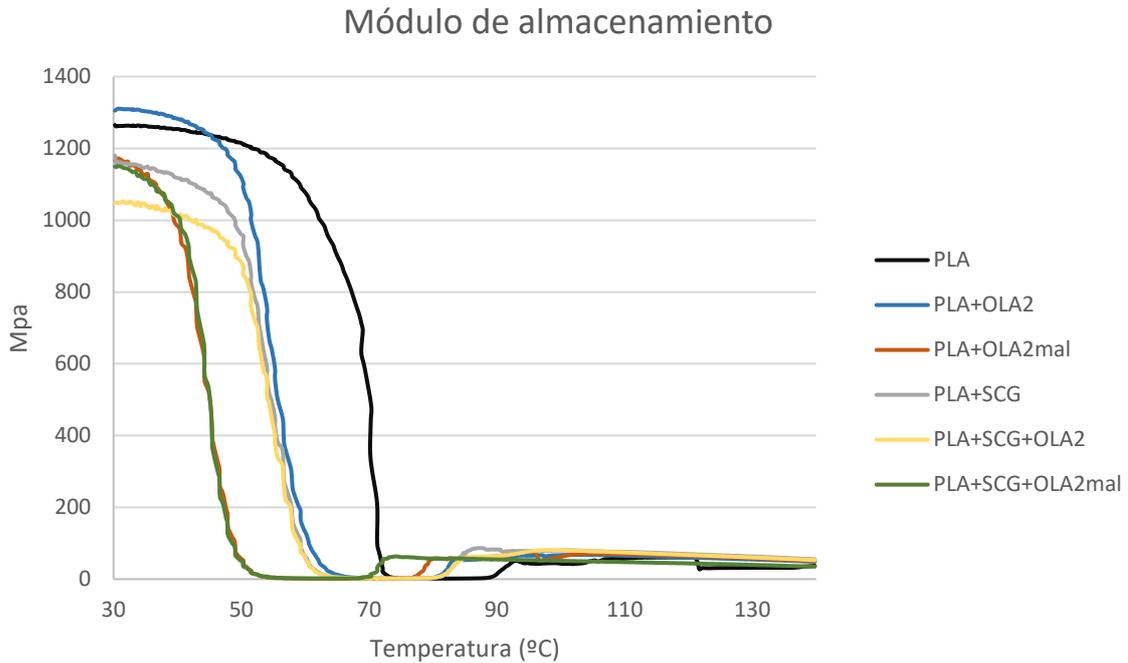


Figura 68: gráfica resumen con todos los módulos de almacenamiento de DMTA

En esta gráfica se recopilan las curvas de los módulos de almacenamiento para todas las mezclas estudiadas. De este gráfico es posible analizar que el PLA puro es el material que mejor comportamiento tiene durante este ensayo ya que la disminución de la carga se produce a una temperatura superior. Por detrás del PLA se encuentra la curva del PLA+OLA2, similares en un principio, incluso superior a la del PLA a temperatura ambiente, pero al aumentar la temperatura, pierde la resistencia a una menor temperatura.

Los materiales que han tenido peor comportamiento han sido el PLA+OLA2mal y el PLA+SCG+OLA2mal. Ambos casos contando con el compuesto OLA2mal. Es posible que el anhídrido maleico esté afectando a la resistencia del material a temperaturas superiores a la temperatura ambiente.

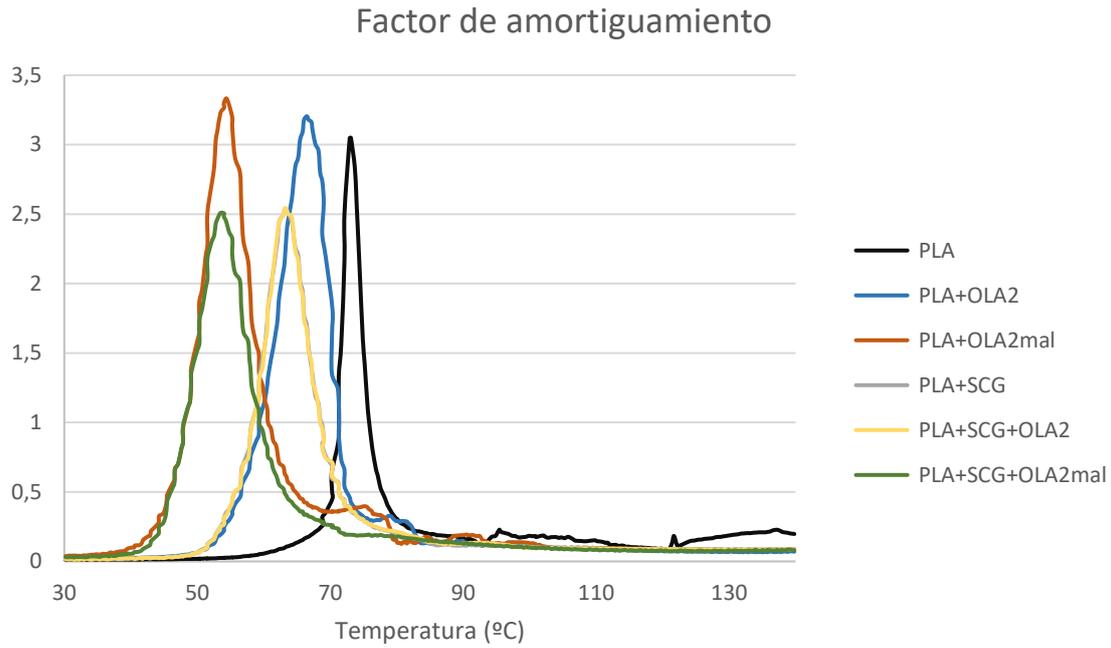


Figura 69: gráfica resumen con todos los factores de amortiguamiento de DMTA

De igual forma que para la gráfica anterior, en el caso de la gráfica de la figura 69, el PLA puro obtiene los mejores resultados, dando un factor de 3 para una temperatura superior a los 70°C. Los siguientes mejores resultados vienen dados por el PLA+OLA2, el PLA+SCG y el PLA+SCG+OLA2 (superponiéndose estos dos últimos). Queda patente que las mezclas que incorporan OLA2mal ofrecen peores resultados en DMTA que las mezclas que carecen de este componente de anhídrido maleico.

#### 4.8 Colorimetría

A continuación, se exponen los resultados del ensayo de colorimetría para cada una de las seis mezclas utilizadas. Estos resultados se exponen en forma de tabla, donde los valores “L”, “a” y “b” corresponden a las coordenadas de color.

En la siguiente figura puede observarse una probeta por cada una de las mezclas durante el ensayo de colorimetría.



Figura 70: Probetas durante el ensayo de colorimetría

#### 4.8.1 PLA

	L	a	b
PLA_1	47,65	-0,2	1,82
PLA_2	47,66	-0,22	1,86
PLA_3	47,64	-0,23	1,88
PLA_4	48,55	-0,23	1,86
PLA_5	48,65	-0,26	2,02
Promedio	48,03	-0,23	1,89
Desv. Estándar	0,52	0,02	0,08
% error	1,09%	9,51%	4,08%

4.8.2 PLA+OLA2

	L	a	b
PLA+OLA2_1	45,85	0,14	4,9
PLA+OLA2_2	45,75	0,12	4,83
PLA+OLA2_3	45,51	0,1	4,85
PLA+OLA2_4	45,62	0,15	4,78
PLA+OLA2_5	45,51	0,15	4,99
Promedio	45,59	0,13	4,87
Desv. Estándar	0,10	0,02	0,08
% error	0,22%	16,42%	1,64%

4.8.3 PLA+OLA2mal

	L	a	b
PLA+OLA2mal_1	47,42	-0,17	5,49
PLA+OLA2mal_2	47,46	-0,12	5,6
PLA+OLA2mal_3	47,45	-0,14	5,47
PLA+OLA2mal_4	47,41	-0,13	5,56
PLA+OLA2mal_5	47,44	-0,13	5,69
Promedio	47,4	-0,14	5,56
Desv. Estándar	0,02	0,02	0,09
% error	0,04%	13,94%	1,59%

4.8.4 PLA+SCG

	L	a	b
PLA+SCG_1	26,61	1,1	1,52
PLA+SCG_2	26,57	1,27	1,4
PLA+SCG_3	26,76	1,01	1,67
PLA+SCG_4	26,49	1,18	1,16
PLA+SCG_5	26,55	0,95	1,4
Promedio	26,6	1,10	1,43
Desv. Estándar	0,10	0,13	0,19
% error	0,38%	11,65%	13,10%

#### 4.8.5 PLA+SCG+OLA2

	L	a	b
PLA+SCG+OLA2_1	26,36	0,73	1,31
PLA+SCG+OLA2_2	26,34	0,71	1,17
PLA+SCG+OLA2_3	26,29	0,77	1,29
PLA+SCG+OLA2_4	26,31	0,76	1,21
PLA+SCG+OLA2_5	26,38	0,75	1,29
Promedio	26,34	0,74	1,25
Desv. Estándar	0,04	0,02	0,06
% error	0,14%	3,24%	4,84%

#### 4.8.6 PLA+SCG+OLA2mal

	L	a	b
PLA+SCG+OLA2mal_1	25,85	0,71	1,81
PLA+SCG+OLA2mal_2	25,69	0,71	1,54
PLA+SCG+OLA2mal_3	25,82	0,78	1,72
PLA+SCG+OLA2mal_4	25,83	0,76	1,59
PLA+SCG+OLA2mal_5	25,8	0,8	1,73
Promedio	25,8	0,75	1,68
Desv. Estándar	0,06	0,04	0,11
% error	0,24%	5,43%	6,57%

### 4.9 Biodegradación

A continuación, se exponen los resultados del ensayo de biodegradación para cada una de las seis mezclas utilizadas. Estos resultados se exponen en forma de tabla y en forma de gráfica.

La primera tabla muestra los pesos en gramos (g) de las 12 muestras antes de comenzar el ensayo. Este será el peso de referencia para la biodegradación.

La segunda tabla indica el peso en gramos (g) de la probeta correspondiente tras cada extracción. Una vez se extraen las probetas del compost, estas no se vuelven

a introducir. Se indica en qué semana se ha extraído cada muestra. Si en el momento de la extracción no se ha encontrado material, este se considera degradado por completo, y por ello la masa es de cero gramos.

La última tabla indica el porcentaje en masa que se ha degradado.

Tras la presentación de resultados se realizará un análisis sobre los mismos.

#### 4.9.1 PLA

Pesos iniciales de las muestras:

Nº1	Nº2	Nº3	Nº4	Nº5	Nº6
1,7321	1,7900	1,7900	1,7672	1,8049	1,7488
Nº7	Nº8	Nº9	Nº10	Nº11	Nº12
1,8470	1,7644	1,7449	1,8468	1,7800	1,7309

Tabla 20: pesos iniciales de las probetas de biodegradación de PLA

Peso de la probeta tras su extracción:

1 w	2 w	3 w	4 w	5 w	6 w
1,7277	1,6231	1,3853	1,3319	1,2801	1,1424
7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
1,0998	0,7473	0,2606	0,1435	0	0

Tabla 21: peso de cada probeta de PLA tras su extracción

Porcentaje de masa perdido:

1 w	2 w	3 w	4 w	5 w	6 w
0,2540	9,3240	22,6089	24,6322	29,0764	34,6752
7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
40,4548	57,6457	85,0650	92,2298	100	100

Tabla 22: porcentaje de masa perdido por las probetas de PLA durante la biodegradación

#### 4.9.2 PLA+OLA2

Pesos iniciales de las muestras:

Nº1	Nº2	Nº3	Nº4	Nº5	Nº6
1,7781	1,7671	1,8281	1,7981	1,8149	1,8092
Nº7	Nº8	Nº9	Nº10	Nº11	Nº12
1,7238	1,8110	1,9052	1,7943	1,8169	1,8192

Tabla 23: pesos iniciales de las probetas de biodegradación de PLA+OLA2

Peso de la probeta tras su extracción:

1 w	2 w	3 w	4 w	5 w	6 w
1,6407	1,2134	1,0263	0,9800	0,7521	0,7125
7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
0,6572	0,6190	0,4236	0,2425	0,1639	0

Tabla 24: peso de cada probeta de PLA+OLA2 tras su extracción

Porcentaje de masa perdido:

1 w	2 w	3 w	4 w	5 w	6 w
7,7273	31,3338	43,8597	45,4980	58,5597	60,6180
7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
61,8749	65,8200	77,7661	86,4850	90,9791	100

Tabla 25: porcentaje de masa perdido por las probetas de PLA+OLA2 durante la biodegradación

#### 4.9.3 PLA+OLA2mal

Pesos iniciales de las muestras:

Nº1	Nº2	Nº3	Nº4	Nº5	Nº6
1,7212	1,7306	1,7494	1,6158	1,8214	1,8744
Nº7	Nº8	Nº9	Nº10	Nº11	Nº12
1,7610	1,6536	1,6710	1,7258	1,6450	1,7612

Tabla 26: pesos iniciales de las probetas de biodegradación de PLA+OLA2mal

Peso de la probeta tras su extracción:

1 w	2 w	3 w	4 w	5 w	6 w
1,5376	1,3029	1,2919	1,0467	1,1505	0,7470
7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
0,5960	0,5185	0,4530	0,1430	0,1156	0

Tabla 27: peso de cada probeta de PLA+OLA2mal tras su extracción

Porcentaje de masa perdido:

1 w	2 w	3 w	4 w	5 w	6 w
10,6670	24,7140	26,1518	35,2209	36,8343	60,1472
7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
66,1556	68,6442	72,8905	91,7140	92,9726	100

Tabla 28: porcentaje de masa perdido por las probetas de PLA+OLA2mal durante la biodegradación

#### 4.9.4 PLA+SCG

Pesos iniciales de las muestras:

Nº1	Nº2	Nº3	Nº4	Nº5	Nº6
1,7944	1,8941	1,8672	1,8723	1,8021	1,8566
Nº7	Nº8	Nº9	Nº10	Nº11	Nº12
1,8616	1,8349	1,8722	1,8364	1,8325	1,6258

Tabla 29: pesos iniciales de las probetas de biodegradación de PLA+SCG

Peso de la probeta tras su extracción:

1 w	2 w	3 w	4 w	5 w	6 w
1,7703	1,7734	1,6685	1,6650	1,5436	1,5270
7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
1,5062	1,3465	1,2360	1,1560	0,9956	0,8500

Tabla 30: peso de cada probeta de PLA+SCG tras su extracción

Porcentaje de masa perdido:

1 w	2 w	3 w	4 w	5 w	6 w
1,3431	6,3724	10,6416	11,0719	14,3444	17,7529
7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
19,0911	26,6173	33,9814	37,0508	45,6698	47,7180

Tabla 31: porcentaje de masa perdido por las probetas de PLA+SCG durante la biodegradación

#### 4.9.5 PLA+SCG+OLA2

Pesos iniciales de las muestras:

Nº1	Nº2	Nº3	Nº4	Nº5	Nº6
1,8618	1,9231	1,8825	1,8214	1,8633	1,8605
Nº7	Nº8	Nº9	Nº10	Nº11	Nº12
1,8706	1,8551	1,8659	1,8777	1,8029	1,8845

Tabla 32: pesos iniciales de las probetas de biodegradación de PLA+SCG+OLA2

Peso de la probeta tras su extracción:

1 w	2 w	3 w	4 w	5 w	6 w
1,8090	1,7426	1,6051	1,3438	1,3025	1,2758
7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
1,2580	1,2250	1,1965	1,0200	0,6540	0,6023

Tabla 33: peso de cada probeta de PLA+SCG+OLA2 tras su extracción

Porcentaje de masa perdido:

1 w	2 w	3 w	4 w	5 w	6 w
2,8360	9,3859	14,7357	26,2216	30,0971	31,4270
7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
61,8749	65,8200	77,7661	86,4850	90,9791	100

Tabla 34: porcentaje de masa perdido por las probetas de PLA+SCG+OLA2 durante la biodegradación

#### 4.9.6 PLA+SCG+OLA2mal

Pesos iniciales de las muestras:

Nº1	Nº2	Nº3	Nº4	Nº5	Nº6
1,8525	1,8623	1,9152	1,9036	1,8999	1,8949
Nº7	Nº8	Nº9	Nº10	Nº11	Nº12
1,9513	1,9521	1,8246	1,8521	1,8968	1,8914

Tabla 35: pesos iniciales de las probetas de biodegradación de PLA+SCG+OLA2mal

Peso de la probeta tras su extracción:

1 w	2 w	3 w	4 w	5 w	6 w
1,7509	1,6399	1,6039	1,4198	1,2345	0,9987
7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
0,978	0,9137	0,82	0,7965	0,7949	0,7456

Tabla 36: peso de cada probeta de PLA+SCG+OLA2mal tras su extracción

Porcentaje de masa perdido:

1 w	2 w	3 w	4 w	5 w	6 w
5,4845	11,9422	16,2542	25,4150	35,0229	47,2954
7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
49,8796	53,1940	55,0586	56,9948	58,0926	60,5795

Tabla 37: porcentaje de masa perdido por las probetas de PLA+SCG+OLA2mal durante la biodegradación

#### 4.9.7 Comprobación de resultados

De los datos anteriormente listados es posible extraer grandes cantidades de información. Únicamente las probetas que no contenían SCG se han degradado en su totalidad. Esto puede deberse a que la velocidad de degradación del café es menor que la del PLA, por lo que, en el plazo establecido por la norma, no queda totalmente desintegrado. También es posible que, al ser un ensayo destinado al estudio de biodegradación de plásticos, el SCG se haya visto poco degradado.

En la figura 71, mostrada en la siguiente página, se observa el proceso de degradación para cada una de las muestras. Tal y como se describió en el procedimiento de este ensayo, cada semana se retira una muestra de cada material, para poder así observar el avance de la degradación. Al fotografiar estas probetas, es posible tener una visión global de la degradación de los materiales con el paso del tiempo. Existen ciertas muestras que, antes de llegar al final del ensayo, se han llegado a descomponer completamente y por ello no cuentan con una fotografía.

Al comparar las diferentes mezclas, se puede llegar a la conclusión de que el PLA puro es el material que menor tiempo tarda en degradarse por completo, seguido por las mezclas de PLA+OLA2 y PLA+OLA2mal. Aquellas probetas que cuentan con SCG en su composición llevan a cabo una degradación más dilatada en el tiempo.

La presencia de los plastificantes en la mezcla acelera el proceso de degradación inicial, pero acaba tardando más tiempo en finalizarse.

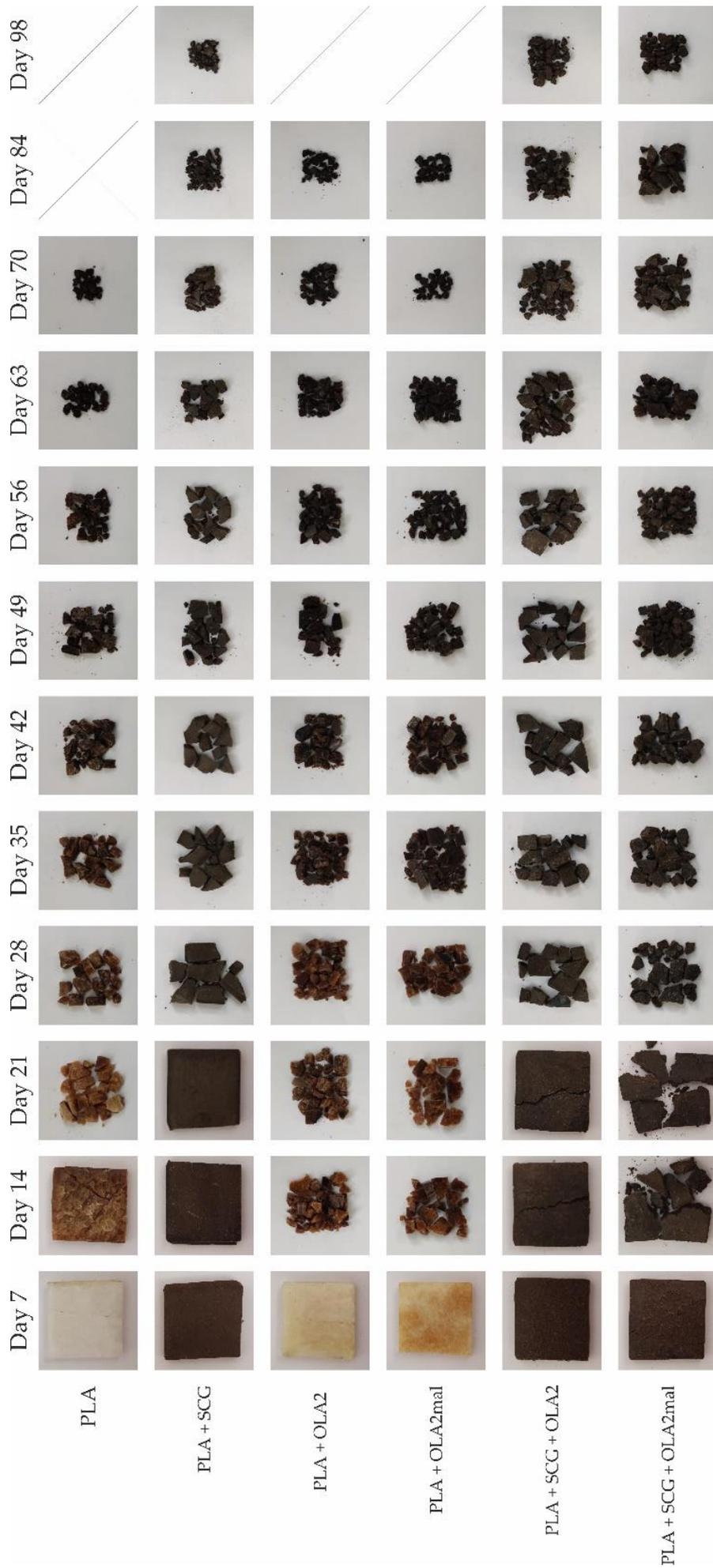


Figura 71: evolución de la biodegradación de los diferentes materiales

#### 4.10 Ensayo de absorción de agua

A continuación, se exponen los resultados del ensayo de absorción de agua, o water uptake, para cada una de las seis mezclas utilizadas. Estos resultados se exponen en forma de tabla y en forma de gráfica.

- La masa inicial de la probeta está dada en gramos (g).
- La masa de la probeta está medida en gramos (g).
- La absorción de agua, o wáter uptake, está calculado en tanto por ciento en masa (%)

Las tablas representan el peso de la probeta según avanza el tiempo, en horas (h) o semanas (w). El aumento de masa frente a la inicial estará representando una absorción de agua.

Tras la presentación de resultados se realizará un análisis sobre los mismos.

##### 4.10.1 PLA

Masa inicial: 3,5701 g

1 h	3 h	6 h	9 h	1 w	2 w	3 w	4w
3,5716	3,5716	3,5726	3,5747	3,5863	3,5898	3,5903	3,5912
5 w	6 w	7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
3,5912	3,5916	3,592	3,5933	3,5936	3,5938	3,594	3,5943

Tabla 38: Peso de la probeta durante el ensayo de Water Uptake para el PLA

Inicial	1 h	3 h	6 h	9 h	1 w
0	0,0420	0,0700	0,0979	0,1287	0,4517
2 w	3 w	4 w	5 w	6 w	7 w
0,5488	0,5626	0,5875	0,5931	0,5986	0,6097
8 w	9 w	1 w	11 w	12 w	
0,6456	0,6539	0,6595	0,6650	0,6733	

Tabla 39: Porcentaje de agua absorbido por la probeta de PLA

##### 4.10.2 PLA+OLA2

Masa inicial: 3,5965 g

1 h	3 h	6 h	9 h	1 w	2 w	3 w	4w
3,5976	3,5987	3,5999	3,6011	3,6126	3,6153	3,6185	3,6194
5 w	6 w	7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
3,6202	3,6207	3,6215	3,6219	3,6222	3,6225	3,6229	3,6233

Tabla 40: Peso de la probeta durante el ensayo de Water Uptake para el PLA+OLA2

Inicial	1 h	3 h	6 h	9 h	1 w
0	0,0306	0,0611	0,0944	0,1277	0,4457
2 w	3 w	4 w	5 w	6 w	7 w
0,5200	0,6080	0,6327	0,6547	0,6684	0,6903
8 w	9 w	1 w	11 w	12 w	
0,7013	0,7095	0,7177	0,7287	0,7397	

Tabla 41: Porcentaje de agua absorbido por la probeta de PLA+OLA2

#### 4.10.3 PLA+OLA2mal

Masa inicial: 3,5816 g

1 h	3 h	6 h	9 h	1 w	2 w	3 w	4w
3,5824	3,5833	3,5844	3,5854	3,5988	3,6051	3,6078	3,6099
5 w	6 w	7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
3,6133	3,6121	3,6135	3,6146	3,616	3,6163	3,6167	3,6172

Tabla 42: Peso de la probeta durante el ensayo de Water Uptake para el PLA+OLA2mal

Inicial	1 h	3 h	6 h	9 h	1 w
0	0,0223	0,0474	0,0781	0,1060	0,4779
2 w	3 w	4 w	5 w	6 w	7 w
0,6519	0,7262	0,7840	0,8224	0,8444	0,8828
8 w	9 w	1 w	11 w	12 w	
0,9130	0,9513	0,9595	0,9705	0,9842	

Tabla 43: Porcentaje de agua absorbido por la probeta de PLA+OLA2mal

#### 4.10.4 PLA+SCG

Masa inicial: 3,5845 g

1 h	3 h	6 h	9 h	1 w	2 w	3 w	4w
3,5871	3,5899	3,5932	3,5962	3,6419	3,6715	3,6941	3,7137
5 w	6 w	7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
3,7364	3,7501	3,764	3,7666	3,784	3,7846	3,7862	3,7885

Tabla 44: Peso de la probeta durante el ensayo de Water Uptake para el PLA+SCG

Inicial	1 h	3 h	6 h	9 h	1 w
0	0,0725	0,1504	0,2421	0,3253	1,5761
2 w	3 w	4 w	5 w	6 w	7 w
2,3696	2,9669	3,4790	4,0654	4,4159	4,8346
8 w	9 w	1 w	11 w	12 w	
4,7689	5,2722	5,2872	5,3272	5,3847	

Tabla 45: Porcentaje de agua absorbido por la probeta de PLA+SCG

#### 4.10.5 PLA+SCG+OLA2

Masa inicial: 3,5929 g

1 h	3 h	6 h	9 h	1 w	2 w	3 w	4w
3,5953	3,5977	3,6007	3,6037	3,6449	3,6745	3,6896	3,7026
5 w	6 w	7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
3,7163	3,7283	3,7432	3,7571	3,7743	3,7805	3,7854	3,7952

Tabla 46: Peso de la probeta durante el ensayo de Water Uptake para el PLA+SCG+OLA2

Inicial	1 h	3 h	6 h	9 h	1 w
0	0,0668	0,1334	0,2166	0,2997	1,4267
2 w	3 w	4 w	5 w	6 w	7 w
2,2207	2,6209	2,9628	3,3205	3,6317	4,0153
8 w	9 w	1 w	11 w	12 w	
4,3704	4,8062	4,9623	5,0853	5,3304	

Tabla 47: Porcentaje de agua absorbido por la probeta de PLA+SCG+OLA2

#### 4.10.6 PLA+SCG+OLA2mal

Masa inicial: 3,6678 g

1 h	3 h	6 h	9 h	1 w	2 w	3 w	4w
3,6699	3,6721	3,6752	3,6782	3,7208	3,7477	3,7655	3,7814
5 w	6 w	7 w	8 w	9 w	10 w	11 w	12 w
3,7986	3,8145	3,8333	3,8496	3,867	3,8728	3,8763	3,8835

Tabla 48: Peso de la probeta durante el ensayo de Water Uptake para el PLA+SCG+OLA2mal

Inicial	1 h	3 h	6 h	9 h	1 w
0	0,0572	0,1171	0,2013	0,2827	1,4244
2 w	3 w	4 w	5 w	6 w	7 w
2,1320	2,5946	3,0042	3,4434	3,8459	4,3174
8 w	9 w	1 w	11 w	12 w	
4,7226	5,1513	5,2933	5,3788	5,5543	

Tabla 49: Porcentaje de agua absorbido por la probeta de PLA+SCG+OLA2mal

#### 4.10.7 Comprobación de resultados

Tras una comparación de resultados, resulta evidente que es necesario comparar las probetas en dos grupos diferentes; las que cuentan con SCG en su formulación y las que no.

Tomando como datos el porcentaje de agua absorbido a corto plazo (9 horas) y a largo plazo (12 semanas), para las muestras que no contienen SCG sus valores se sitúan en el entorno del 0.1%~0.13% a corto plazo, y 0.67%~0.98% a largo plazo.

Para los materiales con partículas de café los valores se disparan a 0.28%~0.32% a corto plazo, y 5.3%~5.5% a largo plazo.

Esta diferencia se basa en la presencia de las partículas de café, lignocelulósicas, y con una capacidad muchísimo mayor para absorber agua que cualquier otro de los materiales presentes en las mezclas.

Para las mezclas sin SCG, lo que es posible observar es que, en el momento que se añaden aditivos al PLA, la absorción de agua aumenta; tanto a corto como a largo plazo. Esto es ocasionado por los huecos que se generan entre las cadenas de PLA al introducirse las cadenas de OLA, mucho más cortas que las primeras.

Para los compuestos con residuo de café, es perfectamente apreciable como, en el momento que se usa un compatibilizante, la cantidad de agua absorbida disminuye:

- Para el PLA+SCG, el porcentaje de agua absorbido a las nueve horas es de 0.3253%
- Para el PLA+SCG+OLA2, este porcentaje es de 0.2997%
- Para el PLA+SCG+OLA2mal, el porcentaje disminuye a 0.2827%

Estos datos concuerdan a la perfección con las imágenes FESEM analizadas anteriormente, ya que, al cubrir el OLA a las partículas de SCG, evita que puedan absorber agua. En el caso del OLA2mal, igualmente comprobado anteriormente en las imágenes de microscopía, la cobertura y la compatibilización del SCG con el PLA es mayor, por lo que vuelve a disminuir la cantidad de agua que el café puede absorber.

En el caso de las 12 semanas para las mezclas con SCG:

- PLA+SCG absorbe un 5.3847% de agua.
- PLA+SCG+OLA2 absorbe un 5.3304% de agua.
- PLA+SCG+OLA2mal absorbe un 5.5543%.

A largo plazo cambia ligeramente esto, ya que, aunque la mezcla con OLA2 sigue absorbiendo menor cantidad de agua que la mezcla de PLA+SCG; el caso del OLA2mal, llega a absorber hasta más cantidad de agua que el caso PLA+SCG. Es posible que esto sea debido a una degradación de las cadenas de PLA o de OLA que protegen al SCG, al haberse mantenido en agua durante tanto tiempo.

## CAPÍTULO 5: Conclusiones

Tras el estudio realizado, se han podido establecer características mecánicas, térmicas y químicas de todos los grupos de materiales estudiados. Las diferentes pruebas y ensayos han aportado datos concurrentes, que confirman entre sí la influencia de cada uno de los componentes en el material.

Partiendo de las características del PLA puro, la adición de OLA2 no ha supuesto ninguna mejora considerable. Tal y como se ha estudiado en los ensayos mecánicos, la mezcla PLA+OLA2 ha ofrecido peores resultados que el PLA puro.

En las mezclas de PLA+OLA2 mal si que ha sido posible ver alguna mejora mecánica frente al PLA, ya que en el ensayo de dureza y de impacto, ha aumentado las características mecánicas del mismo. No se podría decir lo mismo respecto al ensayo de tracción, ya que, tanto el PLA+OLA2 como el PLA+OLA2 mal han disminuido bastante sus propiedades frente al PLA.

La adición del SCG si que ha supuesto cambios considerables respecto al PLA de origen. Haciendo referencia a las figuras 17, 18 y 19 del ensayo de tracción, se observa que las muestras que incluyen SCG son capaces de desarrollar alargamientos máximos de casi un 400% más que las muestras de PLA puro. Para conseguir esto sacrifica casi un 80% de la carga máxima que puede soportar.

La influencia de los diferentes aditivos a las mezclas con SCG es perfectamente visible al estudiar las imágenes de FESEM anteriormente mostradas (figuras de la 23 a la 40), y ha sido comprobada a lo largo de los diferentes ensayos realizados. El componente OLA2 es capaz de compatibilizar las inclusiones de café con la matriz polimérica del PLA con bastante eficiencia, pero queda superada por la variante OLA2 mal. En el caso del ensayo de tracción, los aditivos de OLA sacrifican elongación máxima para poder mejorar los resultados de carga máxima y del módulo de Young. Para el ensayo de impacto, los mejores resultados vienen dados por la muestra PLA+SCG+OLA2, superiores a las otras dos opciones que contienen SCG. En el ensayo de dureza las mezclas con OLA han superado ligeramente a la variante sin compatibilizantes.

Otro de los puntos importantes a tratar durante la realización de este trabajo era el estudio de biodegradación de todos los materiales, pues era este un requisito indispensable para la creación de este nuevo material. Durante el ensayo de biodegradación ha quedado patente que, aun resistiéndose al compostaje más que en el caso del PLA puro; todas las combinaciones de materiales se pueden considerar biodegradables en entornos naturales, por lo que, en este aspecto, podemos considerar un éxito para los objetivos del trabajo.

## **RESUMEN FINAL**

Tras un primer planteamiento del proyecto se establecieron los seis grupos de materiales que han sido tratados durante la realización de este trabajo. Esto cumplía una doble función:

Por un lado, permitía realizar un estudio y una comparación entre dos materiales novedosos en el mercado actual, las dos variantes de oligómeros de ácido láctico, una de ellas incorporando en sus cadenas un componente de anhídrido maleico. Ha resultado verdaderamente interesante poder estudiar el comportamiento de los OLA con las partículas de café, y las diferentes características desarrolladas por las muestras.

Por otro lado, y como fin último de este proyecto, ha permitido realizar una caracterización completa de un material novedoso, cuya intención inicial era la de encontrar un material respetuoso con el medio ambiente, capaz de degradarse en entornos naturales con rapidez y sin descomponerse en componentes peligrosos o perjudiciales. Además, el material debía incorporar en su composición un material biodegradable de desecho de la industria, ayudando así a conseguir una economía circular de estos productos y dando una segunda vida a residuos que suelen acabar en la basura.

El grano de café gastado fue un elemento muy atractivo desde el principio debido a la composición lignocelulósica del mismo, así como los aceites vegetales propios de los mismos granos, que, de haber contenido más de estos aceites, podría haberse estudiado su influencia en las características que aportaba al material final.

Gracias a la caracterización de los seis grupos de materiales, es posible afirmar que este novedoso material (biodegradable, que incorpora residuos de la industria, también biodegradables y cuya apariencia imita a la madera) tiene mucho potencial y deberían seguir haciéndose progresos en su investigación.

## REFERENCIAS

- [1] D. Aradilla Zapata, R. Oliver Pujol y F. Estrany Coda, «Polímeros biodegradables: una alternativa de futuro a la sostenibilidad de medio ambiente,» *Técnica industrial*, nº 297, pp. 76-80, 2012.
- [2] S. C. Rasmussen, «Revisiting the Early History of Synthetic Polymers: Critiques and New Insights,» *Ambix*, vol. 62, nº 3, pp. 1-17, 2018.
- [3] L. Quiles-Carrillo, *Desarrollo y optimización de nuevos materiales poliméricos, mezclas y compuestos de alto rendimiento medioambiental a partir de poliésteres y poliamidas procedentes de recursos renovables de interés en el sector envase y embalaje.*, Tesis de doctorado, Universidad Politécnica de Valencia, 2020.
- [4] H. S. Villada, A. Harold y R. Velasco, «Biopolímeros naturales usados en empaques biodegradables,» *Temas agrarios*, nº 12(2), pp. 5-19, 2007.
- [5] S. Inkinen, M. Hakkarainen, A.-C. Albertsson y A. Södergard, «From Lactic Acid to Poly(lactic acid) (PLA): Characterization and Analysis of PLA and Its Precursors,» *Biomacromolecules*, vol. 3, nº 12, pp. 523-532, 2011.
- [6] L. Quiles-Carrillo, N. Montanares, D. García-García, A. Carbonell-Verdú y R. Balart, «Effect of different compatibilizers on injection-molded green composite pieces based on polylactide filled with almond shell flour,» *Composites Part B: Engineering*, vol. 147, pp. 76-85, 2018.
- [7] L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, J. M. Lagaron, R. Balart y S. Torres-Giner, «On the use of acrylated epoxidized soybean oil as a reactive compatibilizer in injection-molded compostable pieces consisting of polylactide filled with orange peel flour,» *Polym. Int*, nº 67, pp. 1341-1351, 2018.
- [8] D. Garcia-Garcia, L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, V. Fombuena y R. Balart, «Manufacturing and Characterization of Composite Fibreboards with *Posidonia oceanica* Wastes with an Environmentally-Friendly Binder from Epoxy Resin,» *Materials*, vol. 1, nº 11, p. 35, 2018.

- [9] H. Vargas, E. Teran-Salgado, M. Dominguez Díaz y O. Flores, «Non-woven Membranes Electrospun from Polylactic Acid Incorporating Silver Nanoparticles as Biocide,» de *Materials Research Society symposia proceedings*, Materials Research Society, 2012.
- [10] M. Visanko, *Functionalized nanocelluloses and their use in barrier and membrane thin films*, University of Oulu, 2015.
- [11] R. Avolio, R. Castaldo, G. Gentile, V. Ambrogi, S. Fiori, M. Avella, M. Cocca y M. E. Errico, «Plasticization of poly(lactic acid) through blending with oligomers of lactic acid: Effect of the physical aging on properties,» *European Polymer Journal*, vol. 66, pp. 533-542, 2015.
- [12] U. P. d. Valencia, 2020. [En línea]. Available: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html>. [Último acceso: 3 Junio 2021].
- [13] S. H. Hamid, 2000, CRC Press, Handbook of polymer degradation.
- [14] R. Marcelo-Díaz, V. Luján-Gonzales, L. Ramirez, M. Olano, A. Vargas, M. Rojas y G. Linares, «Fenólicos a partir de residuos de café: Optimización del proceso de extracción,» de *4º Congreso internacional de ingeniería agroindustrial*, 2017.