



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

# UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

## Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Desarrollo y caracterización de compuestos de alto rendimiento medioambiental basados en ácido poliláctico y residuos de piel de cítricos.

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y Caracterización de Materiales

AUTOR/A: Ariza Arroyo, Rafael

Tutor/a: Quiles Carrillo, Luis Jesús

Cotutor/a: Montañés Muñoz, Néstor

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022

# RESUMEN

## **“Desarrollo y caracterización de compuestos de alto rendimiento medioambiental basados en ácido poliláctico y residuos de piel de cítricos”**

En los últimos años, los polímeros derivados del ácido poliláctico (PLA) han ganado mucho interés, ya que ofrecen gran versatilidad técnica que, unida a su origen renovable y sus características biodegradables, representan una alternativa a los plásticos petroquímicos. El uso de PLA también se ha extendido al campo de los termoplásticos reforzados o compuestos ecológicos debido a la facilidad de transformación y excelentes propiedades que aporta el refuerzo. Este trabajo propone la fabricación de compuestos de alto rendimiento medioambiental con matrices de ácido poliláctico (PLA) y cargas derivadas de residuos de piel de cítricos, como la mandarina o naranja. Se pretende procesar estos materiales mediante extrusión/compounding y posteriormente moldeo por inyección. Para mejorar la ductilidad de los materiales desarrollados se plantea la utilización de plastificantes de origen renovable, que no comprometan la biodegradabilidad de los compuestos desarrollados. El trabajo contempla un estudio del estado del arte ligado a la tecnología del TFM, estudio y análisis de miscibilidad, procesado y caracterización de los materiales (propiedades mecánicas, térmicas, colorimétricas, de humectabilidad superficial, morfológicas y de fluidez).

**Palabras clave:** ácido poliláctico (PLA), residuos, cítricos, mandarina, piel.



## SUMMARY

### **“Development and characterization of high environmentally friendly composites based on polylactic acid and citric peel wastes”**

At the present time, polymers derived from polylactic acid (PLA) have gained a lot of interest since they offer great technical versatility which, together with their renewable origin and their biodegradable properties, represent an interesting alternative to petrochemical plastics. The use of PLA has also been extended to the field of reinforced thermoplastics or ecological compounds due to the ease of transformation and excellent properties provided by the reinforcement. This work proposes the manufacture of compounds with high environmental performance with polylactic acid (PLA) matrix and fillers derived from citrus peel residues, such as mandarin or orange. It is intended to process these materials by extrusion/compounding and subsequent injection molding. To improve the ductility of the developed materials, the use of plasticizers from renewable origin is proposed, which do not compromise the biodegradability of the developed compounds. The work includes a study of the state of the art linked to the TFM technology, study and analysis of miscibility, processing and characterization of materials (mechanical, thermal, colorimetric, surface wettability, morphological and fluidity properties).

**Keywords:** polylactic acid (PLA), waste, citrus, mandarin, tangerine, peel.



## RESUM

### “Desenvolupament i caracterització de compostos d’alt rendiment mediambiental basats en àcid polilàctic i residus de pell de cítrics”

En l’actualitat, els polímers derivats de l’àcid polilàctic (PLA) han guanyat molt d’interés, ja que ofereixen gran versatilitat tècnica que, unida al seu origen renovable i les seues característiques biodegradables, representen una alternativa interessant als plàstics petroquímics. L’ús de PLA també s’ha estés al camp dels termoplàstics reforçats o compostos ecològics a causa de la facilitat de transformació i excel·lents propietats que aporta com a reforç. Aquest treball proposa la fabricació de compostos d’alt rendiment mediambiental amb matrius d’àcid polilàctic (PLA) i càrregues derivades de residus de pell de cítrics, com poden ser la mandarina o taronja. Es pretén processar aquests materials mitjançant extrusió/compounding i posterior emolament per injecció. Per a millorar la ductilitat dels materials desenvolupats, es planteja la utilització de plastificants d’origen renovable, que no comprometen la biodegradabilitat dels compostos desenvolupats. El treball contempla un estudi de l’estat de l’art lligat a la tecnologia del TFM, estudi i anàlisi de miscibilitat, processament i caracterització dels materials (propietats mecàniques, tèrmiques, colorimètriques, d’humectabilitat superficial, morfològiques i de fluïdesa).

**Paraules clau:** àcid polilàctic (PLA), residus, cítrics, mandarina, pell.



# Tabla de contenidos

RESUMEN .....	0
SUMMARY .....	2
RESUM.....	4
ABREVIATURAS .....	8
LISTADO DE FIGURAS .....	10
LISTADO DE TABLAS .....	12
1. INTRODUCCIÓN .....	13
1.1 Antecedentes .....	14
1.1.1 El ácido poliláctico (PLA).....	17
1.1.2 La mandarina .....	19
1.1.3 Plastificantes.....	22
2. OBJETIVOS .....	24
2.1 Objetivo general .....	25
2.2 Objetivos específicos .....	25
3. EXPERIMENTAL .....	26
3.1 Materiales.....	27
3.1.1 Obtención de la harina de mandarina .....	27
3.1.2 Ácido poliláctico (PLA) .....	28
3.1.3 Acetato de alfa-terpinilo ( $\alpha$ -TA) .....	28
3.2 Preparación y procesado de materiales .....	28
3.3 Técnicas y ensayos de caracterización.....	31
3.3.1 Técnicas de caracterización mecánica.....	32
3.3.2 Técnicas de caracterización morfológica .....	34
3.3.3 Técnicas de caracterización térmica.....	36
3.3.4 Técnicas de caracterización de apariencia visual .....	37
3.3.5 Técnicas de caracterización de absorción de agua .....	39
3.3.6 Técnicas para la medición de la fluidez .....	40
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	41
4.1 Propiedades de solubilidad.....	42
4.1.1 Solubilidad del PLA y $\alpha$ -TA .....	42
4.2 Propiedades mecánicas .....	45
4.2.1 Ensayo de tracción.....	45
4.2.2 Ensayo de impacto.....	46



4.2.3 Ensayo de dureza.....	47
4.3 Propiedades morfológicas .....	49
4.3.1 FESEM .....	49
4.4 Propiedades térmicas.....	53
4.4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	53
4.4.2 Termogravimetría (TGA) .....	56
4.5 Propiedades colorimétricas .....	58
4.5.1 Colorimetría.....	58
4.6 Propiedades de comportamiento frente al agua .....	60
4.6.1 Goniometría.....	60
4.7 Propiedades de fluidez .....	61
4.7.1 Melt Flow Index (MFI) .....	61
5. CONCLUSIONES .....	63
5.1 Conclusiones .....	64
6. REFERENCIAS .....	65

# ABREVIATURAS

<i>PLA</i>	Ácido poliláctico
<i>MPF</i>	Mandarin Peel Flour / Harina de piel de mandarina
<i><math>\alpha</math>-TA</i>	Alpha-Terpinyl Acetate / Acetato de alfa-terpinilo
<i>DSC</i>	Calorimetría diferencial de barrido
<i>TGA</i>	Análisis termogravimétrico
<i>FESEM</i>	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo
<i>FDM</i>	Fused Deposition Modelling / Modelado por deposición de hilo fundido
<i>MFI</i>	Melt Flow Index
<i>phr</i>	Parts per hundred resin
$T_g$	Temperatura de transición vítrea
$T_{cc}$	Temperatura de recristalización en frío
$T_m$	Temperatura de fusión
$T_d$	Temperatura de degradación
<i>WPC</i>	Wood Plastic Composites
$\Delta H_m$	Entalpía de fusión
$\Delta H_{cc}$	Entalpía de recristalización
$\Delta H_{100\%}$	Entalpía teórica de fusión del polímero con 100% de cristalinidad
$\omega$	Fracción másica
$^{\circ}\text{C}$	Grados centígrados
<i>min</i>	Minutos
<i>mg</i>	Miligramos
<i>cm</i>	Centímetros
<i>MPa</i>	Megapascales
<i>kJ</i>	Kilojulios
<i>mW</i>	Milivatios
$\sigma$	Tensión
$\epsilon$	Deformación unitaria
$R_m$	Tensión máxima
$L_0$	Longitud inicial

$L_f$	Longitud final
$F_{max}$	Fuerza máxima
$mm$	Milímetros
$X_c$	Cristalinidad

# LISTADO DE FIGURAS

Fig. 1: Evolución de los plásticos en mill. toneladas métricas .....	14
Fig. 2: Valor de la producción de plástico para envases y embalajes en España 15	
Fig. 3: Artículos basados en biopolímeros por año de publicación (Fuente: Web Of Science) .....	16
Fig. 4: Unidad estructural del PLA.....	17
Fig. 5: Artículos publicados por año sobre el PLA (Fuente: Web Of Science)..	18
Fig. 6: Granza de PLA .....	19
Fig. 7: Citrus reticulata .....	20
Fig. 8: Mandarinas (fruto Citrus reticulata).....	20
Fig. 9: Morfología de los cítricos .....	20
Fig. 10: Componentes lignocelulósicos de la cáscara de mandarina.....	21
Fig. 11: Mandarinas variedad Clemenvilla.....	27
Fig. 12: Piel de mandarina desecada.....	27
Fig. 13: Harina de piel de mandarina.....	27
Fig. 14: Formulación del acetato de terpinilo .....	28
Fig. 15: Acetato de alfa-terpinilo.....	28
Fig. 16: Estufa para el secado de las cáscaras de mandarina.....	29
Fig. 17: Pulverización de las pieles para la obtención de MPF .....	29
Fig. 18: Trituradora para pellets .....	30
Fig. 19: Inyectora Meteor 270/75 .....	30
Fig. 20: Probeta normalizada de tracción .....	30
Fig. 21: Probeta normalizada impacto Charpy .....	30
Fig. 22: Probetas de tracción (150x10x4 mm); a) PLA; b)PLA+20 a-TA; c)PLA+20%MPF; d)PLA+10%MPF+22,5phr a-TA; e) PLA+20%MPF+20 phr a-T; f) PLA+30%MPF+17,5phr a-TA .....	31
Fig. 23: Probetas de impacto (80x10x4 mm); a) PLA; b)PLA+20 a-TA; c)PLA+20%MPF; d)PLA+10%MPF+22,5phr a-TA; e) PLA+20%MPF+20 phr a-T; f) PLA+30%MPF+17,5phr a-TA .....	31
Fig. 24: Máquina de ensayo universal ELIB 30 .....	32
Fig. 25: Péndulo Charpy con célula de 1 J .....	33
Fig. 26: Durómetro JBA 673-D .....	34
Fig. 27: Microscopio FESEM Zeiss Ultra 55 .....	35
Fig. 28: Recubrimiento de grafito.....	35
Fig. 29: Probetas impacto ensayadas preparadas para FESEM.....	35
Fig. 30: Crisol de aluminio (izq) y tapa (der) .....	37
Fig. 31: LINSEIS TGA 1000.....	37
Fig. 32: Espacio cromático CIELAB.....	38
Fig. 33: Colorímetro A Konica CM-3600d Colorflex-DIFF2 .....	38
Fig. 34: Ángulo de contacto de superficie hidrofóbica vs hidrofílica .....	39
Fig. 35: Goniómetro EasyDrop FM140.....	39
Fig. 36: Célula para MFI .....	40
Fig. 37: Máquina MFI.....	40
Fig. 38: Ácido poliláctico .....	42
Fig. 39: Acetato de alfa terpinilo .....	42
Fig. 40: Diagrama $\delta_v$ - $\delta_h$ de solubilidad del PLA en $\alpha$ -TA .....	44
Fig. 41: Diagrama de tensión-deformación .....	45
Fig. 42: Valores del ensayo de impacto Charpy .....	46
Fig. 43: Ensayo de dureza Shore D .....	48

Fig. 44: Imágenes FESEM de las partículas de MPF: a) 150 aumentos; b) 500 aumentos; c) 2500 aumentos; d) 1500 aumentos.....	49
Fig. 45: Histograma de tamaños de las partículas de mandarina.....	50
Fig. 46: Imágenes FESEM x100 aumentos a) PLA; b) PLA+10MPF; c) PLA+10MPF+22,5TA; d) PLA+20MPF+20TA; e) PLA+30MPF+17,5TA; f) PLA+20TA .....	51
Fig. 47: Imágenes FESEM x1000 aumentos a) PLA; b) PLA+10MPF; c) PLA+10MPF+22,5TA; d) PLA+20MPF+20TA; e) PLA+30MPF+17,5TA; f) PLA+20TA .....	52
Fig. 48: Diagramas DSC de las muestras .....	54
Fig. 49: Gráfica TGA de variación de la masa con la temperatura .....	56
Fig. 50: Primera derivada de la curva del TGA.....	57
Fig. 51: Aspecto visual de las muestras a) PLA; b)PLA+20 a-TA; c)PLA+20%MPF; d)PLA+10%MPF+22,5phr a-TA; e) PLA+20%MPF+20 phr a-T; f) PLA+30%MPF+17,5phr a-TA.....	59
Fig. 52: Ángulo de contacto de las muestras para t= 5s .....	61

## LISTADO DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades del PLA .....	28
Tabla 2: Formulaciones de las mezclas de PLA, MPF y $\alpha$ -TA .....	29
Tabla 3: Parámetros de solubilidad de los grupos del PLA.....	43
Tabla 4: Parámetros solubilidad de los grupos del $\alpha$ -TA .....	43
Tabla 5: Parámetros obtenidos del ensayo de tracción .....	46
Tabla 6: Resultados Impacto Charpy .....	47
Tabla 7: Resultados dureza Shore D.....	48
Tabla 8: Parámetros obtenidos del DSC .....	54
Tabla 9: Parámetros obtenidos del ensayo de TGA.....	57
Tabla 10: Coordenadas de color L*a*b* .....	59
Tabla 11: Resultados goniometría .....	61
Tabla 12: parámetros obtenidos del MFI.....	62



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

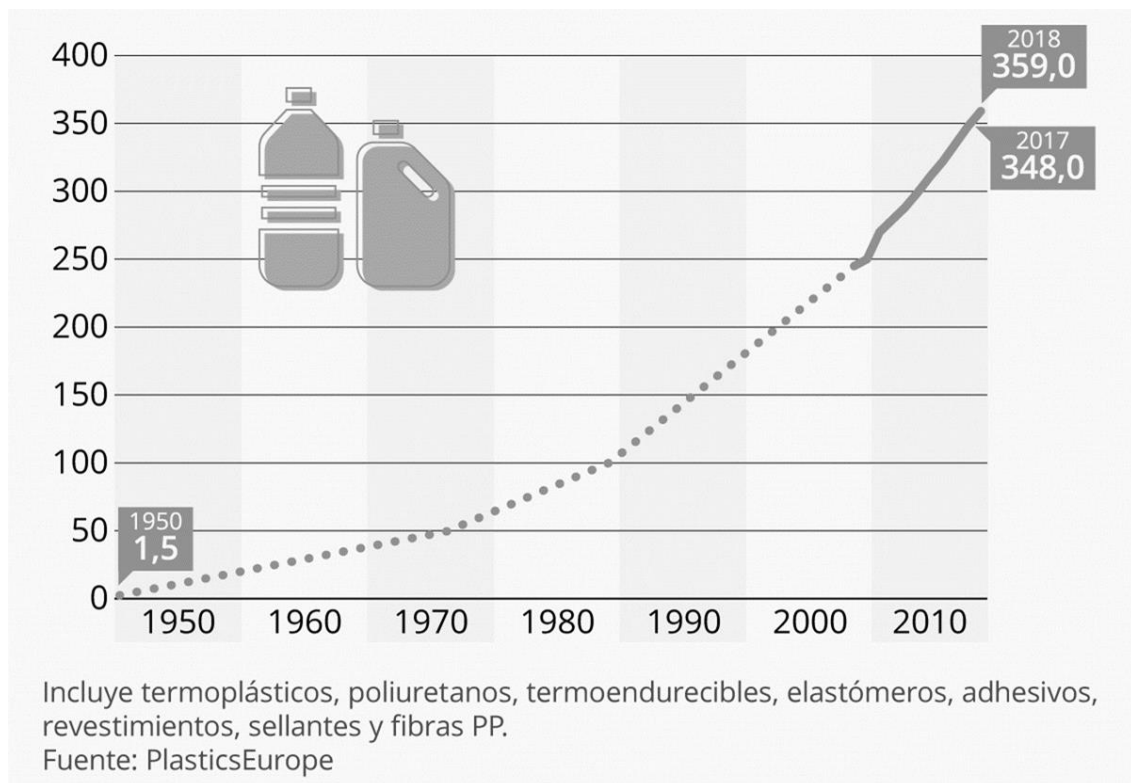
# 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 Antecedentes

Actualmente, existe una preocupación general acerca de la problemática medioambiental que supone la utilización de polímeros obtenidos a partir del petróleo, que va asociada con la necesidad de reducir la huella de carbono que los mismos procesos para obtener estos plásticos producen [1].

De esta forma, se ha creado una tendencia a la utilización de polímeros de orígenes renovables (biopolímeros) o de reducir el consumo de materiales de naturaleza petroquímica mediante el desarrollo de cargas naturales que permiten reducir este consumo [1], además de dotar de un uso práctico a residuos desaprovechados de diferente origen (como los residuos agrícolas)[2].

En la *Fig. 1* se puede observar la evolución de la producción de plásticos a nivel industrial entre 1950 y 2018. A pesar de lo que pueda parecer en la actualidad, la producción tan masiva de plásticos es relativamente reciente y la tendencia que se presenta es que esta producción continuará subiendo.



*Fig. 1: Evolución de los plásticos en mill. toneladas métricas*

Esta situación se ha producido en algunos sectores por encima de otros y especialmente el sector donde más destaca esta producción es en el del embalaje, donde, como se puede apreciar en la *Fig. 2* el valor de la producción de plásticos para envase y embalaje en España llegó a los casi 5700 millones de euros en el año 2019.



# 1. Introducción

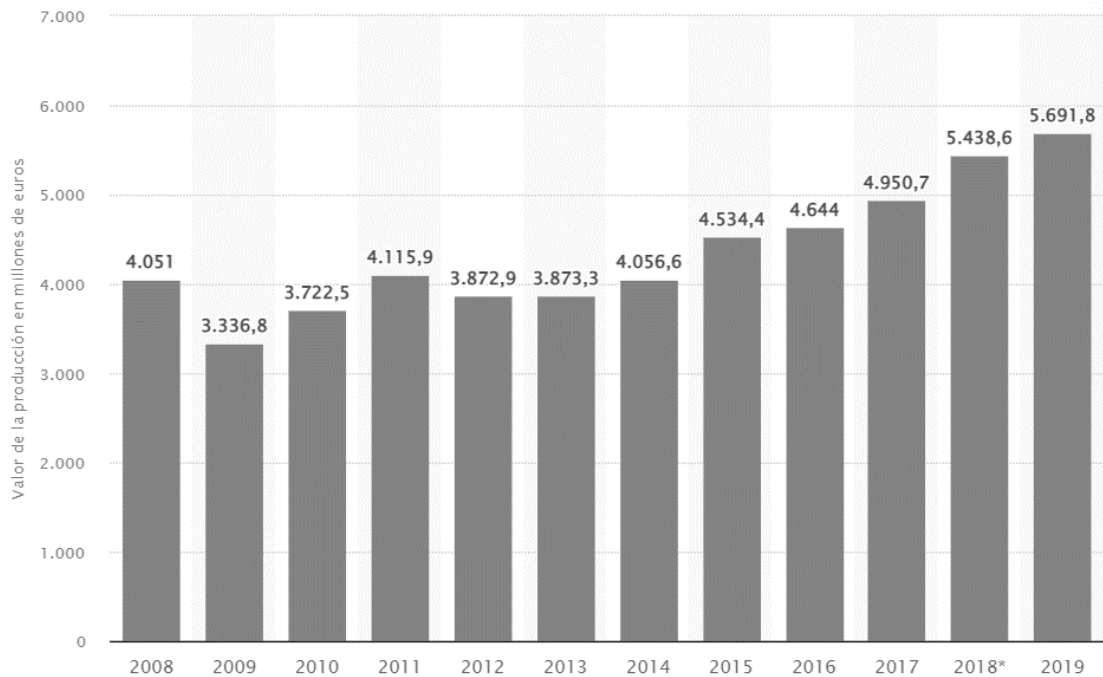


Fig. 2: Valor de la producción de plástico para envases y embalajes en España

Además, los productos de este sector presentan el menor tiempo de vida, que junto con su muy elevada producción dan como resultado una gran generación de residuos derivados del petróleo que provocan un aumento en la huella de carbono y algunos son complicados e incluso imposibles de reciclar.

Los plásticos de orígenes petroquímicos siguen constituyendo la mayor parte de los residuos poliméricos en el mundo, debido al mayor coste de los bio-polímeros, por lo que también se están estudiando formas de hacer que estos últimos sean más viables económicamente con el fin de que se puedan incorporar progresivamente a las industrias, en especial a la industria del embalaje [3] como se ha comentado en la gráfica anterior.

Se puede afirmar que la preocupación por el desarrollo de alternativas a los polímeros petroquímicos es cada vez mayor, y esto es observable en la cantidad de artículos de investigación publicados en los últimos años, donde en 2021 ha sido el año con mayor cantidad de artículos referentes a los bio-polímeros como se puede observar en la Fig. 3 con un total de 2410 artículos publicados.

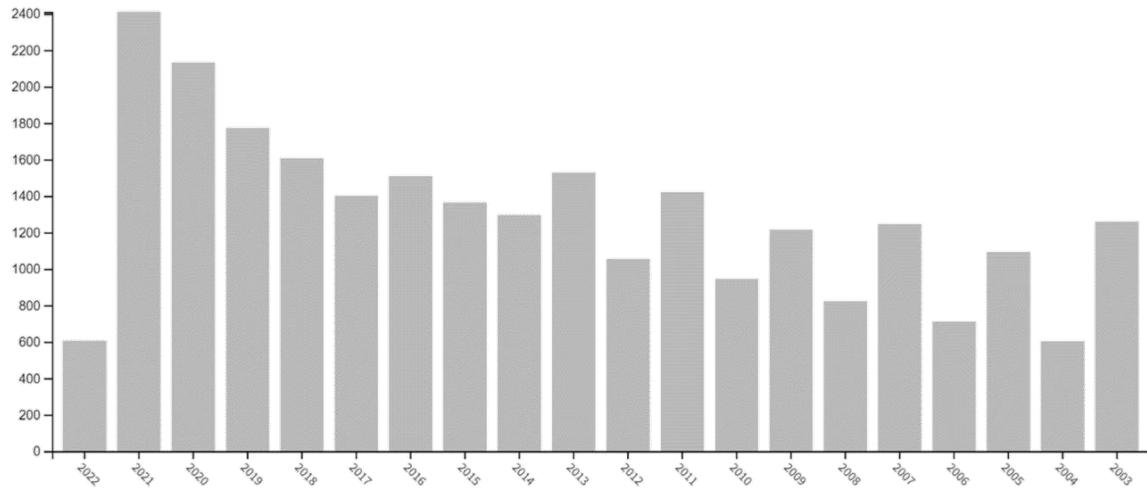


Fig. 3: Artículos basados en biopolímeros por año de publicación (Fuente: Web Of Science)

Actualmente se está investigando mucho el desarrollo de biopolímeros de origen natural, como podrían ser los basados en el almidón [4], como el almidón de mandioca [5], que se está viendo que se trata de una buena alternativa a los plásticos petroquímicos debido a que, entre otras propiedades, presenta un bajo coste; o basados en la lignina de la madera [6]. También se han realizado estudios de plásticos basados en microalgas [7] como el alga roja de la que se extrae el agar-agar [8] y de residuos agrícolas como podría ser la cáscara de argán [9-11] o la cáscara de almendra [12, 13].

La investigación del uso de estos residuos agrícolas en el desarrollo de biopolímeros no es una casualidad, puesto que se intentan resolver dos problemáticas al mismo tiempo: la reducción del consumo de plásticos y el aprovechamiento integral de los productos agroalimentarios.

La industria alimentaria es la principal responsable de la generación de residuos orgánicos que no son aprovechados durante el proceso de elaboración de productos alimentarios. Estos residuos suponen aproximadamente un 40% de los residuos que se generan en toda la cadena [14] y que actualmente este hecho supone un gran reto al que se está intentando encontrar solución.

La utilización integral de frutas en la industria alimentaria siempre ha sido un tema complicado de abordar debido a la gran cantidad de residuos que se generan durante su producción, llegando a ser en algunos casos del 50% del fruto compuesto por cáscara, pulpa y semillas [15].

En conclusión, visto este contexto donde por un lado se busca reducir el consumo de plásticos de origen petroquímico y por otro lado se busca un reaprovechamiento de los residuos generados en la industria alimentaria, se puede obtener una solución de compromiso que pretenda conseguir polímeros con propiedades interesantes y que incorporen cargas orgánicas en mayor o menor proporción para dotar de un uso a aquellas toneladas de residuos que se generan en estas industrias.

En especial, para el presente proyecto, se buscará la utilización del ácido poliláctico o PLA como matriz para el desarrollo de formulaciones debido a que se trata de un polímero que se puede obtener de orígenes totalmente renovables y se buscará

incorporar residuos de la mandarina, ya que se trata de la fruta que presenta la mayor producción en la Comunidad Valenciana constituyendo el 50% de las especies cítricas que se cultivan (fuente: <http://gipcitricos.ivia.es/citricultura-valenciana>).

### 1.1.1 El ácido poliláctico (PLA)

El polímero que se ha utilizado como matriz en el presente trabajo es el ácido poliláctico o PLA, que se trata de un polímero derivado de materias primas naturales y renovables, específicamente a partir de productos con altos contenidos en almidón como pueden ser el maíz, trigo, la yuca y la caña de azúcar [16], aunque también puede obtenerse a partir del petróleo.

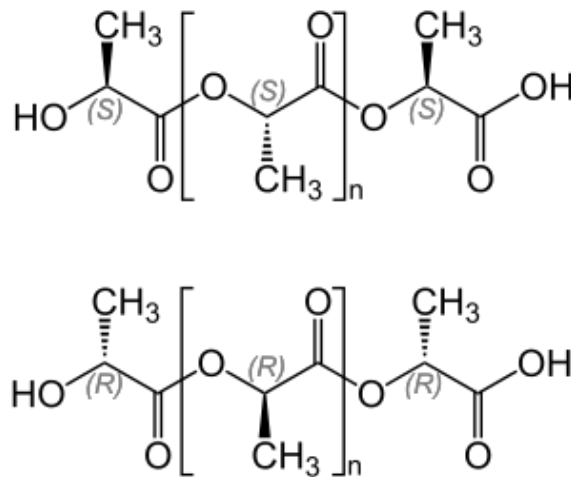


Fig. 4: Unidad estructural del PLA

El PLA es un termoplástico y pertenece a los poliésteres [17]. Se obtiene mediante la extracción de la glucosa (almidón), su conversión en dextrosa mediante acción de enzimas y posteriormente se fermenta por la acción de microorganismos hasta obtener ácido láctico que se convierte en polilactida. En la *Fig. 4* se puede observar la unidad estructural del PLA.

Existen numerosos estudios realizados para este material debido a que se trata de un polímero con muy buenas propiedades mecánicas y que se puede obtener de orígenes totalmente renovables y diversos. Como se puede observar en la *Fig. 5*, el PLA ha sido objeto de estudio de forma creciente hasta la actualidad, llegando a publicarse hasta 8371 artículos en 2021.

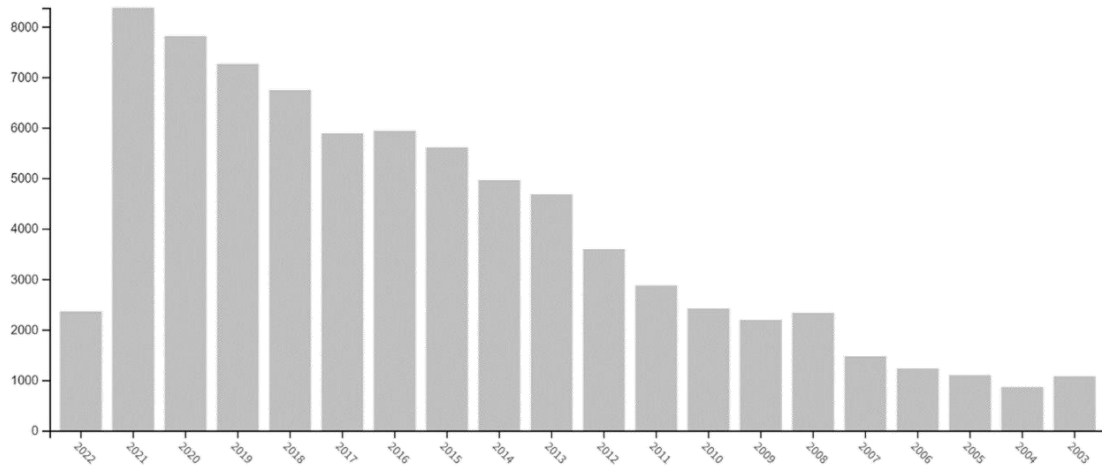


Fig. 5: Artículos publicados por año sobre el PLA (Fuente: Web Of Science)

En el ámbito de la fabricación, los objetos o productos de PLA se pueden fabricar mediante un amplio abanico de procesos, lo que hace este material muy polivalente e interesante. Algunos de estos procesos por los que se pueden obtener productos de PLA serían mediante fabricación aditiva, tanto en las modalidades FDM como en impresión 3D, por fundición, por inyección, por extrusión, por mecanizado y por soldadura solvente.

El PLA se utiliza como materia prima en forma de grana, como se puede observar en la Fig. 6 para moldeo por inyección, fundición y extrusión, aunque también se puede encontrar en forma de filamentos de diferentes diámetros para procesos por deposición de hilo fundido.

El punto de ebullición del acetato de etilo es lo suficientemente bajo como para suavizar las superficies de PLA en una cámara de vapor, similar al uso de vapor de acetona que es utilizado para suavizar las superficies de ABS.

El PLA se puede soldar con solvente usando diclorometano. La acetona también suaviza la superficie del PLA, haciéndola pegajosa sin disolverla, para soldarla a otra superficie del mismo material.

Los sólidos impresos con PLA se pueden encerrar en materiales de moldeo similares al yeso y luego quemarlos en un horno, de modo que el vacío resultante se pueda llenar con metal fundido. Esto se conoce como "fundición de PLA perdida", un tipo de fundición de inversión como el moldeo a la cera perdida, pero utilizando PLA en lugar de cera.



Fig. 6: Granza de PLA

Este material ha demostrado ser una buena alternativa al uso de plásticos petroquímicos convencionales [18] en campos tan variados como medicina [19], farmacia, alimentación [20], textil [21], industria electrónica, fabricación aditiva [22], etc.

Algunas de las aplicaciones del PLA son:

-**Industria médica y farmacéutica:** implantes en tejidos óseos, suturas bioabsorbibles, medicamentos...

-**Industria alimentaria:** film para industrial del empaquetado, recipientes para alimentos líquidos como tazas, empaquetado de verduras congeladas, envases de leche...

-**Industria textil:** prendas de vestir, tapicería de muebles, pañales, productos de higiene femenina, toldos...

-**Fabricación aditiva:** filamentos de PLA para máquinas FDM.

### 1.1.2 La mandarina

La mandarina es el fruto obtenido de diferentes especies de cítricos a los que vulgarmente se les conoce como “mandarinos”, normalmente de las especies *Citrus reticulata* (Fig.7), *Citrus unshiu*, *Citrus x reshni* aunque existen gran variedad de híbridos y demás especies. Pertenece al grupo de los hesperidios, caracterizados por ser frutos carnosos (Fig. 8) recubiertos por una cubierta más o menos endurecida denominada pericarpio como se puede observar en la Fig. 9.





Fig. 7: *Citrus reticulata*



Fig. 8: Mandarinas (fruto *Citrus reticulata*)

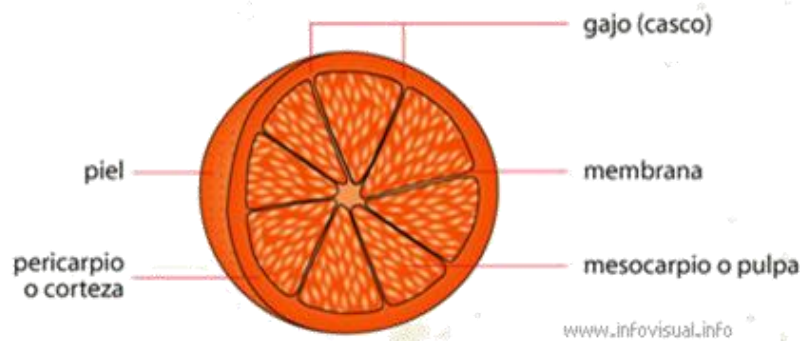


Fig. 9: Morfología de los cítricos

Los principales países productores de mandarina son España, México, China, Argentina, Brasil, Israel, Marruecos, Perú, Bolivia, Colombia, Venezuela, Uruguay, Paraguay, Ecuador y Japón.

La Comunidad Valenciana es la principal región cítrica a nivel nacional, ya sea tanto por superficie dedicada a su cultivo como en producción. Existen aproximadamente 65000 hectáreas de mandarinos, que se cultivan durante prácticamente todo el año, con variedades e híbridos que se recolectan durante 9 meses, desde septiembre hasta junio. La producción de mandarinas representa el 50% de la producción de cítricos de la comunidad. Los cítricos valencianos poseen fama y reconocimiento mundial, y se han llegado a convertir en las frutas más identificativas y emblemáticas de la CV.

La cáscara de la mandarina (pericarpio) es un subproducto que se obtiene como residuo del proceso de obtención de jugo, y que representa aproximadamente del 45 al 60% del peso de esta [23]. Al igual que sucede con el resto de cítricos, la mandarina está caracterizada por presentar una menor proporción de fruto comestible que el que se puede encontrar en otras frutas [24]. En el presente proyecto, se pretende conseguir un aprovechamiento de estos residuos con mejores propiedades y de mayor rendimiento desde el punto de vista medioambiental utilizando estos residuos en forma de polvo e incorporándolos a una matriz polimérica en diferentes proporciones.

## 1. Introducción

Las partículas de la piel de la mandarina en este caso se utilizarán como un agente reforzante, donde se espera que se mejore la estabilidad mecánica de las muestras.

La cáscara de mandarina es un componente lignocelulósico, por lo que los principales elementos que conformarán su estructura serán moléculas orgánicas, principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina, cuyas estructuras se pueden observar a continuación en la Fig. 10.

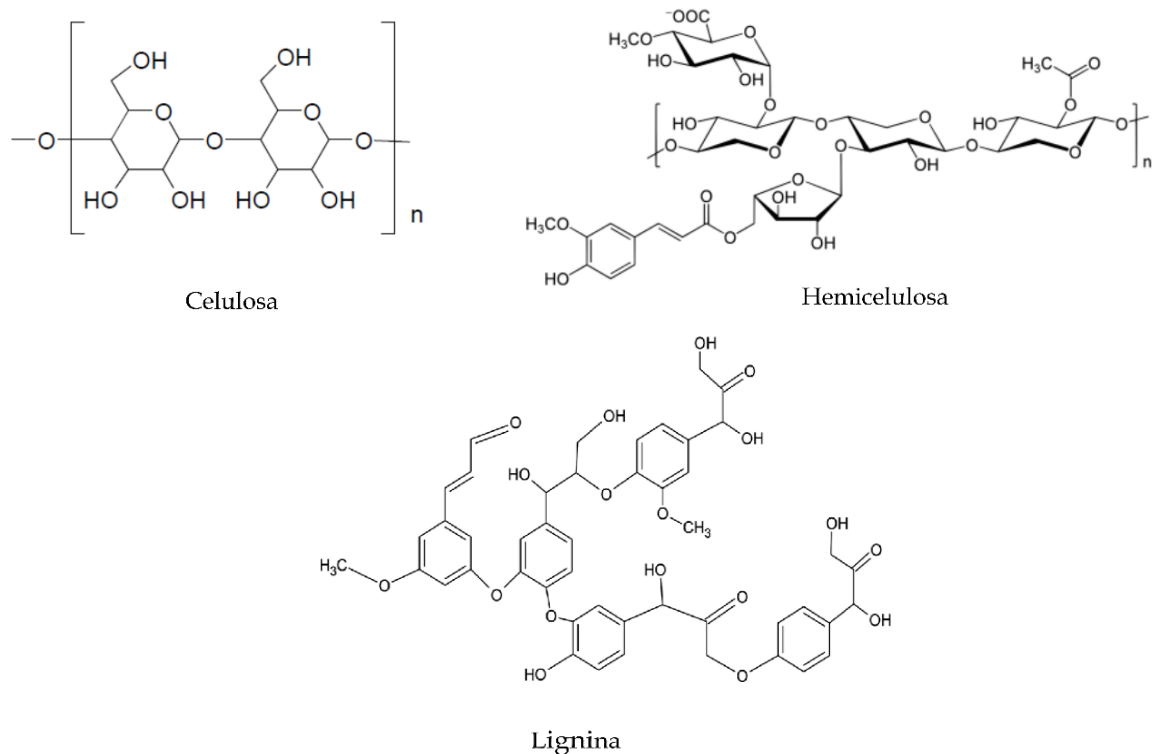


Fig. 10: Componentes lignocelulósicos de la cáscara de mandarina

Como se puede observar, todos los componentes presentan grupos funcionales basados en oxígeno, principalmente grupos hidroxilo (-OH), lo que provoca una alta hidrofiliabilidad en las cargas orgánicas, debido a la polaridad de estos grupos funcionales. Esto provocará una mayor polaridad al material donde sean insertadas estas cargas haciéndolos más afines al agua, ya que ésta es un disolvente polar.

Actualmente, se ha estudiado el uso de la piel de los cítricos en una gran variedad de sectores, entre ellos, en el campo del desarrollo de nuevos materiales poliméricos basados en residuos agrícolas. Se ha estudiado el uso de pieles de cítricos en forma de fibras para el reciclado de envases de poliestireno [25]. También se han utilizado para el desarrollo de nuevos compuestos epoxi [26] y en el desarrollo de films para la industria alimentaria [27].

En el sector textil también se ha estudiado el desarrollo de fibras derivadas de la piel de cítricos, desarrollando prendas de gran fragancia y de consecuencias neutras en contacto con la piel humana [28].

En otros sectores como en medicina y farmacia, también se está estudiando su posible aplicación para el desarrollo de medicamentos para el control de metástasis en cánceres de pulmón [29] y de mama [30].

### 1.1.3 Plastificantes

Para finalizar este primer apartado, se realizará una breve introducción a los plastificantes, ya que en el presente proyecto se utilizarán con el objetivo de mejorar la interacción de las cargas orgánicas con la matriz y con ello, algunas de sus propiedades.

Los plastificantes son aditivos que se añaden a los polímeros generalmente para aumentar la flexibilidad de estos, es decir, disminuir el módulo de elasticidad del material, haciendo que este presente un mayor alargamiento a rotura y, en definitiva, un comportamiento más dúctil. Otro efecto que suelen presentar es la disminución de la temperatura de transición vítrea de los polímeros a los que se añaden, un descenso en la dureza y en la viscosidad (cuando el polímero se encuentra fundido) y un aumento en la tenacidad [31].

El mecanismo de funcionamiento de los plastificantes viene dado por la teoría del volumen libre, la cual se basa en la diferencia del volumen observado al cero absoluto y el volumen del polímero medido a una determinada temperatura. Al añadir plastificante a un polímero, el volumen libre de éste aumenta, lo que permite que las cadenas poliméricas tengan “más espacio” para desplazarse y aumenten su movilidad. Esto también sucede al aumentar la temperatura, por lo que este aumento en la movilidad de las cadenas se traduce en que los cambios de estado necesitan menos energía para producirse, o lo que es lo mismo, se producen a menor temperatura.

Existen un amplio abanico de plastificantes diferentes:

- **Ftalatos:** Bis(2-etilhexil)ftalato (DEHP), Diisonilftalato (DINP), Bis(n-butil)ftalato (DnBP, DBP), Butilbencilftalato (BBzP), Diisodecilftalato (DIDP), Di-n-octilftalato (DOP o DnOP), Dietilftalato (DEP), Diisobutilftalato (DIBP), etc.
- **Plastificantes adípicos:** Bis(2-etilhexil)adipato (DOA), Dimetiladipato (DMAD), Monometiladipato (MMAD), Dioctiladipato (DOA).
- **Trimelitados:** Trimetiltrimelitato (TMTM), Tri-(2-etilhexil)trimelitato (TEHTM-MG), Tri-(n-octil, n-decil)trimelitato (ATM), Tri-(heptil, nonil)trimelitato (LTM), N-octiltrimelitato (OTM).
- **Maleatos:** Dibutilmaleato (DBM), Diisobutilmaleato (DIBM).
- **Sebacatos:** Dibutilsebacato (DBS)
- **Benzoatos**
- **Aceites vegetales epoxidizados**



## 1. Introducción

---

- **Sulfonamidas:** N-etiltoluenosulfonamida N-(2-hidroxiopropil) bencenosulfonamida (HP BSA), N-(n-butil)bencenosulfonamida (BBSA-NBBS).
- **Fosfatos**
- **Glicolenos/Poliéteres:** Trietilenglicoldihexanoato (3G6, 3GH), Tetraetilenglicoldiheptanoato (4G7)

Además de los enumerados, se han desarrollado algunos plastificantes con una mejor biodegradabilidad y menores efectos bioquímicos, como, por ejemplo:

- Monoglicéridos acetilados: se utilizan en aditivos alimentarios.
- Citratos de alquilo
- Trietilcitrate (TEC)
- Acetiltriethylcitrate (ATEC)
- Tributylcitrate (TBC)
- Acetyltributylcitrate (ATBC)
- Trioctylcitrate (TOC), también lo contienen los chicles y los fármacos de liberación controlada.
- Acetyltrioctylcitrate (ATOC), presente en tintas para impresión.
- Trihexylcitrate (THC), compatible con el PVC y también utilizado en fármacos de liberación controlada.
- Acetyltriethylcitrate (ATHC), compatibilidad con el PVC.
- Butyltriethylcitrate (BTHC, trihexyl o-butylcitrate), compatibilidad con el PVC.
- Trimethylcitrate (TMC), compatibilidad con el PVC.

En el caso del acetato de terpinilo, que es el plastificante que se utilizará en el presente proyecto, pertenece al grupo de los terpenos, los cuales son el principal componente de los aceites esenciales de algunas flores y plantas, como podrían ser las del limonero o el naranjo, por lo que se trata de un plastificante también de origen orgánico.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo general

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de formulaciones basadas en una matriz de ácido poliláctico (PLA), harina de cáscara de mandarina (MPF) y acetato de alfa-terpinilo ( $\alpha$ -TA) como plastificante.

### 2.2 Objetivos específicos

Para la obtención del objetivo general se han establecido una serie de objetivos parciales:

- a) Estudio del estado del arte referente a las matrices de ácido poliláctico y el aprovechamiento de residuos naturales.
- b) Procesado por extrusión e inyección de las formulaciones realizadas.
- c) Caracterización de las propiedades mecánicas, térmicas, de apariencia visual, de absorción de agua, morfológicas y de fluidez.
- d) Análisis y comentario de los resultados para cada una de las formulaciones estudiadas.
- e) Selección de la mejor/mejores formulaciones en base a los resultados que se han obtenido.



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

# 3. EXPERIMENTAL

## 3.1 Materiales

Los materiales que se han desarrollado en el presente trabajo tienen como base el PLA junto con diferentes concentraciones de harina de cáscara de mandarina (*MPF*) y acetato de alfa-terpinilo ( $\alpha$ -TA) como plastificante.

A continuación, se comentarán los detalles sobre la obtención de los materiales que se han utilizado para realizar las formulaciones con las que se llevará a cabo la parte experimental del presente trabajo.

### 3.1.1 Obtención de la harina de mandarina

Las cáscaras de mandarina que se han utilizado para el presente trabajo pertenecen a la variedad “Clemenvilla” y han sido cultivadas en la Comunidad Valenciana. Esta variedad de mandarina es una especie híbrida entre el tanguelo (otra especie cítrica) con la mandarina, cuyo resultado es un fruto de mayor tamaño que la mandarina común, además de presentar una piel de menor espesor y un elevado brillo característico de esta variedad.



Fig. 11: Mandarinas variedad Clemenvilla

La harina de piel de mandarina ha sido obtenida mediante el desecado en una estufa para secado, obteniendo las pieles libres de humedad como se observa en la Fig. 11, y se ha realizado una posterior pulverización de las cáscaras obteniendo de esta forma la harina que se utilizará como carga en diferentes proporciones (Fig. 12).



Fig. 12: Piel de mandarina desecada



Fig. 13: Harina de piel de mandarina

### 3. Experimental

#### 3.1.2 Ácido poliláctico (PLA)

El PLA que se ha utilizado para la fabricación de las probetas en el presente proyecto ha sido el PURAPOL L130 suministrado por la empresa Corbion en forma de granza.

Las propiedades de este material vienen especificadas por el fabricante en la siguiente tabla:

Tabla 1: Propiedades del PLA

Propiedad física	Valor
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1,24
Índice de fluidez a 190 °C (g/10 min)	7
Tensión a rotura ISO 527-1 (MPa)	50
Módulo a flexión ISO 527-1 (MPa)	3500
Elongación a rotura	Max. 5%

#### 3.1.3 Acetato de alfa-terpinilo ( $\alpha$ -TA)

El plastificante utilizado en las formulaciones ha sido el acetato de alfa-terpinilo (C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>) suministrado por la empresa Sigma-Aldrich.

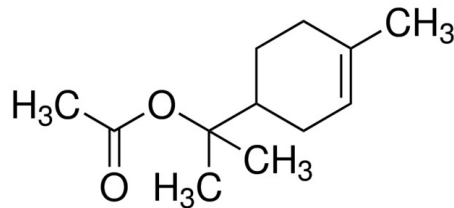


Fig. 14: Formulación del acetato de terpinilo

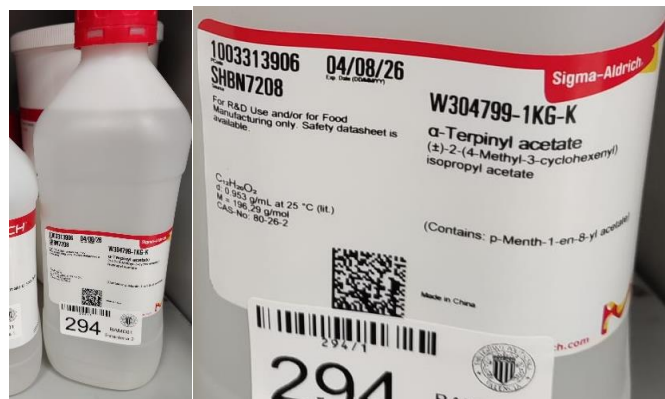


Fig. 15: Acetato de alfa-terpinilo

## 3.2 Preparación y procesado de materiales

Una vez se han obtenido todos los materiales para realizar las formulaciones, se procede a realizar las probetas que se ensayarán más adelante. Primero se realiza un secado de las cáscaras de mandarina en una estufa de secado que se puede observar en la Fig. 15 (modelo CARBOLITE Eurotherm 2416 CG) a 40°C con el fin de eliminar la

### 3. Experimental

humedad que existe en las pieles y poder posteriormente realizar el micronizado para obtener la harina como se muestra en la *Fig. 16*.



*Fig. 16: Estufa para el secado de las cáscaras de mandarina*



*Fig. 17: Pulverización de las pieles para la obtención de MPF*

Una vez obtenida la harina, se realizaron las diversas formulaciones especificadas para el estudio. Las proporciones de  $\alpha$ -TA se añadieron como porcentaje “adicional” respecto de la masa total (parts per hundred resin (phr)) con el fin de no disminuir demasiado el resto de componentes. La *Tabla 2* recoge los porcentajes de PLA, MPF y  $\alpha$ -TA que se utilizaron en las 6 mezclas desarrolladas.

*Tabla 2: Formulaciones de las mezclas de PLA, MPF y  $\alpha$ -TA*

<b>Formulación</b>	<b>PLA (%)</b>	<b>MPF (%)</b>	<b><math>\alpha</math>-TA (phr)</b>
PLA	100	0	0
PLA/MPF	90	10	0
PLA/MPF/ $\alpha$ -TA	90	10	22,5
PLA/MPF/ $\alpha$ -TA	80	20	20
PLA/MPF/ $\alpha$ -TA	70	30	17,5
PLA/ $\alpha$ -TA	100	20	0

Para la preparación, se introdujeron todas las formulaciones en bolsas herméticas y se agitaron durante un tiempo para homogeneizar las mezclas. Las mezclas se llevaron a una extrusora de doble husillo donde se fundieron a una temperatura de 175-190 °C.

Mediante este proceso se obtuvieron filamentos continuos que posteriormente serían triturados en forma de granza o “pellets” para realizar la extrusión de las probetas. La trituradora de pellets utilizada se puede observar en la *Fig. 17*.

### 3. Experimental



Fig. 18: Trituradora para pellets

Una vez organizadas todas las mezclas en forma de granza y clasificadas en las bolsas etiquetadas, se empezó el proceso de inyección de las probetas normalizadas. La inyectora (Meteor 270/75) que se muestra en la Fig. 18, se configuró con un perfil de temperaturas de 180-195 °C, se utilizó una fuerza de cierre de 75 toneladas, el tiempo de llenado se estableció en 1 s y el de enfriamiento en 10s.



Fig. 19: Inyectora Meteor 270/75

Para la caracterización de las probetas que se iba a realizar en el presente trabajo, se requerían dos tipos de probetas normalizadas, de tracción y de impacto, por lo que las probetas obtenidas después del proceso fueron de dos tipos:

-Probetas normalizadas para ensayo de tracción (150x10x4 mm) Fig. 19.

-Probetas normalizadas para el ensayo de impacto (80x10x4 mm) Fig.

20.

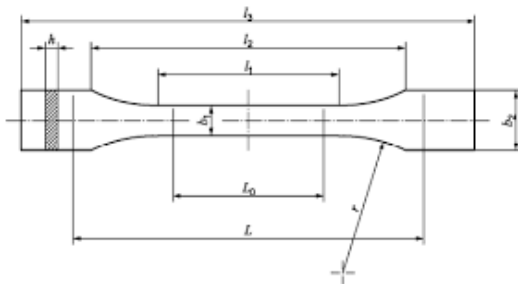


Fig. 20: Probeta normalizada de tracción

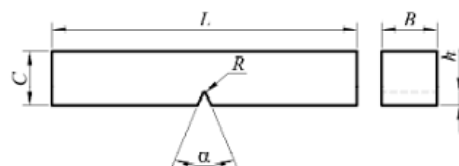


Fig. 21: Probeta normalizada impacto Charpy



### 3. Experimental

Las probetas de tracción y de impacto normalizadas obtenidas se pueden observar a continuación en la Fig. 21 y Fig. 22.



Fig. 22: Probetas de tracción (150x10x4 mm); a) PLA; b) PLA+20 a-TA; c) PLA+20%MPF; d) PLA+10%MPF+22,5phr a-TA; e) PLA+20%MPF+20 phr a-T; f) PLA+30%MPF+17,5phr a-TA

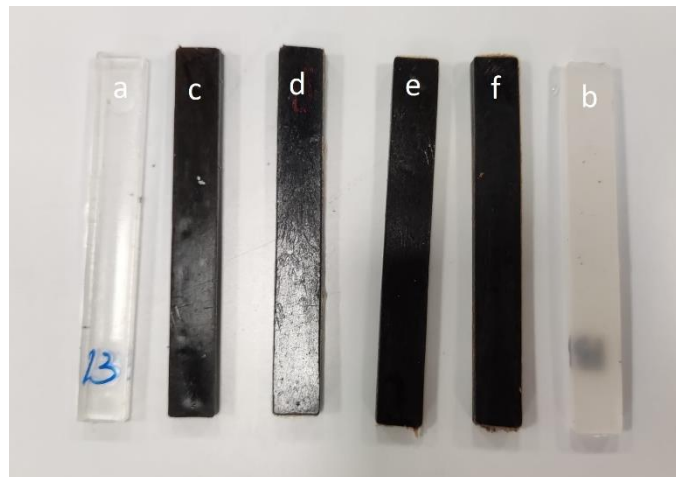


Fig. 23: Probetas de impacto (80x10x4 mm); a) PLA; b) PLA+20 a-TA; c) PLA+20%MPF; d) PLA+10%MPF+22,5phr a-TA; e) PLA+20%MPF+20 phr a-T; f) PLA+30%MPF+17,5phr a-TA

A partir de estas probetas obtenidas y de la granza sobrante se obtuvieron las muestras para los ensayos térmicos, termo-mecánicos y morfológicos, ya que no requieren de probetas normalizadas o de geometrías específicas.

### 3.3 Técnicas y ensayos de caracterización

Para caracterizar las probetas se han realizado una serie de ensayos con el fin de obtener información empírica acerca de las propiedades que presentan las diferentes composiciones.

### 3. Experimental

---

En este caso, primero se realizarán ensayos para medir las **propiedades mecánicas** de las probetas mediante ensayos de tracción, impacto (Charpy) y dureza (Shore D).

Posteriormente, se obtendrán las **propiedades térmicas** mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

Las **propiedades morfológicas** se obtendrán a partir de la observación de las probetas ensayadas por impacto Charpy mediante espectroscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM).

Las **propiedades hidrofílicas/hidrófobas** se obtendrán utilizando un ensayo de goniometría.

#### 3.3.1 Técnicas de caracterización mecánica

##### 3.3.1.1 Ensayo de tracción

Este ensayo se utilizó para obtener información acerca de las propiedades mecánicas de las diferentes formulaciones. Para ello, se utilizó una máquina de ensayo universal modelo ELIB 30 que genera un esfuerzo de tracción uniaxial siguiendo la norma UNE EN ISO 527-4.



Fig. 24: Máquina de ensayo universal ELIB 30

La célula de carga utilizada ha sido de 5 kN y se ha establecido una velocidad de ensayo de 10 mm/min debido a que la adición de plastificante provocaría tiempos demasiado largos al tratarse de probetas muy dúctiles. Una vez obtenidos los diagramas de tensión-deformación, se obtuvo el módulo de Young ( $E$ ), la tensión máxima ( $R_m$ ) y el porcentaje de elongación a rotura ( $\epsilon_b$ ).

$$\epsilon_b = \frac{L_f - L_0}{L_0} * 100$$

$$R_m = \frac{F_{max}}{S_0}$$

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

Donde:

### 3. Experimental

---

$L_f$  → Longitud final de la probeta después del ensayo

$L_o$  → Longitud inicial de la probeta antes del ensayo

$F_{max}$  → Carga máxima

$S_o$  → Sección inicial de la probeta

$\sigma$  → Tensión

$\varepsilon$  → Deformación unitaria

Las probetas utilizadas fueron las obtenidas por inyección anteriormente de 150x10x4 mm normalizadas y se ensayaron 5 probetas de cada una de las 6 formulaciones obtenidas.

#### 3.3.1.2 Ensayo de impacto Charpy

Este ensayo, como su nombre indica, busca obtener el comportamiento a impacto de los materiales desarrollados en el estudio, más concretamente, la energía capaz de absorber en la rotura del material.

En este caso, se han utilizado probetas normalizadas (obtenidas por inyección) de 80x10x4 mm a las que se les ha realizado entalla debido a su aparente comportamiento dúctil; y se ha utilizado el péndulo de 1J suministrado por Metrotec S.A.



Fig. 25: Péndulo Charpy con célula de 1 J

El procedimiento para la realización de este ensayo ha seguido la norma UNE-EN ISO179: 2011.

#### 3.3.1.3 Ensayo de dureza Shore D

En el caso de materiales plásticos y según indica la norma ISO 868:2003 la escala para medir la dureza de las probetas será Shore A o Shore D, siendo ésta último la utilizado en el presente estudio debido a la dureza de las probetas.

El durómetro utilizado es el modelo JBA 673-D.



Fig. 26: Durómetro JBA 673-D

Las probetas utilizadas para este ensayo han sido las mismas que se han utilizado para el ensayo de impacto (80x10x4 mm), donde se tomaron entre 5 y 7 medidas para cada una de las formulaciones.

#### 3.3.2 Técnicas de caracterización morfológica

##### 3.3.2.1 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM)

Para la caracterización morfológica de las muestras desarrolladas, se utilizará microscopía FESEM, debido a que se trata de una técnica muy útil para obtener información muy visual acerca de las probetas. Las probetas de impacto Charpy serán las que se estudiarán en este caso, más concretamente en su zona de rotura, para determinar aspectos como la interacción de la MPF con el PLA, tipo de rotura, defectos internos, etc.

El microscopio utilizado en este caso es un modelo Zeiss Ultra 55, suministrado por Oxford Instruments (UK).

### 3. Experimental

---



Fig. 27: Microscopio FESEM Zeiss Ultra 55

Para la preparación de estas muestras se ha utilizado una placa de cobre donde se han depositado las probetas una vez ensayadas con el Charpy. Para lograr la conductividad necesaria para realizar el FESEM, se ha utilizado un recubrimiento de grafito para “conectar” las muestras a la placa.



Fig. 28: Recubrimiento de grafito

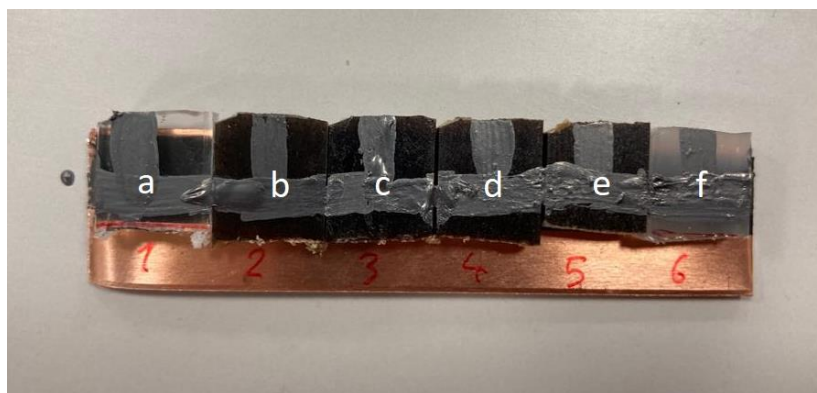


Fig. 29: Probetas impacto ensayadas preparadas para FESEM

#### 3.3.3 Técnicas de caracterización térmica

##### 3.3.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La caloría diferencial de barrido es una técnica que permite analizar y estudiar gran cantidad de información sobre los materiales poliméricos, como las siguientes transiciones:

Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ): Temperatura a partir de la cual las cadenas poliméricas presentan mayor grado de movilidad y empiezan a “deslizar”, de forma que cuando esta transición se alcanza el comportamiento del material se vuelve dúctil. Se trata de una transformación de carácter reversible y que se puede apreciar por un salto en la línea base del diagrama.

Temperatura de recristalización ( $T_{cc}$ ): la recristalización es causada por un rápido enfriamiento de la muestra, que provoca una ordenación parcial de las cadenas poliméricas. Se asocia a un pico exotérmico en el diagrama, debido a que libera calor.

Temperatura de fusión ( $T_m$ ): temperatura por encima de la cual el polímero pasa a estado líquido a causa de un gran aumento en la movilidad de sus cadenas. Se identifica a partir de un pico endotérmico en el diagrama, ya que necesita energía para producirse este cambio.

Temperatura de degradación ( $T_d$ ): temperatura a partir de la cual el material empieza a degradarse debido a reacciones de oxidación o combustión (proceso exotérmico) o debido a la pirólisis de las especies contenidas en sus cadenas poliméricas (proceso endotérmico).

Además de estas transiciones, mediante esta técnica se pueden estudiar otros parámetros importantes como el porcentaje de cristalinidad ( $X_c$ ) de la muestra estudiada, que se puede estudiar mediante la siguiente expresión:

$$X_c(\%) = \frac{|\Delta H_m| - |\Delta H_{cc}|}{|\omega \cdot \Delta H_{100\%}|} * 100$$

Donde:

$\Delta H_m \rightarrow$  Entalpía de fusión

$\Delta H_{cc} \rightarrow$  Entalpía de recristalización

$\Delta H_{100\%} \rightarrow$  Entalpía teórica de fusión para un polímero 100% cristalino

$\omega \rightarrow$  Fracción másica del polímero

Las entalpías corresponden al área bajo la curva del diagrama DSC en las transiciones correspondientes a esas temperaturas.

Para realizar el ensayo, se utilizan 2 crisoles de aluminio, donde uno de ellos estará vacío y servirá de referencia, y el otro contendrá un fragmento de la muestra a estudiar de un peso de entre 5 a 10 mg. En el crisol que contiene la muestra, se practicarán unas pequeñas aberturas para la salida de los gases. Los crisoles se



### 3. Experimental

---

colocarán dentro del DSC en las zonas delimitadas donde se encuentran los termopares y se establecerán los ciclos de calentamiento.



Fig. 30: Crisol de aluminio (izq) y tapa (der)

Las normas que se han seguido para la realización de este ensayo han sido:

UNE-EN ISO 11357-1:2017

UNE-EN ISO 11357-4:2014

UNE-EN ISO 11357-2:2015

UNE-EN ISO 11357-3:2018

UNE-EN ISO 11357-7:2016

UNE-EN ISO 11357-6:2018

UNE-EN ISO 11357-5:2015

#### 3.3.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El ensayo termogravimétrico consiste en la evaluación de los parámetros y transiciones que sufren los polímeros al ser expuestos a cambios controlados de temperatura y en los que existe una pérdida de masa (por lo que no se pueden identificar transiciones vítreas donde no existe esta pérdida de masa).

El equipo empleado en este ensayo es un LINSEIS TGA 1000 (Alemania).



Fig. 31: LINSEIS TGA 1000

#### 3.3.4 Técnicas de caracterización de apariencia visual

##### 3.3.4.1 Colorimetría

El ensayo de colorimetría consiste en el estudio de las muestras para su posicionamiento en el espacio cromático CIELab ( $L^*a^*b$ ) donde  $L$  hace referencia a la

### 3. Experimental

---

luminancia (brillo de la muestra) presentando un rango de 0 a 100,  $a$  hace referencia a la variación entre verde ( $a < 0$ ) y rojo ( $a > 0$ ) y finalmente  $b$  indica variación entre azul ( $b < 0$ ) y amarillo ( $b > 0$ ) de forma que mediante estas tres coordenadas se puede obtener el color que se muestra en este espacio cromático.

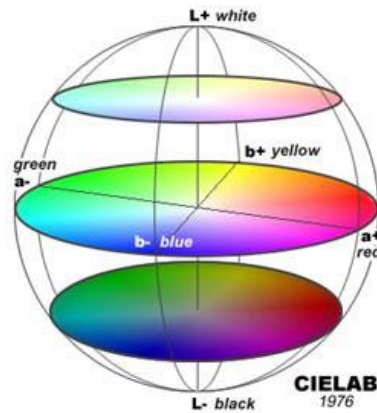


Fig. 32: Espacio cromático CIELAB

Este ensayo se ha realizado mediante un colorímetro A Konica CM-3600d Colorflex-DIFF2.



Fig. 33: Colorímetro A Konica CM-3600d Colorflex-DIFF2

La normativa empleada en este ensayo ha sido la UNE-EN ISO 11664-4:2011. Se han realizado 5 medidas para cada probeta y en el caso de probetas de gran transparencia se han apilado varias al realizar las mediciones.



## 3.3.5 Técnicas de caracterización de absorción de agua

### 3.3.5.1 Goniometría

El ensayo por goniometría se utiliza para averiguar el grado de hidrofiliidad de las muestras estudiadas mediante el parámetro de su ángulo de contacto. En este caso, el líquido utilizado en el ensayo ha sido agua destilada únicamente.

El ángulo de contacto es un parámetro muy interesante para estudiar el comportamiento frente a los líquidos del material a estudiar. Cuanto mayor sea este ángulo, más hidrofóbico será el material, mientras que cuanto menor sea, tendrá una mayor hidrofiliidad. Se considerarán hidrofóbicos ángulos  $> 90^\circ$  e hidrofílicos ángulos  $< 90^\circ$  (Fig. 33).

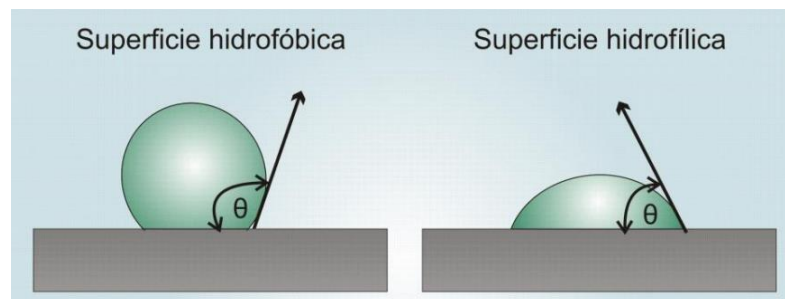


Fig. 34: Ángulo de contacto de superficie hidrofóbica vs hidrofílica

El equipo utilizado para realizar este ensayo ha sido un goniómetro EasyDrop Standard modelo FM140. La deposición de la gota de agua destilada se realizó mediante la jeringuilla amarrada verticalmente en la zona de deposición donde son captadas las imágenes.



Fig. 35: Goniómetro EasyDrop FM140

La normativa que se ha seguido para la realización de este ensayo ha sido la UNE-EN 828:2013.

#### 3.3.6 Técnicas para la medición de la fluidez

Finalmente, el último ensayo a realizar será el estudio de la fluidez de las muestras y para ello se obtendrá el MFI de las diferentes mezclas realizadas.

##### 3.3.6.1 Melt Flow Index (MFI)

El Melt Flow Index o MFI se trata de una prueba que permite determinar la velocidad a la que fluye/se extruye un material a través de una boquilla de dimensiones predefinidas y a una temperatura y presión constantes. El método consiste en la introducción del material en forma de granza a través de un cilindro precalentado. Posteriormente, un pistón con un peso definido se coloca y empuja la masa fundida extruyéndola a través de una boquilla sobre un recipiente.

En este caso se utilizará la presión ejercida por la célula de 2,14 kg para extruir las muestras hasta el recipiente donde se recogerán y se cronometrarán 10" desde el instante en el que empieza a salir material una vez colocada la célula de carga. La masa recogida de cada material en 10 segundos proporcionará información acerca de su fluidez y viscosidad.

El equipo utilizado se puede observar en la *Fig 36* y la temperatura utilizada ha sido de 190 °C mientras que la célula de carga utilizada ha sido de 2,14 kg y se puede observar en la *Fig. 35*.



*Fig. 36: Célula para MFI*



*Fig. 37: Máquina MFI*



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

# 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 4.1 Propiedades de solubilidad

Como estudio teórico previo a la parte experimental del presente trabajo, se realizarán unas predicciones sobre el comportamiento que tendrá el PLA al mezclarlo con acetato de terpinilo como plastificante, es decir, determinar si serán componentes solubles entre sí. Estas predicciones se realizarán utilizando el método de Hoftzyer-Van Krevelen para obtener el valor de los parámetros de solubilidad a partir de las contribuciones de los grupos funcionales [32].

### 4.1.1 Solubilidad del PLA y $\alpha$ -TA

A continuación, se estudiará la solubilidad de la matriz de PLA con el plastificante  $\alpha$ -TA. Las fórmulas del PLA y del Acetato se pueden observar en las Fig. 37 y Fig. 38 respectivamente, donde se pueden observar los grupos funcionales que forman estos componentes.

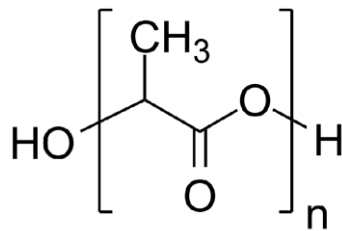


Fig. 38: Ácido poliláctico

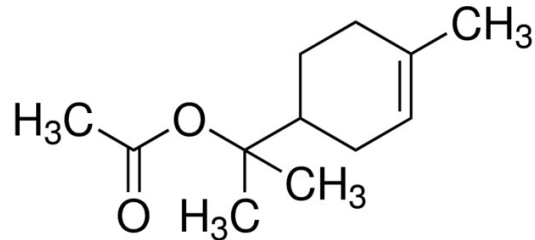


Fig. 39: Acetato de alfa terpinilo

Los parámetros de solubilidad de ambos componentes pueden predecirse a partir de las contribuciones de sus grupos funcionales utilizando las siguientes ecuaciones:

$$d_a = \frac{\Sigma F_{di}}{VM}$$

$$d_p = \frac{\sqrt{\Sigma F_{pi}^2}}{VM}$$

$$d_h = \sqrt{\frac{\Sigma E_{hi}}{VM}}$$

Donde  $F_{di}$  se mide en  $(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}\text{mol}^{-1}$ ,  $F_{pi}$  en  $(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}\text{mol}^{-1}$  y  $E_{hi}$  en  $\text{J}/\text{mol}$ . Cada grupo funcional ofrece una serie de valores para estos parámetros que influyen directamente en la solubilidad (Tablas 3 y 4), y el sumatorio de todos ellos, da como resultado los parámetros de solubilidad del componente a estudiar.

A continuación, se estudiarán los valores totales de  $F_{di}$ ,  $F_{pi}$  y  $E_{hi}$  para el PLA y en el Acetato de terpinilo a partir de la suma de los valores de sus grupos funcionales.

Para el caso del PLA:

$$PM (PLA) = 2(16) + 3(12) + 4(1) = 72 \text{ g/mol}$$

#### 4. Resultados y discusión

$$\rho (PLA) = 1,24 \text{ g/cm}^3$$

$$VM (PLA) = \frac{PM}{\rho} = \frac{72}{1,24} = 58,06 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Tabla 3: Parámetros de solubilidad de los grupos del PLA

Método Hoftzyer-Van Krevelen (PLA)				
GRUPO	Nº	$F_{di}$	$F_{pi}$	$E_{hi}$
-CH <sub>3</sub>	1	420	0	0
=CH-	1	80	0	0
-COO-	1	390	490	7000
Total		890	490	7000

$$\delta_d = \frac{\Sigma F_{di}}{VM} = \frac{890}{58,06} = 15,33 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\Sigma F_{pi}^2}}{VM} = \frac{\sqrt{490^2}}{58,06} = 8,44 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\Sigma E_{hi}}{VM}} = \sqrt{\frac{7000}{58,06}} = 10,98 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta_T = d_d^2 + d_p^2 + d_h^2 = 20,66 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta_V = (d_d^2 + d_p^2)^{\frac{1}{2}} = 17,5 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$$

Para el caso del Acetato de terpinilo:

$$PM (\alpha\text{-TA}) = 196,29 \text{ g/mol}$$

$$\rho (\alpha\text{-TA}) = 0,953 \text{ g/cm}^3$$

$$VM (\alpha\text{-TA}) = \frac{PM}{\rho} = \frac{196,29}{0,953} = 205,97 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Tabla 4: Parámetros solubilidad de los grupos del  $\alpha$ -TA

Método Hoftzyer-Van Krevelen ( $\alpha$ -TA)				
GRUPO	Nº	$F_{di}$	$F_{pi}$	$E_{hi}$
CH <sub>3</sub> -	4	420	0	0
>C<	1	-70	0	0
-COO-	1	390	490	7000

#### 4. Resultados y discusión

-CH <sub>2</sub> -	3	270	0	0
>CH-	1	80	0	0
=CH-	1	200	0	0
=C<	1	70	0	0
Total		3160	490	7000

$$\delta_d = \frac{\Sigma F_{ai}}{VM} = \frac{3160}{205,97} = 15,34 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\Sigma F_{pi^2}}}{VM} = \frac{\sqrt{490^2}}{205,97} = 2,38 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\Sigma E_{hi}}{VM}} = \sqrt{\frac{7000}{205,97}} = 5,83 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta_T = d_d^2 + d_p^2 + d_h^2 = 16,58 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta_v = (d_d^2 + d_p^2)^{\frac{1}{2}} = 15,52 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$$

A partir de los valores obtenidos, se puede obtener el diagrama  $\delta_v$ -  $\delta_h$  (Fig. 39) donde se puede observar que el acetato de terpinilo se encuentra dentro del rango de solubilidad del PLA, por lo que se puede concluir que, efectivamente, ambos componentes serán miscibles y solubles entre sí [32]

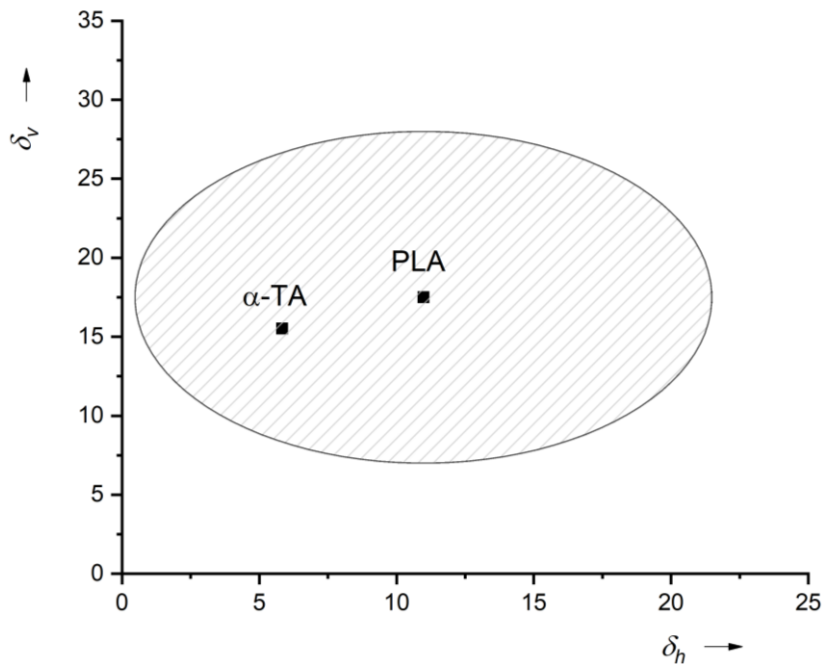


Fig. 40: Diagrama  $\delta_v$ -  $\delta_h$  de solubilidad del PLA en  $\alpha$ -TA

# 4.2 Propiedades mecánicas

En el siguiente apartado se mostrarán los resultados que se han obtenido experimentalmente de las muestras desarrolladas en los ensayos de tracción, dureza e impacto.

## 4.2.1 Ensayo de tracción

El primer ensayo realizado y el más representativo respecto al comportamiento mecánico de las muestras es el ensayo de tracción. En la *Fig. 40* se muestran las gráficas de tensión deformación de las diferentes probetas mientras que en la *Tabla 5* se muestran los parámetros más representativos del ensayo (módulo elástico, tensión máxima y elongación a rotura).

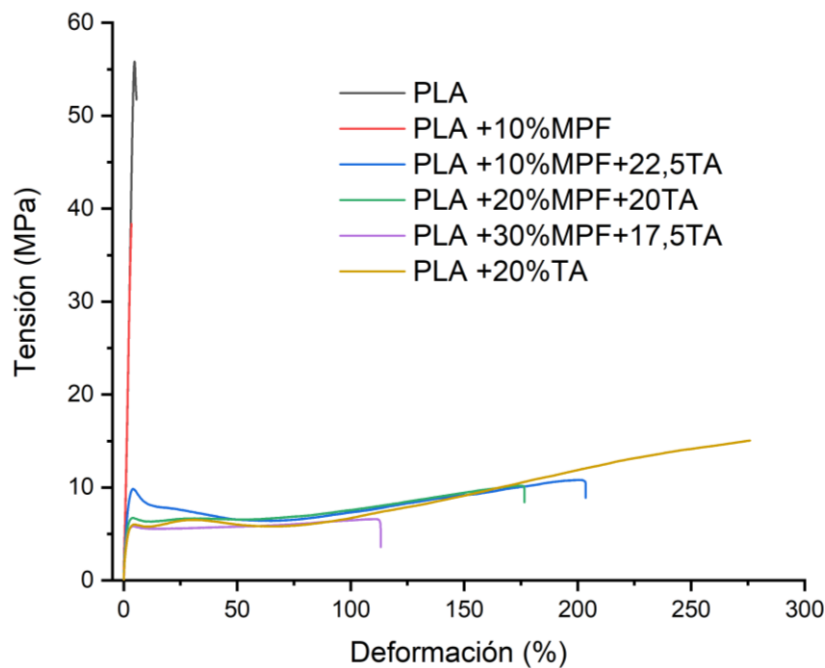


Fig. 41: Diagrama de tensión-deformación

Como se puede observar, el PLA sin ninguna carga presenta una gran rigidez, siendo su módulo elástico de 3,4GPa y una tensión máxima de 56,01 MPa. La elongación a rotura ha sido de un 5,63%, lo que denota un comportamiento más bien frágil, ya que se ha alcanzado su tensión de rotura sin apenas elongarse. Se puede observar que, debido a este comportamiento, el área bajo la curva sugiere una baja tenacidad como se podrá observar más adelante en el ensayo de impacto Charpy.

Con la adición del 10% de harina de mandarina, no parecen producirse cambios significativos en la rigidez del material (la pendiente es prácticamente la misma), aunque sí se ve afectada la tensión máxima, que experimenta una disminución del 33,3% y su elongación a rotura que baja un 42% aunque este último caso no es demasiado relevante, ya que sigue mostrando un comportamiento bastante frágil.

Mediante la adición del acetato de terpinilo en las probetas de MPF, y como era de esperar debido a que se trata de un plastificante, el módulo elástico disminuye a algo

## 4. Resultados y discusión

más de la mitad y la tensión a rotura baja hasta 11'13, 9'08 y 6,76 MPa respectivamente a medida que el porcentaje de carga de MPF se va incrementando. Por contraparte, se observa un gran incremento en la elongación del material siendo de 187'19, 156,62 y 104 %, estando por encima del 100% de elongación incluso con el porcentaje de carga de MPF más elevado (30%).

Finalmente, la probeta de PLA a la que únicamente se le añadió  $\alpha$ -TA, muestra la mayor elongación a rotura, llegando en algún ensayo por encima del 300% de elongación antes de producirse la rotura. Por otro lado, la rigidez en este caso se mantiene similar a las probetas con carga de MPF y la tensión a rotura aumenta ligeramente, aunque solo en 4'79 MPa en el caso de la probeta con 10% de MPF, por lo que no es un aumento muy significativo.

Tabla 5: Parámetros obtenidos del ensayo de tracción

Muestras	E (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
PLA	3408,60 $\pm$ 359,78	56,01 $\pm$ 1,25	5,63 $\pm$ 0,40
PLA/10 MPF	3419,77 $\pm$ 360,42	37,36 $\pm$ 3,15	3,27 $\pm$ 0,39
PLA/10 MPF/22,5 $\alpha$ -TA	1804,33 $\pm$ 224,62	11,13 $\pm$ 1,27	187,19 $\pm$ 12,28
PLA/20 MPF/20 $\alpha$ -TA	2158,80	9,08 $\pm$ 0,34	156,62 $\pm$ 10,69
PLA/30 MPF/17,5 $\alpha$ -TA	1976,30 $\pm$ 429,20	6,76 $\pm$ 0,33	104,00 $\pm$ 15,39
PLA/20 $\alpha$ -TA	1981,45 $\pm$ 120,35	15,92 $\pm$ 0,7	279,75 $\pm$ 29,79

### 4.2.2 Ensayo de impacto

En la siguiente gráfica (Fig. 41) se muestran los resultados que se han obtenido de las diferentes formulaciones al realizar el ensayo de impacto Charpy, mientras que en la Tabla 6 se recogen los parámetros de la resiliencia obtenidos.

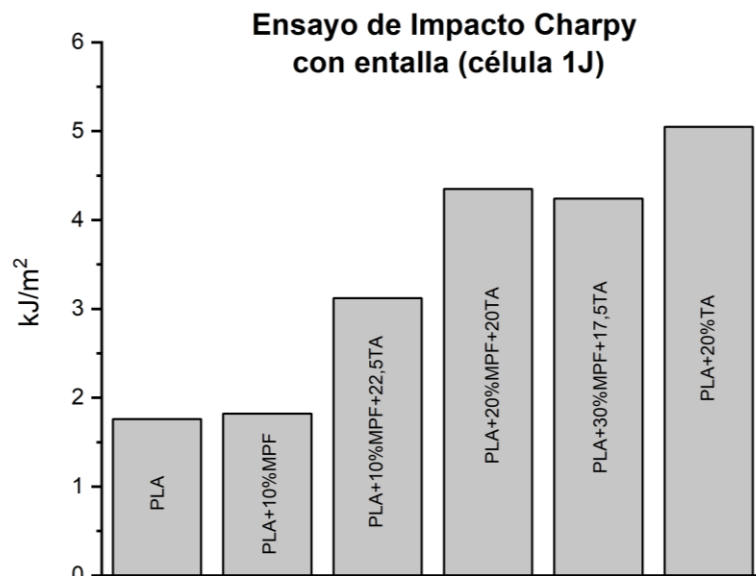


Fig. 42: Valores del ensayo de impacto Charpy



## 4. Resultados y discusión

---

Como se ha comentado en el ensayo anterior, debido a la elevada rigidez y fragilidad del PLA (baja área bajo la curva), se obtiene un valor de  $1,76 \text{kJ/m}^2$  para la probeta de PLA puro. Esto se traduce como que se trata de un material con baja resiliencia y tenacidad, es decir, que absorbe poca energía antes de producirse su rotura .

Mediante la adición de MPF se siguen observando unos valores similares a los del PLA puro, aunque si se intuye un ligero aumento de  $1,76$  a  $1,82 \text{kJ/m}^2$  no demasiado significativo.

A causa de la adición de plastificante, aumentando el comportamiento dúctil del material y consecuentemente consiguiendo una mayor área bajo la curva de tensión-deformación, para las probetas con MPF y  $\alpha$ -TA vemos un aumento bastante significativo en la absorción de energía, siendo más del doble en el caso de la probeta con 20% de MPF. Parece existir una ligera tendencia de mejora del comportamiento a impacto mediante una mayor adición de MPF.

Por último, el PLA puro con  $\alpha$ -TA es la formulación con mejor comportamiento a impacto, un 14% mayor que la mejor de las formulaciones con MPF, sin embargo, se ha de puntualizar que para contenidos elevados de MPF el comportamiento a impacto ha sido considerablemente elevado suponiendo que grandes porcentajes de carga iban a suponer una disminución de las propiedades mecánicas del PLA.

Tabla 6: Resultados Impacto Charpy

Muestras	Resiliencia ( $\text{kJ/m}^2$ )
PLA	$1,76 \pm 0,12$
PLA/10 MPF	$1,82 \pm 0,42$
PLA/10 MPF/22,5 $\alpha$ -TA	$3,12 \pm 0,26$
PLA/20 MPF/20 $\alpha$ -TA	$4,35 \pm 0,75$
PLA/30 MPF/17,5 $\alpha$ -TA	$4,24 \pm 0,85$
PLA/20 $\alpha$ -TA	$5,05 \pm 1,72$

### 4.2.3 Ensayo de dureza

Para finalizar los ensayos mecánicos, se ha realizado el ensayo de dureza en escala Shore D según norma para materiales poliméricos. En la Fig. 42 se muestran los resultados obtenidos de las diferentes muestras y en la Tabla 7 se recogen las medias de los resultados del ensayo.

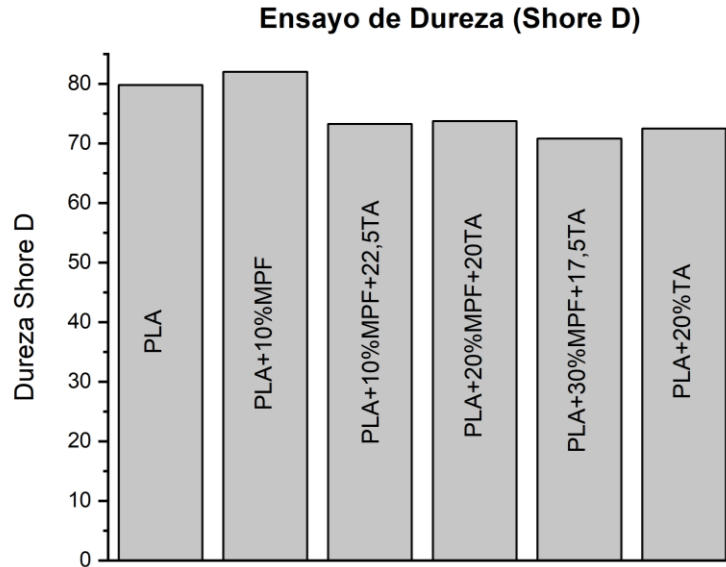


Fig. 43: Ensayo de dureza Shore D

Como se puede observar, la dureza de los materiales está estrechamente relacionada con su rigidez [31], de esta manera se pueden apreciar que en el caso del PLA y el PLA con partículas de MPF presentan una rigidez superior al resto de formulaciones (79,8 y 82 respectivamente), lo que se refleja en una mayor dureza para estas dos muestras. Esto podría significar que las inclusiones de cáscara de mandarina que se introducen en la matriz de PLA actúan como defectos que impiden el paso de dislocaciones, provocando este aumento en la dureza.

Los resultados en este caso han mostrado cambios muy poco significativos. Es reseñable un ligero aumento en la dureza en el caso del PLA con un 10% de carga de MPF y sin plastificante respecto al resto de muestras. En el caso de las probetas con plastificante, los valores de dureza descienden ligeramente como se puede observar en la *Tabla 7*.

Tabla 7: Resultados dureza Shore D

Muestra	Dureza Shore D
PLA	79,8 ± 2,2
PLA/10 MPF	82,0 ± 0,8
PLA/10 MPF/22,5 α-TA	71,6 ± 2,6
PLA/20 MPF/20 α-TA	74,6 ± 1,7
PLA/30 MPF/17,5 α-TA	70,8 ± 0,9
PLA/20 α-TA	71,4 ± 2,3

### 4.3 Propiedades morfológicas

En este apartado se muestran los resultados que se han obtenido al realizar la caracterización morfológica de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM).

#### 4.3.1 FESEM

##### 4.3.1.1 Caracterización de la harina de mandarina (MPF)

Antes de realizar el estudio de morfología de las formulaciones desarrolladas, se ha realizado un análisis de las partículas de harina de mandarina, con el fin de observar su geometría, morfología y su estado superficial. Para ello se han realizado algunas imágenes FESEM de las partículas de la harina de mandarina (Fig. 43) junto con un histograma (Fig. 44) donde se puede apreciar la longitud/diámetro de estas.

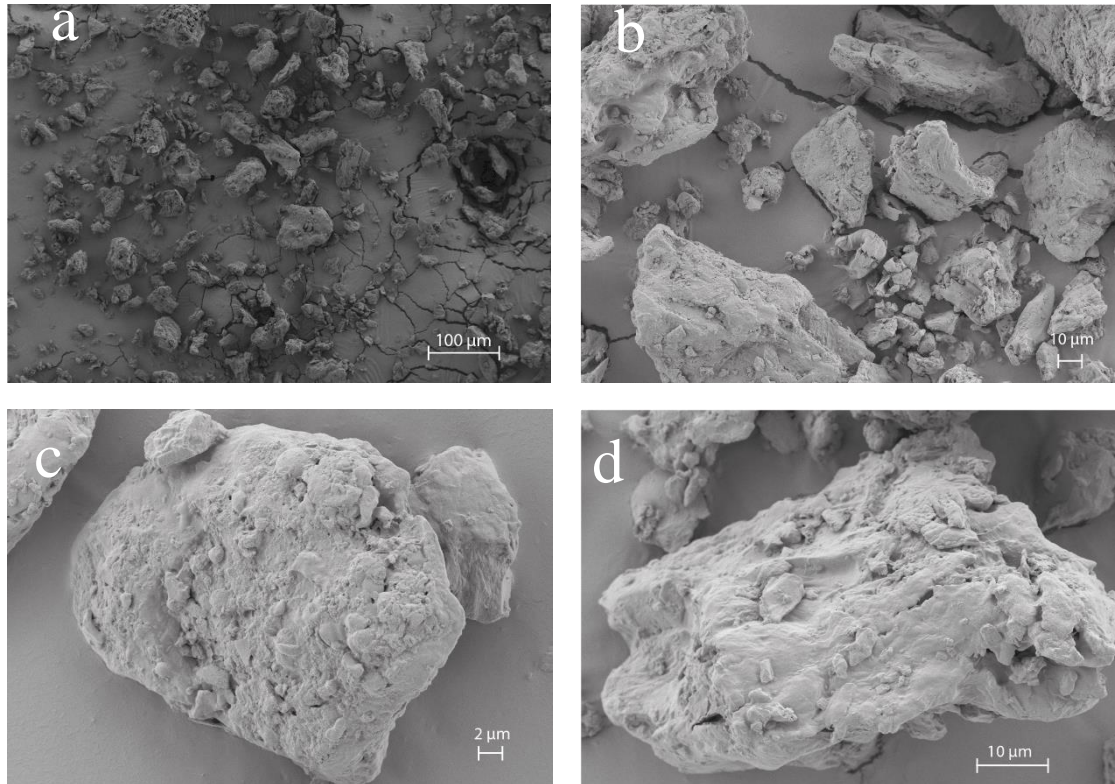
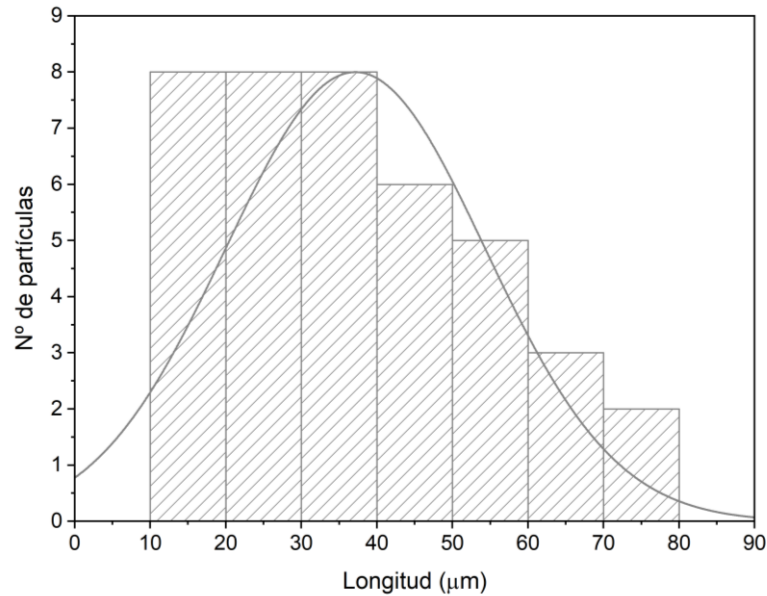


Fig. 44: Imágenes FESEM de las partículas de MPF: a) 150 aumentos; b) 500 aumentos; c) 2500 aumentos; d) 1500 aumentos

El entrelazamiento o interacción entre la matriz y la carga de un compuesto polimérico es lo que determina en mayor parte las propiedades que resultarán de su combinación. De esta manera, la forma en la que se insertan las partículas de mandarina en la matriz de PLA será lo que va a determinar en gran parte el comportamiento del material [31], y para ello es interesante estudiar la geometría de las cargas que se van a utilizar.

## 4. Resultados y discusión

En este caso se puede observar que las partículas de mandarina presentan una geometría irregular y una superficie muy rugosa y con una porosidad bastante elevada como se puede apreciar en las *Fig. 43 c y d*. En cuanto al tamaño de las partículas se puede observar en el histograma de la *Fig. 44* que la gran mayoría se encuentran en el orden de unas decenas de micras, no llegando en prácticamente ningún caso de la muestra observada a las 100 micras de longitud.



*Fig. 45: Histograma de tamaños de las partículas de mandarina*

La porosidad de estas partículas ya se ha observado en otros residuos lignocelulósicos estudiados en otros trabajos [11] y se ha visto que estos poros pueden servir como pequeños puntos de anclaje para la matriz polimérica, por lo que podría tener un comportamiento interesante.

En cuanto al tamaño de las partículas, es interesante que no se trate de tamaños superiores a 150 micras, debido a que esto podría resultar un deterioro en las propiedades mecánicas del compuesto, debido a que se produciría una disminución en la cohesión del material.

### **4.3.1.2 Caracterización mezclas PLA/MPF/ $\alpha$ -TA**

A continuación, se procederá a analizar la morfología de las formulaciones resultantes de PLA/MPF/ $\alpha$ -TA, más concretamente en la superficie de rotura de las probetas de impacto Charpy.

Debajo se muestra en la *Fig. 45* una serie de imágenes FESEM de las muestras a 100 aumentos de las diferentes mezclas realizadas:



## 4. Resultados y discusión

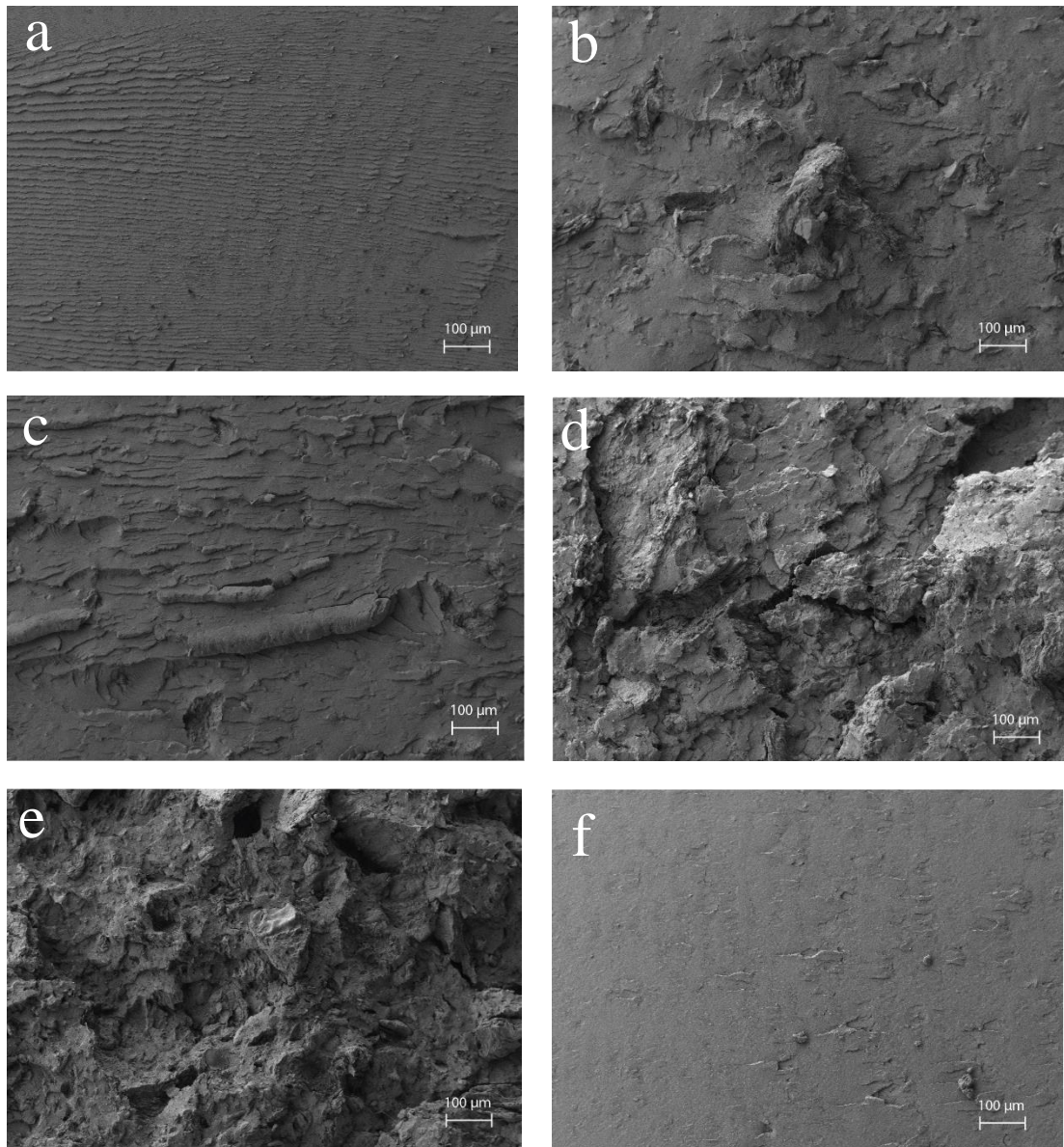


Fig. 46: Imágenes FESEM  $\times 100$  aumentos a) PLA; b) PLA+10MPF; c) PLA+10MPF+22,5TA; d) PLA+20MPF+20TA; e) PLA+30MPF+17,5TA; f) PLA+20TA

Como se puede observar en las mezclas *b*, *c*, *d* y *e*, la inclusión de partículas de MPF provoca cambios significativos visualmente en la superficie de rotura, donde se pueden encontrar superficies irregulares y de gran rugosidad, lo cual era esperable debido al comportamiento dúctil [31] que han mostrado las probetas en el ensayo de tracción. Se puede apreciar una cierta homogeneidad en la mezcla si observamos las imágenes *b* y *c*, ya que no se muestran bordes muy pronunciados y en general se puede observar una aparente buena interacción entre la carga y la matriz. Este hecho se podía intuir al observar los resultados del ensayo de dureza, donde se aprecia un aumento en dureza de la probeta con inclusiones de MPF, que actúan como elementos que dificultan la propagación de dislocaciones a través del material. Sin embargo, en las imágenes *d* y *e* donde la carga de MPF es mayor, sí se puede apreciar una cierta pérdida en la cohesión con la matriz y son visibles algunas grietas a causa de ello. En las probetas ensayadas no

#### 4. Resultados y discusión

se aprecian huecos donde se hayan desprendido partículas de MPF, esto es posible que sea debido a que la porosidad y la irregularidad de la geometría de las partículas provocan una buena adhesión con el PLA y se evitan ese tipo de desprendimientos en el momento de la rotura, esto explicaría la mayor resiliencia que se mostraba en el ensayo de impacto para las muestras que contenían un 20 y 30% de MPF.

En cuanto a la muestra que únicamente lleva PLA y acetato de terpinilo a pesar de mostrar la mayor resiliencia su superficie de rotura ha resultado ser lisa y de baja rugosidad, como la que se podría encontrar en un material frágil [31], la adición de  $\alpha$ -TA ha aumentado en gran medida la absorción de energía en el ensayo de impacto.

A continuación, se pueden observar las imágenes de las mezclas a 1000 aumentos (ver Fig. 46), donde se pueden apreciar algunos detalles interesantes:

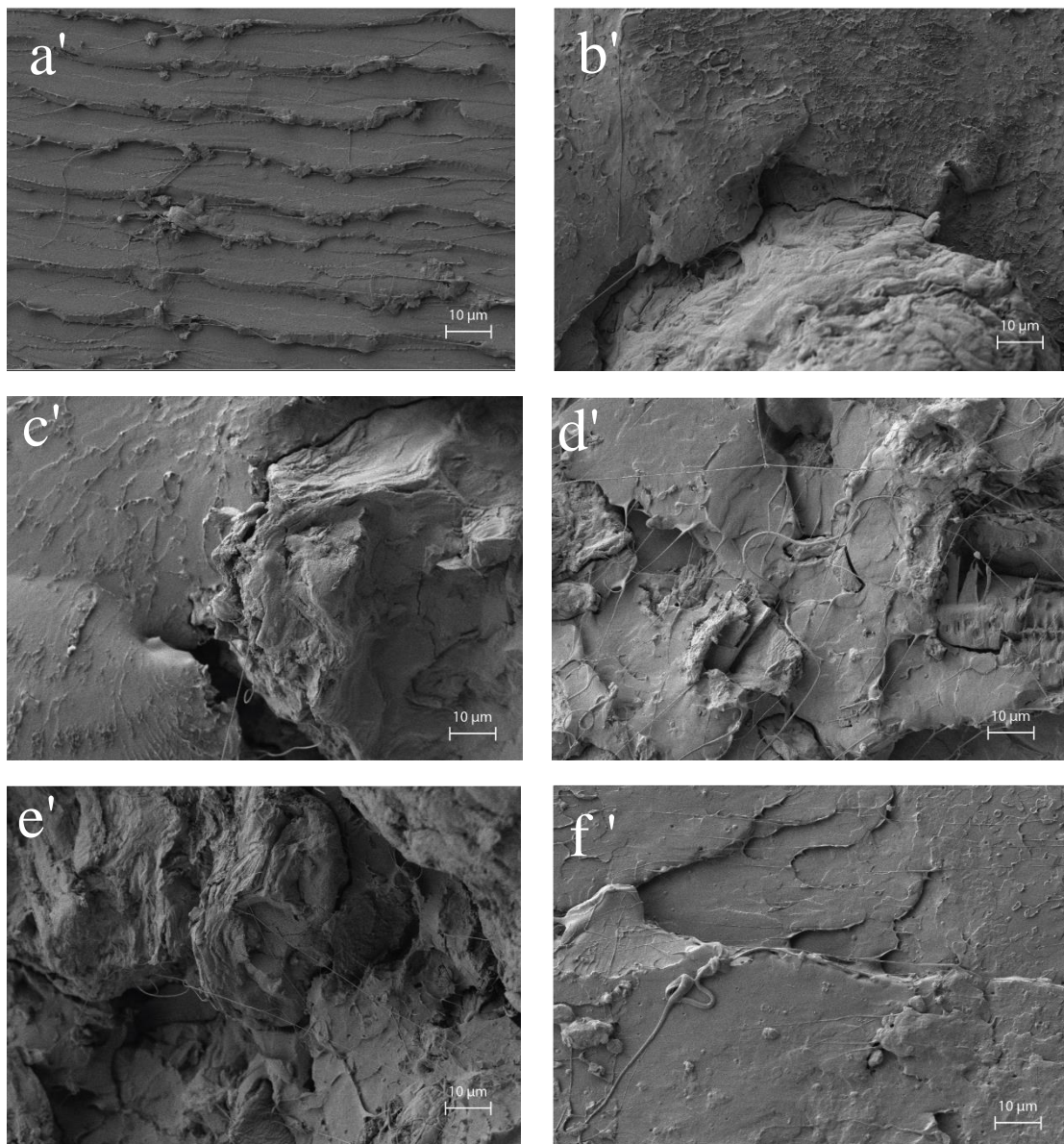


Fig. 47: Imágenes FESEM  $\times 1000$  aumentos a') PLA; b') PLA+10MPF; c') PLA+10MPF+22,5TA; d') PLA+20MPF+20TA; e') PLA+30MPF+17,5TA; f') PLA+20TA

En primer lugar, se puede observar con mayor detalle la interacción entre las partículas de MPF con la matriz polimérica. En este caso ya se puede apreciar un cierto límite en los bordes de la interfase carga-matriz, que es apreciable en las imágenes *b'*, *c'*, *d'* y *f'*.

El PLA presenta una superficie de rotura escalonada, provocada por la propagación de la entalla a través del material en el momento de su rotura. En este caso las superficies lisas denotan una cierta fragilidad en este material como se ha visto en otros estudios.

La acción del  $\alpha$ -TA es apreciable en forma de largos filamentos que se pueden encontrar en las imágenes *c'-f'* y que actúan aumentando la cohesión de la estructura. La acción de este plastificante es observable tanto en los ensayos de tracción, donde las muestras con  $\alpha$ -TA muestran un comportamiento extremadamente dúctil como en los ensayos de impacto, donde las muestras que lo incorporaron presentaron un aumento en la absorción de energía en el momento de la rotura. Si observamos de nuevo la estructura del PLA con la adición del plastificante podemos apreciar mejor estos filamentos, que señalan el incremento en las propiedades dúctiles y resilientes del PLA puro.

## 4.4 Propiedades térmicas

En el siguiente apartado se detallarán los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización térmica de las muestras que en este caso se han utilizado calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA).

### 4.4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El ensayo DSC muestra información muy relevante al medir los cambios en la entalpía que los materiales experimentan durante los cambios que se producen en su estructura al aumentar la movilidad de sus cadenas poliméricas por efecto de la temperatura.

Con el fin de eliminar cualquier memoria térmica [31] del material a causa de su procesado, se ha realizado un ciclo previo de calentamiento y enfriamiento. De esta manera se evitan resultados erróneos en el segundo ciclo de calentamiento, que es del que se obtendrán los resultados.

Los termogramas de este segundo ciclo, cuando ya se ha realizado el ciclo previo, han sido recogidos en la *Fig. 47* y el rango de temperatura que se ha utilizado van de 0 a 250 °C. Asimismo, se han recogido los parámetros térmicos relativos a la temperatura de fusión, entalpía de fusión, temperatura de cristalización en frío, entalpía de cristalización en frío, temperatura de transición vítrea y porcentaje de cristalinidad de cada muestra que se pueden observar en la *Tabla 8*.



#### 4. Resultados y discusión

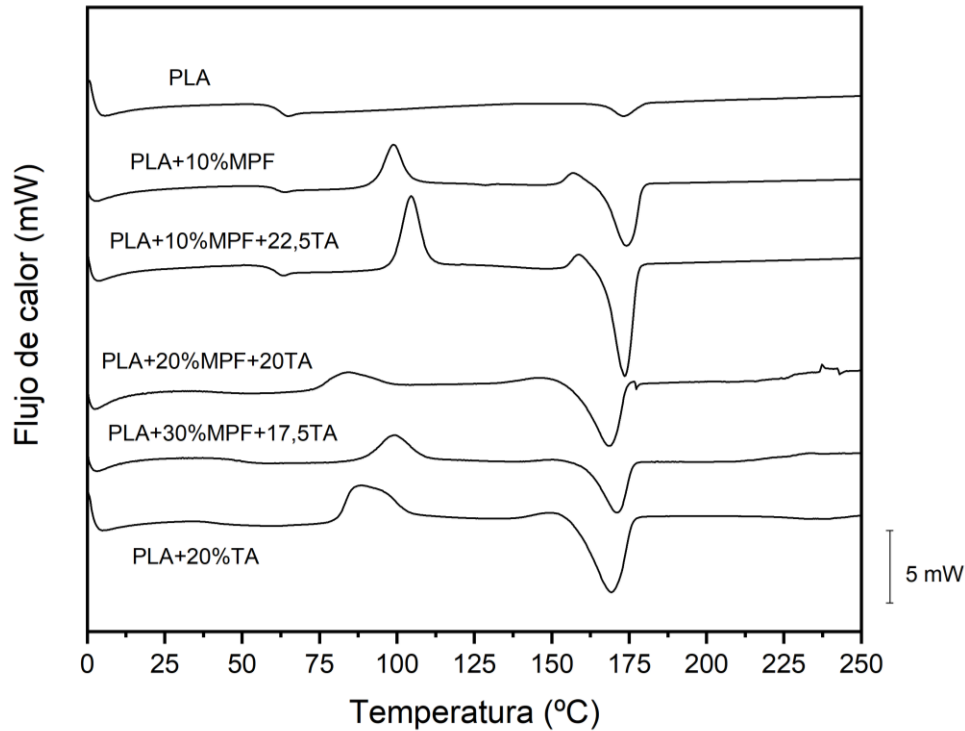


Fig. 48: Diagramas DSC de las muestras

Como se puede observar en la gráfica, todas las muestras menos el PLA puro presentan un pico exotérmico, que en este caso es indicativo de una recristalización, ya que se trata de un proceso que libera energía al producirse y un pico endotérmico característico del proceso de fusión del material que necesita un aporte de energía para producirse. En este caso las temperaturas de fusión de las formulaciones no varían en exceso, estando todas comprendidas alrededor de los 168-173 °C, aunque por otro lado sí se observa cierta variación en las temperaturas de transición vítrea.

La recristalización se produce en este caso en las formulaciones que contienen carga de MPF y/o acetato de terpinilo. En este caso se puede observar un efecto “nucleante” que presentan estos elementos y que se han visto en otros estudios con residuos lignocelulósicos [11, 33]. A continuación, se muestra la fórmula utilizada para el cálculo de la cristalinidad, donde se tienen en cuenta las entalpías de fusión y de cristalización en frío (o solo la de fusión en el caso del PLA, ya que no cristaliza); las temperaturas de fusión y cristalización, la fracción másica de la probeta estudiada y la entalpía de fusión del PLA si se tratase de un polímero 100% cristalino:

$$X_c(\%) = \frac{|\Delta H_m| - |\Delta H_{cc}|}{|\omega \cdot \Delta H_{100\%}|} * 100$$

En la *Tabla 8* se pueden observar los resultados obtenidos a partir de las gráficas del DSC durante el segundo ciclo de calentamiento:

Tabla 8: Parámetros obtenidos del DSC

Muestras	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
PLA	-	-	173,24	4,83	5,15
PLA/10 MPF	99,08	27,1	173,94	50,21	27,40



## 4. Resultados y discusión

---

PLA/10 MPF/22,5 $\alpha$ -TA	104,8	24,24	173,26	40,46	19,23
PLA/20 MPF/20 $\alpha$ -TA	83,67	10,72	168,27	31,27	27,41
PLA/30 MPF/17,5 $\alpha$ -TA	99,51	21,29	170,94	27,86	10,02
PLA/20 $\alpha$ -TA	88,53	25,63	168,87	38,46	17,12

La mayor temperatura de fusión es observable en el caso del PLA con una carga del 10% de MPF y presenta un valor de 173,94°C, bastante próximos a los 173,24°C observables en el PLA puro, por lo que aparentemente, las partículas de MPF no han variado de forma significativa la  $T_m$  de la matriz. Sin embargo, la entalpía de fusión en el caso de las muestras más cristalinas, como es el caso del PLA con 10% de MPF (50,21 J/g), es mucho mayor que en la de las muestras más amorfas como el PLA puro (4,83 J/g), debido a que el mayor grado de ordenación de las cadenas poliméricas implica que se necesite un mayor aporte energético para realizar el cambio de fase.

Se aprecia una cierta disminución en esta temperatura en el caso del PLA con plastificante, que llega a ser de hasta casi 5°C menos respecto a la observada en el PLA puro. Es posible que el plastificante al permitir una mayor movilidad en las cadenas poliméricas provoque que su punto de fusión disminuya, debido a que las cadenas necesitan de menos energía para que se produzca este cambio de fase.

En cuanto a la cristalinidad, se puede observar que en el caso del PLA puro es de únicamente un 5,15%, lo que se podría deducir al observar los resultados del ensayo de colorimetría e incluso a simple vista se trata de un polímero con un elevado grado de transparencia, lo que indica que predomina una estructura amorfa con muy bajo porcentaje de cristalinidad.

En el caso de las muestras que presentan cargas de MPF ya se puede apreciar en las probetas un elevado grado de opacidad, por lo que no es de extrañar que se hayan obtenido valores superiores de cristalinidad en el material del 27,1% en el mayor caso. Esto se podría deber al efecto nucleante que se comentó anteriormente que presentan las partículas de cáscara de mandarina y el plastificante, que ha provocado que en aquellas zonas donde se encuentran estos elementos se produzca un mayor ordenamiento de las cadenas poliméricas a su alrededor. En el caso de la muestra con 30% de MPF, es posible que el resultado de una menor cristalización que el resto de probetas con menores porcentajes de carga sea debido a una saturación, es decir, la matriz presenta más carga de la que puede admitir para que se produzca un mayor ordenamiento en sus cadenas.

Finalmente, en el caso del PLA con acetato de terpinilo se produce un aumento en la opacidad de las probetas como se puede observar en el ensayo de colorimetría, en este caso el porcentaje de cristalinidad está en el 10,02%, con un incremento de casi un 5% respecto al PLA sin cargas. Mediante el uso del plastificante se observa también un fenómeno de nucleación, aunque este se produce en menor medida que el que se puede observar en las formulaciones que contienen partículas de MPF.

### 4.4.2 Termogravimetría (TGA)

El ensayo de termogravimetría se utiliza para obtener información acerca de los procesos que experimentan los polímeros en su degradación a causa de la temperatura y así determinar la estabilidad térmica que poseen. De esta manera se estudia la pérdida de masa que experimentan las probetas al aumentar su temperatura en un rango bastante más elevado que el que se utilizaría en la técnica anterior.

La Fig. 48 muestra como varía la masa de las probetas a medida que aumenta la temperatura desde los 25°C hasta los 700°C. Con el fin de obtener la temperatura de degradación de las muestras estudiadas, se ha realizado la primera derivada de las curvas del TGA (ver Fig. 49), donde se indica la velocidad en mg/s a la que se degradan las muestras. Los principales parámetros más importantes obtenidos en el ensayo se han recogido en la Tabla 9, donde se muestra la temperatura a la que el material ha perdido el 5% de su masa  $T_{5\%}$  la temperatura de degradación  $T_{deg}$  y finalmente la masa residual en porcentaje que ha quedado al finalizar el ensayo.

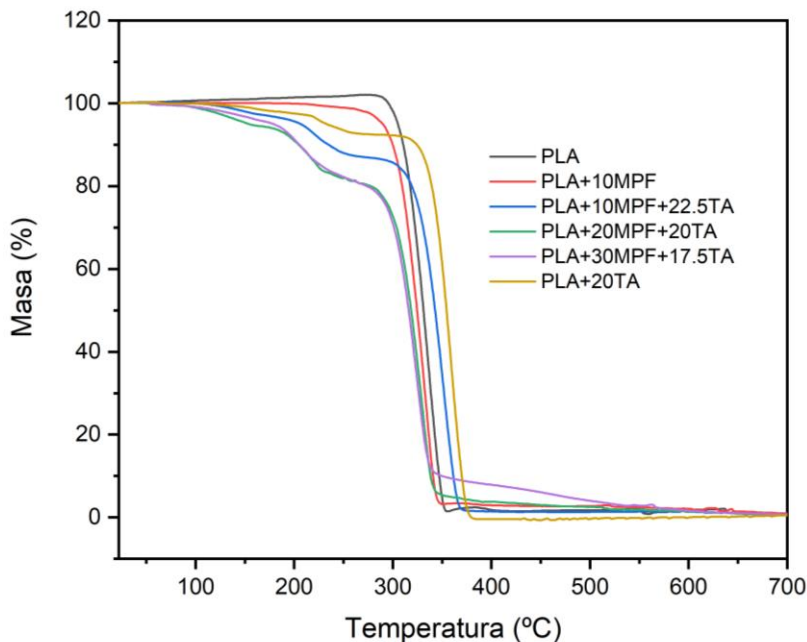


Fig. 49: Gráfica TGA de variación de la masa con la temperatura

## 4. Resultados y discusión

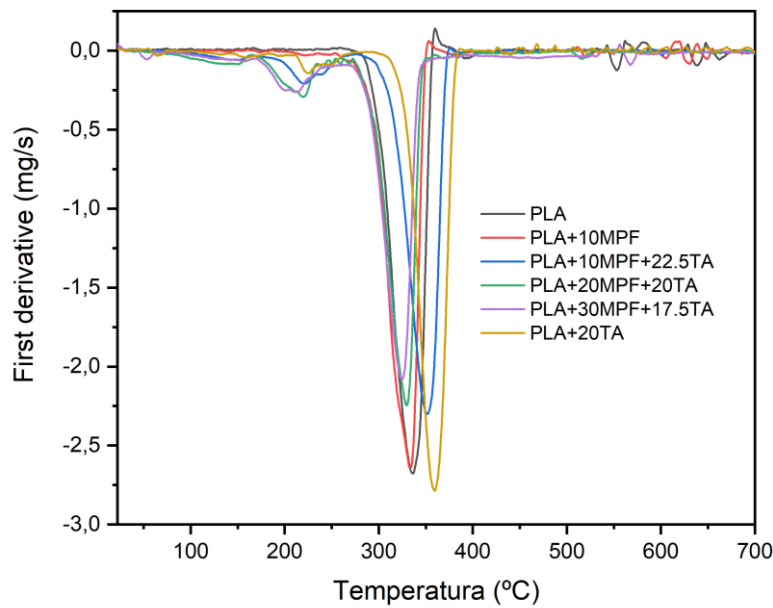


Fig. 50: Primera derivada de la curva del TGA

Tabla 9: Parámetros obtenidos del ensayo de TGA

Muestra	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>deg</sub> (°C)	Masa residual (%)
PLA	305,0	337,5	0,53
PLA/10 MPF	290,0	330,5	0,89
PLA/10 MPF/22,5 $\alpha$ -TA	206,5	352,0	0,69
PLA/20 MPF/20 $\alpha$ -TA	153,5	331,0	0,51
PLA/30 MPF/17,5 $\alpha$ -TA	179,0	327,5	0,66
PLA/20 $\alpha$ -TA	232,5	362,0	0,49

Como se puede observar, el PLA puro es el que pierde el 5% de su masa a mayor temperatura que el resto, produciéndose esta pérdida a los 305°C. En el caso de las formulaciones que contienen MPF a medida que va aumentando la concentración de partículas de mandarina se observa una disminución progresiva de la T<sub>5%</sub>. Esto podría ser debido a la naturaleza lignocelulósica de las partículas de MPF, las cuales contienen hemicelulosa, celulosa y lignina. La hemicelulosa se degrada entre 200 y 300°C, por lo que esto explicaría la pérdida de masa a menor temperatura de las probetas que contienen MPF. Posteriormente, se degradaría la celulosa entre 300 y 350°C y finalmente, la lignina sería la que más tarda en degradarse en un rango de temperaturas de entre 400 y 500°C. Esto también ocurría en otro artículo sobre PLA con cargas de residuo de naranja [34] y con residuos de cáscara de almendra [35, 36]. La probeta que solo contiene plastificante pierde el 5% a una temperatura más baja que el PLA puro, esto es debido al efecto plastificante, que al aumentar la movilidad de las cadenas poliméricas provoca que este necesite una menor energía para cambiar de fase y perder masa, como también se ha podido observar en el DSC.

Si por otro lado se observa la temperatura de degradación de las formulaciones, se pueden ver algunas ligeras variaciones en las temperaturas de degradación de las

muestras que contienen MPF, pero por lo general estas tienden a degradarse a una temperatura similar al PLA, debido a que este es la matriz de las composiciones y el elemento que se encuentra en mayor proporción, la temperatura de degradación se mantendrá más o menos constante. Un caso destacable, es el del PLA con plastificante, donde se observa un incremento de 24,5°C en la temperatura de degradación y por ello, una mejora en la estabilidad térmica.

Si se observa la gráfica TGA, se puede apreciar que en las formulaciones con mayor porcentaje de MPF existe una pérdida de masa más progresiva a partir de los 350°C, esto podría estar producido por la degradación de la lignina, que, al producirse a mayor temperatura, provoca este decrecimiento progresivo en la línea de las gráficas que contienen estas cargas. En el caso de las probetas con 30% se puede ver que queda un mayor % de masa a los 350°C debido a que todavía queda lignina por degradar; la siguiente probeta con mayor porcentaje de masa a los 350°C es la del 20% de MPF y por último la del 10%, debido a que al contener menos MPF también contienen menos lignina y queda menos masa por degradar.

En cuanto a la masa residual que ha quedado tras la degradación, se pueden observar en todos los casos porcentajes muy bajos de masa (todos por debajo del 1%), donde ha quedado un mayor residuo ha sido en las probetas con un 10% de MPF. En el caso del PLA con plastificante se puede observar que el residuo que queda después de la degradación es menor incluso que el del PLA puro, por lo que se podría concluir que el acetato de terpinilo no deja residuo después de su degradación.

En general, se ha visto un incremento en la estabilidad térmica de las muestras con plastificante y un mantenimiento o ligero descenso de las cargas que presentaban cáscara de mandarina.

## 4.5 Propiedades colorimétricas

En este apartado se procede a estudiar las propiedades referentes al espectro colorimétrico en *CIELAB*, donde se observarán los diferentes cambios en el color de las muestras. En este caso, se trata de plásticos que imitan la madera o *WPC*, por lo que este es un aspecto relevante en el presente trabajo.

Las muestras utilizadas para este estudio han sido probetas de tracción que se pueden observar en la *Fig. 50* y en la *Tabla 10* se han recogido las coordenadas de color de las diferentes mezclas.

### 4.5.1 Colorimetría

La luminancia, el color o la transparencia que presenta un polímero se estudian con el fin de cuantificar el aspecto visual que presenta, ya que se trata de un aspecto importante a considerar para el desarrollo de productos con un cierto valor estético. En este caso, la implementación de los *WPC* que imitan la madera, podría tener aplicaciones muy interesantes al presentar las propiedades de un polímero aunque visualmente no lo parezca.

## 4. Resultados y discusión



Fig. 51: Aspecto visual de las muestras a) PLA; b)PLA+20  $\alpha$ -TA; c)PLA+20%MPF; d)PLA+10%MPF+22,5phr  $\alpha$ -TA; e) PLA+20%MPF+20 phr  $\alpha$ -T; f) PLA+30%MPF+17,5phr  $\alpha$ -TA

Como se puede observar, todas las muestras que presentan carga de MPF han perdido completamente la transparencia de la probeta de PLA puro. La estructura cristalina generada al añadir la carga de MPF impide el paso de la luz a su través resultando en probetas opacas.

Esto era esperable como se ha podido observar anteriormente en el ensayo DSC, donde se ha obtenido una cristalinidad por encima del 5,15 % que se observaba en el PLA puro, lo que cabría esperar que las muestras de ese ensayo fuesen opacas debido al mayor grado de cristalinidad.

A continuación, en la siguiente tabla se recogen los parámetros de luminancia y variaciones en las coordenadas  $L^*a^*b^*$  del color de las muestras.

Tabla 10: Coordenadas de color  $L^*a^*b^*$

Muestra	$L^*$	$a^*$	$b^*$
PLA	$46,16 \pm 0,87$	$0,08 \pm 0,04$	$4,16 \pm 0,15$
PLA/10 MPF	$25,05 \pm 0,21$	$1,55 \pm 0,12$	$1,78 \pm 0,05$
PLA/10 MPF/22,5 $\alpha$ -TA	$22,25 \pm 0,19$	$0,74 \pm 0,35$	$0,72 \pm 0,18$
PLA/20 MPF/20 $\alpha$ -TA	$23,57 \pm 0,24$	$1,14 \pm 0,14$	$1,13 \pm 0,10$
PLA/30 MPF/17,5 $\alpha$ -TA	$23,61 \pm 0,13$	$1,15 \pm 0,14$	$1,29 \pm 0,37$
PLA/20 $\alpha$ -TA	$44,22 \pm 0,01$	$-0,41 \pm 0,06$	$1,59 \pm 0,07$

La luminancia que va representada por  $L^*$  se trata del acercamiento al color blanco que presenta el material. En este caso, podemos ver que tanto el PLA como el PLA con  $\alpha$ -TA presentan un valor mayor que el resto de mezclas (46,16 y 44,22 en orden), esto es debido a que presentan una mayor luminosidad que el resto de probetas de colores oscuros. En este caso, las probetas de PLA presentaban un color transparente, mientras que las de PLA con plastificante son más translúcidas. Las probetas a las que

se les ha añadido MPF en diferentes proporciones presentan valores bastante similares en todos los casos, si bien la que contiene un 10% presenta una luminancia de 22,25 no es mucho menor que las que llevan 20 o 30% en su concentración ya que este valor asciende a 23,57 y 23,61 respectivamente. Estos menores valores vienen dados por la presencia de las partículas de MPF, que a causa de la transformación en harina de mandarina y el calentamiento producido por los procesos de extrusión e inyección, han dado lugar a tonos en estas partículas de color marrón oscuro, algo que también pasaba en otros estudios con WPC's [11].

Para la coordenada  $a^*$  donde los tonos verdes presentan valores negativos y los rojos valores positivos, se puede observar que las probetas que contienen partículas de MPF presentan unos tonos más cercanos al rojo, mientras que las formulaciones que no lo las contienen al tratarse de colores más transparentes se mantienen próximos al valor 0 incluso tirando hacia tonos verdes en el caso del PLA con acetato.

Por último, para la coordenada  $b^*$  donde los tonos azules presentan valores negativos y los amarillos valores positivos, podemos apreciar el mayor acercamiento a tonos amarillos de las muestras en general, siendo la coordenada del PLA con el mayor valor (4,16).

## 4.6 Propiedades de comportamiento frente al agua

### 4.6.1 Goniometría

Este ensayo consiste en estudiar la zona de contacto de una gota de un disolvente, en este caso agua destilada, para observar y medir el ángulo que forma con la superficie del material a estudiar. Este parámetro da información relativa a la energía superficial del material con respecto al disolvente.

Por lo general se considerarán aquellas muestras por encima de los 90° en el valor de este ángulo como hidrófobas, mientras que las que se encuentren por debajo se considerarán hidrófilas.

A continuación, se pueden observar los ángulos de contacto de las diferentes muestras para un tiempo igual a 5 segundos (ver *Fig. 51* y *Tabla 11*):

## 4. Resultados y discusión

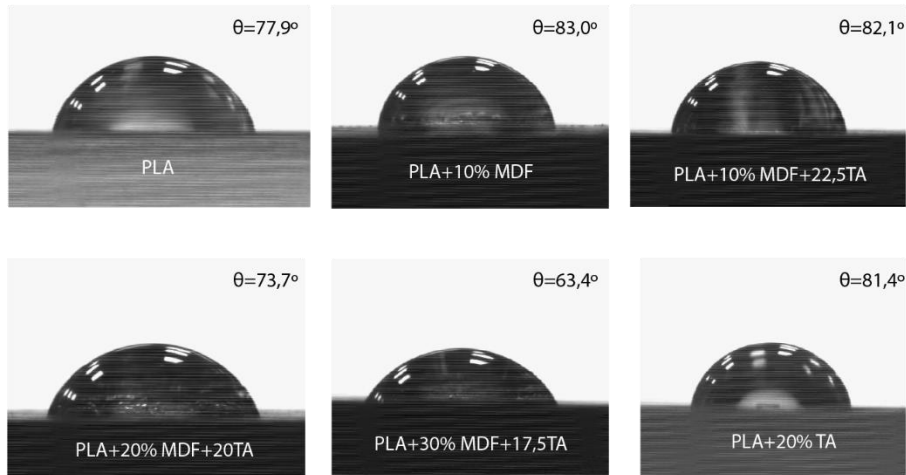


Fig. 52: Ángulo de contacto de las muestras para  $t=5s$

Como se puede observar, la adición de MPF de forma progresiva en las muestras provoca un comportamiento cada vez más hidrófilo. Esto es esperable debido a que las partículas de MPF presentan una cierta porosidad como se han visto en las imágenes obtenidas en el FESEM. En el caso de las muestras con 10% de MPF el valor del ángulo de contacto es mayor, debido a que no presentan gran proporción de partículas de mandarina (83 y  $82,1^\circ$ ) mientras que en muestras con mayores porcentajes de MPF se observan valores cada vez menores de forma inversa a la cantidad de partículas, siendo para un 20% de MPF un ángulo de  $73,7^\circ$  y para el 30% un ángulo de  $63,4^\circ$ .

En cuanto a la adición del plastificante a la muestra de PLA puro, podemos observar un ligero incremento en la hidrofobeidad del material, pasando de un ángulo de contacto de  $77,9^\circ$  a uno de  $81,4^\circ$  para una adición del 20% de  $\alpha$ -TA.

Tabla 11: Resultados goniometría

Muestras	Ángulo de contacto $\theta$
PLA	$77,9 \pm 0,8$
PLA/10 MPF	$83,0 \pm 0,7$
PLA/10 MPF/22,5 $\alpha$ -TA	$82,1 \pm 1,8$
PLA/20 MPF/20 $\alpha$ -TA	$73,7 \pm 1,4$
PLA/30 MPF/17,5 $\alpha$ -TA	$63,4 \pm 1,0$
PLA/20 $\alpha$ -TA	$81,4 \pm 0,5$

## 4.7 Propiedades de fluidez

### 4.7.1 Melt Flow Index (MFI)

En el siguiente apartado se pasará a observar las propiedades de flujo de los diferentes materiales, las cuales presentan información interesante respecto a la procesabilidad de los materiales desarrollados.



## 4. Resultados y discusión

---

A continuación, se muestra la *Tabla 12* donde se han recogido los caudales del material fluido de las diferentes formulaciones:

*Tabla 12: parámetros obtenidos del MFI*

<b>Muestras</b>	<b>g / 10 min</b>
PLA	18,50 ± 2,33
PLA/10 MPF	14,55 ± 1,00
PLA/10 MPF/22,5 $\alpha$ -TA	35,91 ± 4,49
PLA/20 MPF/20 $\alpha$ -TA	33,03 ± 0,44
PLA/30 MPF/17,5 $\alpha$ -TA	31,89 ± 2,02
PLA/20 $\alpha$ -TA	41,2 ± 2,00

Como se puede observar en la tabla, el flujo más bajo que se ha observado ha sido el del PLA con carga de MPF y sin plastificante (14,55 g/10 min). Esto es debido a que este tipo de partículas aumentan la dureza del material, es decir, dificultan la propagación de dislocaciones, como se ha podido ver anteriormente en la tabla de resultados del ensayo de dureza y también presentan una mayor cristalinidad, como se vio en el ensayo DSC. Esto se traduce en un menor flujo cuando el material está en estado líquido, ya que a las cadenas poliméricas les cuesta más fluir debido a las inclusiones de partículas de mandarina en su matriz.

En contraposición, podemos observar que la muestra de PLA con acetato presenta el mayor valor de fluidez con 41,2 g/10 min, pues no posee partículas duras en su matriz que disminuyen esta propiedad y además, contiene plastificante, lo que facilita la movilidad de las cadenas poliméricas aumentando a algo más del doble el valor de la fluidez respecto a su versión pura (18,5 g/10 min).

En cuanto al resto de formulaciones, existe una clara relación entre la cantidad de plastificante y que contiene y su fluidez, siendo el PLA+10%MPF+22,5TA la muestra que mayor fluidez presenta (35,91 g/10 min) al contener más cantidad de plastificante y menor cantidad de carga, y por otro lado el PLA+30%MPF+17,5TA la que menor fluidez presenta (31,89 g/10 min) al contener menor cantidad de plastificante y mayor cantidad de carga.

En este apartado se puede concluir que el acetato incrementa la fluidez de las muestras mientras que las cargas de partículas de MPF la disminuyen, aunque es posible combinarlos y mejorar la fluidez de compuestos que presentan este tipo de cargas.





# 5. CONCLUSIONES

### 5.1 Conclusiones

En el presente trabajo de final de máster se ha mostrado de qué forma pueden incorporarse partículas de cáscara de mandarina procedentes de residuos agrícolas, a una matriz de ácido poliláctico junto con plastificante, con el fin de obtener plásticos con propiedades interesantes que permitan incorporar una gran carga de residuos en su matriz y posean un comportamiento aceptable. Además, debido a los colores de tonalidades marrones obtenidas en las muestras y su comportamiento, se podrían englobar dentro de la categoría de plásticos que imitan la madera o WPC.

En cuanto a las propiedades mecánicas, se ha visto que la incorporación de partículas de MPF ha aumentado ligeramente la dureza y la rigidez de las muestras, aunque el aspecto más destacable de estos ensayos ha sido el efecto que ha producido en las muestras el utilizar acetato de terpinilo como plastificante ya que se ha aumentado de forma excelente la ductilidad de las formulaciones llegándose a conseguir elongaciones de hasta el 279,75% incluso superando el 100% de elongación para muestras con un 30% de carga de mandarina. También se ha mejorado el comportamiento a impacto, se ha logrado casi triplicar la energía absorbida en las muestras que contenían plastificante.

Desde el punto de vista térmico, en el ensayo de termogravimetría se ha visto un incremento en la estabilidad térmica de las muestras con plastificante y un mantenimiento o ligero descenso de las cargas que presentaban cáscara de mandarina. En el DSC se ha observado el efecto nucleante que han presentado las partículas de MPF que provocaban un aumento en la cristalinidad.

En las muestras observadas en el FESEM se ha visto una buena cohesión de la carga con la matriz, debido a la elevada porosidad e irregularidad de la geometría de las partículas de mandarina. También se ha visto que el plastificante favorece esta cohesión.

El color de las muestras que contenían carga de MPF ha resultado ser presentar tonos marrones y de gran opacidad similares al color de la madera, por lo que como se ha comentado anteriormente, hace estas formulaciones potencialmente aptas para el desarrollo de productos de apariencia similar al de la madera.

Las muestras que contenían mayor porcentaje de carga de mandarina presentaban una mayor hidrofiliidad, como se esperaba en este tipo de partículas lignocelulósicas, mientras que la adición de plastificante con bajos porcentajes de carga o sin ella han presentado un comportamiento más hidrófobo.

Finalmente se ha visto que la fluidez de las formulaciones que presentaban acetato ha sido mucho más elevada que las del resto, por lo que serían unas muestras interesantes desde el punto de vista de producción, ya que requerirían menos presión de inyección/extrusión y provocarían un menor desgaste en las máquinas herramienta. Es destacable la fluidez incluso de la muestra con un 30% de carga de MPF, que presenta una fluidez de 31,89 g/10 min similar a las muestras con solo un 10% de carga de 35,91 g/10 min.

En conclusión, se ha visto un muy buen comportamiento en aquellas muestras con elevados porcentajes de carga de mandarina, como las muestras 4 y 5 con 20 y 30% de carga respectivamente, ya que han presentado resultados muy interesantes y prometedores a pesar de llevar un elevado porcentaje de carga. El acetato de terpinilo

## *5. Conclusiones*

---

ha demostrado ser un plastificante excelente combinado con estas cargas naturales, ya que ha mejorado de forma sobresaliente las propiedades mecánicas de las muestras, así como su procesabilidad.



# 6. REFERENCIAS

## 6. Referencias

---

1. Chen, X. and N. Yan, *A brief overview of renewable plastics*. Materials Today Sustainability, 2020. **7-8**.
2. Al-Maadeed, M.A. and S. Labidi, *Recycled polymers in natural fibre-reinforced polymer composites*. Natural Fibre Composites: Materials, Processes and Properties, ed. A. Hodzic and R. Shanks. 2014. 103-114.
3. Guo, M. and R.J. Murphy, *Is There a Generic Environmental Advantage for Starch-PVOH Biopolymers Over Petrochemical Polymers?* Journal of Polymers and the Environment, 2012. **20**(4): p. 976-990.
4. Zakuan, N.D., R. Jumaidin, and M.Z. Selamat. *Biopolymer from starch*. in *7th Mechanical Engineering Research Day (MERD)*. 2020. Univ Teknikal Malaysia Melaka, Kampus Teknologi, ELECTR NETWORK.
5. Alcantara, E.M.D. and J.U.L. Mendes, *DEVELOPMENT OF A BIOPOLYMER OF CASSAVA STARCH FOR THERMAL INSULATION*. Holos, 2018. **34**(7): p. 38-52.
6. Banu, J.R., et al., *A review on biopolymer production via lignin valorization*. Bioresource Technology, 2019. **290**.
7. Devadas, V.V., et al., *Algae biopolymer towards sustainable circular economy*. Bioresource Technology, 2021. **325**.
8. Pandey, A., et al., *Electronic, Vibrational, and Structural Study of Polysaccharide Agar-Agar Biopolymer*. Nano Hybrids and Composites, 2021. **33**: p. 35-46.
9. Essabir, H., et al., *Morphological, Structural, Thermal and Tensile Properties of High Density Polyethylene Composites Reinforced with Treated Argan Nut Shell Particles*. Journal of Bionic Engineering, 2015. **12**(1): p. 129-141.
10. Essabir, H., et al., *Biocomposites based on Argan nut shell and a polymer matrix: Effect of filler content and coupling agent*. Carbohydrate Polymers, 2016. **143**: p. 70-83.
11. Jorda-Reolid, M., et al., *Upgrading Argan Shell Wastes in Wood Plastic Composites with Biobased Polyethylene Matrix and Different Compatibilizers*. 2021. **13**(6): p. 922.
12. Garcia, A.I., A.M. Garcia, and S.F. Bou, *Study of the Influence of the Almond Shell Variety on the Mechanical Properties of Starch-Based Polymer Biocomposites*. Polymers, 2020. **12**(9).
13. Jeyaraman, J., B.R. Jesuretnam, and K. Ramar, *Effect of stacking sequence on dynamic mechanical properties of Indian almond - Kenaf fiber reinforced hybrid composites*. Journal of Natural Fibers.
14. Mirabella, N., V. Castellani, and S. Sala, *Current options for the valorization of food manufacturing waste: a review*. Journal of Cleaner Production, 2014. **65**: p. 28-41.
15. Ayala-Zavala, J.F., et al., *Agro-industrial potential of exotic fruit byproducts as a source of food additives*. Food Research International, 2011. **44**(7): p. 1866-1874.
16. Bogaert, J.C. and P. Coszach, *Poly(lactic acids): A potential solution to plastic waste dilemma*. Macromolecular Symposia, 2000. **153**: p. 287-303.
17. Martin, O. and L. Avérous, *Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems*. Polymer, 2001. **42**(14): p. 6209-6219.
18. Milovanovic, S., J. Pajnik, and I. Lukic, *Tailoring of advanced poly(lactic acid)-based materials: A review*. Journal of Applied Polymer Science, 2022. **139**(12).

## 6. Referencias

---

19. Ebrahimi, F. and H.R. Dana, *Poly lactic acid (PLA) polymers: from properties to biomedical applications*. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials.
20. Arrieta, M.P., et al., *On the Use of PLA-PHB Blends for Sustainable Food Packaging Applications*. Materials, 2017. **10**(9).
21. Hansakulwat, P., et al. *Application of Sulphatoethylsulphone Reactive-Disperse Dye on PLA and Cotton Fabrics*. in *2nd International Conference on Energy Engineering and Environment Engineering (ICEEEE)*. 2014. Hong Kong, PEOPLES R CHINA.
22. Ilyas, R.A., et al., *Polylactic Acid (PLA) Biocomposite: Processing, Additive Manufacturing and Advanced Applications*. Polymers, 2021. **13**(8).
23. Madrid, et al., *Diseño de máquina procesadora cáscara de mandarina*. 2013.
24. Cerda-Tapia, A., et al., *Valorization of Pomace Powder Obtained from Native Mexican Apple (Malus domestica var. rayada): Chemical, Techno-functional and Antioxidant Properties*. Plant Foods Hum Nutr, 2015. **70**(3): p. 310-6.
25. Yadav, S., et al., *Recycling of thermoplastic polystyrene waste using citrus peel extract for oil spill remediation*. Journal of Applied Polymer Science, 2019. **136**(33).
26. Sharma, H., I. Singh, and J.P. Misra, *Mechanical and thermal behaviour of food waste (Citrus limetta peel) fillers-based novel epoxy composites*. Polymers & Polymer Composites, 2019. **27**(9): p. 527-535.
27. Baron, R.D., et al., *Production and characterization of films based on blends of chitosan from blue crab (Callinectes sapidus) waste and pectin from Orange (Citrus sinensis Osbeck) peel*. International Journal of Biological Macromolecules, 2017. **98**: p. 676-683.
28. Lee, A.R. and E. Yi, *Bioactive Properties of Citrus unshiu's Essential Oil for Its Application to Textiles*. Fibers and Polymers, 2013. **14**(8): p. 1295-1300.
29. Lee, E.H., et al., *Antitumor metastasis activity of pectic polysaccharide purified from the peels of Korean Citrus Hallabong*. Carbohydrate Polymers, 2014. **111**: p. 72-79.
30. Park, J.Y., et al., *Polysaccharides from Korean Citrus hallabong peels inhibit angiogenesis and breast cancer cell migration*. International Journal of Biological Macromolecules, 2016. **85**: p. 522-529.
31. William D. Callister, D.G.R., *CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES*. 9 ed. 2016. 885.
32. D.W. van Krevelen, K.t.N., *Properties of Polymers*. 2009.
33. Essabir, H., et al., *Biocomposites based on Argan nut shell and a polymer matrix: Effect of filler content and coupling agent*. Carbohydr Polym, 2016. **143**: p. 70-83.
34. Quiles-Carrillo, L., et al., *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*. 2018. **67**(10): p. 1341-1351.
35. Hosseini Hashemi, S.K., A. Eshghi, and H. Khademislam, *Thermal Analysis and Morphological Characterization of Thermoplastic Composites Filled with Almond Shell Flour/Montmorillonite*. Bioresources, 2016. **11**: p. 6768-6779.
36. Quiles-Carrillo, L., et al., *Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil*. Industrial Crops and Products, 2018. **111**: p. 878-888.

## 6. Referencias

---