

**ESCOLA POLITÈCNICA SUPERIOR D'ALCOI**

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**



**MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA, PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN  
DE MATERIALES**

**PROYECTO FINAL DE MÁSTER**

**“DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE BIOCOMPOSITES DE  
BASE POLIPROPILENO REFORZADOS CON RESIDUOS  
INDUSTRIALES DE CAFÉ MODIFICADOS QUÍMICAMENTE”**

**Autor:**

Daniel García García

**Tutores:**

Dr. David García Sanoguera

Dr. Octavio Ángel Fenollar Gimeno

**Fecha de presentación:**

Septiembre 2015



## RESUMEN

---

### **“Desarrollo y caracterización de biocomposites de base polipropileno reforzados con residuos industriales de café modificados químicamente”**

En el presente trabajo de investigación se han obtenido biocomposites utilizando polipropileno (PP) como matriz y residuo de café (RC) en polvo como refuerzo. El objetivo principal del presente proyecto fue estudiar el efecto de diferentes tratamientos superficiales al residuo de café y/o un compatibilizante en las propiedades mecánicas, morfológicas, térmicas y de absorción de agua de los composites de polipropileno/residuo de café. En este caso se le realizó al residuo de café un tratamiento hidrofóbico con cloruro de palmitoilo y un tratamiento de silanización con 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano. El compatibilizante empleado fue un polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (PP-g-MA). Los composites con un contenido de residuo de café del 20% en peso fueron mezclados mediante una extrusora de doble husillo y posteriormente se obtuvieron probetas mediante moldeo por inyección. El efecto de los diferentes tratamientos superficiales sobre el residuo de café y/o el uso del compatibilizante en las propiedades mecánicas de los composites se estudió mediante ensayos de tracción, flexión, impacto, dureza y un análisis mecánico-dinámico (DMA). Además el efecto estabilizante del residuo de café quedó demostrado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA). Se realizó un ensayo para determinar la capacidad de absorción de agua de los composites de PP/RC con el objetivo de comprobar la efectividad de hidrofobización de los diferentes tratamientos realizados. La superficie de fractura de los diferentes composites se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados muestran que la incorporación del RC sin tratar y tratado a la matriz de PP incrementa ligeramente el módulo de tracción y flexión. Además mejora considerablemente la estabilidad térmica de los composites, llegando a aumentar la temperatura de inicio de degradación en más de un 8% en comparación con el PP puro. También se observa que el composite reforzado con café tratado con cloruro de palmitoilo presenta una mayor dispersión de la carga en la matriz y una disminución considerable de la absorción de agua con respecto al resto de composites de PP/RC.

## RESUM

---

### **“Desenvolupament i caracterització de biocomposites de base polipropilè reforçats amb residus industrials de cafè modificats químicament”**

Al present treball d'investigació s'han obtingut biocomposites utilitzant polipropilè (PP) com a matriu i residu de cafè (RC) en pols com a reforç. L'objectiu principal del present projecte va ser estudiar l'efecte de diferents tractaments superficials al residu de cafè i/o un compatibilitzant en les propietats mecàniques, morfològiques, tèrmiques i d'absorció d'aigua dels composites de polipropilè/residu de cafè. En aquest cas se li va realitzar al residu de cafè un tractament hidrofòbic amb clorur de palmitoil i un tractament de silanització amb 3-glicidiloxipropil trimetoxisilà. El compatibilitzant emprat va ser un polipropilè funcionalitzat amb anhídrid maleic (PP-g-MA). Els composites amb un contingut de residu de cafè del 20% en pes van ser barrejats mitjançant una extrusora de doble cargol i posteriorment es van obtenir provetes mitjançant moldeig per injecció. L'efecte dels diferents tractaments superficials sobre el residu de cafè i/o l'ús del compatibilizant en les propietats mecàniques dels composites es va estudiar mitjançant assaigs de tracció, flexió, impacte, duresa i una anàlisi mecànic-dinàmic (DMA). A més l'efecte estabilitzant del residu de cafè va quedar demostrat mitjançant calorimetria diferencial d'escombratge (DSC) i termogravimetria (TGA). Es va realitzar un assaig per determinar la capacitat d'absorció d'aigua dels composites de PP/RC amb l'objectiu de comprovar l'efectivitat de hidrofobització dels diferents tractaments realitzats. La superfície de fractura dels diferents composites es va analitzar mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM). Els resultats mostren que la incorporació del RC sense tractar i tractat a la matriu de PP incrementa lleugerament el mòdul de tracció i flexió. A més millora considerablement l'estabilitat tèrmica dels composites, arribant a augmentar la temperatura d'inici de degradació en més d'un 8 % en comparació amb el PP pur. També s'observa que el composite reforçat amb cafè tractat amb clorur de palmitoil presenta una major dispersió de la càrrega en la matriu i una disminució considerable de l'absorció d'aigua respecte a la resta de composites de PP/RC.

## **ABSTRACT**

---

### **“Development and characterization of polypropylene based biocomposites reinforced with chemically modified coffee industrial wastes”**

In this research have been obtained composites using polypropylene (PP) as matrix and coffee powder waste as reinforcement. The main objective of this project was to study the effect of different surface treatments to coffee waste and/or a compatibilizer in the mechanical, morphological, thermal and water absorption properties of polypropylene/coffee waste composites. In this case a hydrophobic treatment with palmitoyl chloride and a treatment of silanization with 3-glycidyloxypropyl trimethoxysilane was performed to coffee waste. The compatibilizer used was a maleic anhydride functionalized polypropylene (PP-g-MA). Composites with 20 wt% of coffee waste were mixed in a twin screw co-rotating extruder and subsequently samples were obtained by injection molding. The effect of the different surface treatments on the coffee waste and/or the use of the compatibilizers on mechanical properties of the composites were studied by tensile, flexural, impact, hardness tests and dynamic mechanical analysis (DMA). In addition, the stabilizing effect of coffee waste was revealed by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravymetric analysis (TGA). Water uptake test in the PP/RC composites were carried out to determine the water absorption capacity of composites PP/RC with the purpose to verify the effectiveness of hydrophobization of different treatments. Fracture surface of different composites was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Results show that the incorporation of untreated and treated coffee waste in PP matrix increases slightly the tensile and flexural modulus. On the other hand, thermal stability of composites improved considerably, increasing degradation onset temperature more than 8% compared to pure PP. Finally it shows that the composite reinforced with coffee waste treated with palmitoyl chloride has a higher dispersion of the filler in the matrix and a remarkable decrease in water uptake relative to the rest of PP/RC composites.

# ÍNDICE DE CONTENIDOS

ABREVIATURAS Y TÉRMINOS.....	9
<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>11</b>
<b>1.1 CAFÉ.....</b>	<b>13</b>
1.1.1 Procesado.....	14
1.1.2 Producción.....	16
1.1.3 Residuos del café.....	16
1.1.4 Aplicaciones del residuo de café.....	18
<b>1.2 MATERIALES COMPUESTOS.....</b>	<b>20</b>
1.2.1 Definición.....	20
1.2.2 Estructura.....	21
1.2.2.1 Matriz.....	21
1.2.2.2 Refuerzo.....	25
1.2.2.3 Interfase matriz-refuerzo.....	27
1.2.3 Biocomposites.....	29
1.2.3.1 Wood plastic composites (WPC).....	30
<b>II. OBJETIVOS.....</b>	<b>33</b>
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	35
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO.....	35
<b>III. PLANIFICACIÓN.....</b>	<b>37</b>
3.1 PLANIFICACIÓN DEL PROYECTO.....	39
<b>IV. EXPERIMENTAL.....</b>	<b>43</b>
4.1 MATERIALES.....	45

<b>4.2 PROCEDIMIENTO</b> .....	<b>50</b>
<b>4.2.1 Preparación del residuo de café</b> .....	<b>50</b>
<b>4.2.2 Tratamiento del residuo de café</b> .....	<b>52</b>
<b>4.2.3 Obtención de los biocomposites</b> .....	<b>55</b>
<b>4.3 TÉCNICAS DE ENSAYO</b> .....	<b>59</b>
<b>4.3.1 Caracterización del residuo de café</b> .....	<b>59</b>
4.3.1.1 Caracterización química .....	59
4.3.1.2 Caracterización morfológica .....	60
4.3.1.3 Capacidad de absorción de agua .....	60
<b>4.3.2 Caracterización de los biocomposites</b> .....	<b>62</b>
4.3.2.1 Caracterización mecánica .....	62
4.3.2.2 Caracterización térmica.....	65
4.3.2.3 Caracterización mecánico-dinámica.....	66
4.3.2.4 Caracterización morfológica .....	67
4.3.2.5 Capacidad de absorción de agua .....	67
<b>V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>69</b>
<b>5.1 CARACTERIZACIÓN DEL RESIDUO DE CAFÉ</b> .....	<b>71</b>
5.1.1 Caracterización química.....	71
5.1.2 Caracterización morfológica.....	72
5.1.3 Capacidad de absorción de agua.....	73
<b>5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS BIOCOSMOSITES</b> .....	<b>76</b>
5.2.1 Caracterización mecánica .....	76
5.2.2 Caracterización térmica .....	82
5.2.3 Caracterización mecánico-dinámica.....	87
5.2.4 Caracterización morfológica.....	89
5.2.5 Capacidad de absorción de agua.....	92
<b>VI. CONCLUSIONES</b> .....	<b>95</b>
<b>6.1 CONCLUSIONES DEL PROYECTO</b> .....	<b>97</b>
<b>6.2 CONCLUSION GENERAL</b> .....	<b>98</b>

<b>VII. REFERENCIAS.....</b>	<b>99</b>
<b>VIII. ANEXOS .....</b>	<b>107</b>
<b>8.1 LISTADO DE TABLAS .....</b>	<b>109</b>
<b>8.2 LISTADO DE FIGURAS .....</b>	<b>110</b>
<b>8.3 PUBLICACIONES.....</b>	<b>119</b>



## ABREVIATURAS Y TÉRMINOS

**°C:** grados centígrados

**μm:** micrómetro

**cm:** centímetro

**CMC:** materiales compuestos de matriz cerámicas

**DMA:** análisis dinámico mecánico

**DSC:** calorimetría diferencial de barrido

**DTGA:** termogravimetría derivada

**E:** módulo de Young

**FTIR:** espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

**G':** módulo de almacenamiento

**G'':** módulo de pérdidas

**HDPE:** polietileno de alta densidad

**J:** julio

**kJ:** kilojulio

**kN:** kilonewton

**LDPE:** polietileno de alta densidad

**MA:** anhídrido maleico

**MAPP** polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico

**M<sub>f</sub>:** masa final

**M<sub>i</sub>:** masa inicial

**mm:** milímetro

**MMC:** materiales compuestos de matriz metálica

**MPa:** megapascal

**NFPC:** natural fiber plastic composite

**PALM:** cloruro de palmitoilo

**PE:** polietileno

**PHA:** polihidroxialcanoatos

**PLA:** ácido poliláctico

**PMC:** materiales compuestos de matriz polimérica

**PP:** polipropileno

**PVC:** policloruro de vinilo

**RC:** residuo de café

**SEM:** microscopio electrónico de barrido

**SIL:** silano

**Tan  $\delta$ :** factor de pérdidas

**T<sub>d</sub>:** temperatura de inicio de degradación

**T<sub>f</sub>:** temperatura de fusión

**T<sub>g</sub>:** temperatura de transición vítrea

**TGA:** análisis termogravimétrico

**T<sub>max</sub>:** temperatura de degradación máxima

**WPC:** wood plastic composites

**X<sub>c</sub>:** grado de cristalinidad

**$\Delta H_0$ :** entalpía de fusión teórica

**$\Delta H_f$ :** entalpía de fusión

## **I. INTRODUCCIÓN**



## 1.1 CAFÉ

Se conoce como café a los granos obtenidos de unas plantas perennes tropicales (cafeto), Figura I.1, los cuales una vez tostados y molidos son utilizados principalmente para la preparación de una bebida también llamada café.



**Figura I.1** Granos de café.

Los granos de café o semillas se encuentran dentro del fruto carnoso del cafeto, el cual recibe el nombre de cereza por su forma y su color rojo cuando está maduro, Figura I.2. Dicho fruto consta de varias partes, de fuera hacia dentro del fruto encontramos en primer lugar la cáscara, debajo de la cáscara hay una sustancia gelatinosa azucarada que recibe el nombre de mucílago o pulpa, por debajo de esta sustancia hay una cubierta dura que se denomina pergamino y una cubierta más delgada llamada piel plateada que es la que envuelve finalmente al grano de café [1].



**Figura I.2** Cerezas de café.

La planta del café tiene su origen en el cuerno de África (Etiopía), donde crecía de forma silvestre, desde allí paso a Yemen, situado al sur de la península arábiga donde se tiene constancia de su cultivo alrededor del siglo XV. Los árabes

fueron los primeros en descubrir las virtudes y las posibilidades económicas del café, éstos mantuvieron en secreto las técnicas de cultivo así como el procesado del café, además prohibieron la exportación de semillas, lo que dio lugar a que el puerto yemení de Mocha se constituyera como el principal centro de comercio de café hasta el siglo XVII. La llegada del café a Europa se produjo en el año 1615, éste entró por el puerto de Venecia en Italia y pasó luego a Holanda, Francia, Inglaterra y Alemania. La expansión del cultivo del café en diversos continentes la iniciaron los holandeses, éstos lograron acceder a las semillas y fueron quienes desarrollaron los primeros cultivos intensivos en Indonesia a fines del siglo XVII y comienzos del XVIII. Los holandeses junto a los franceses fueron los primeros que introdujeron el cultivo en América del Sur a través de las colonias que ambos tenían allí, consolidándose en el siglo XIX como un importante cultivo en dicha zona. Actualmente el café es una de las bebidas más consumidas en el mundo y es el segundo producto más comercializado después del petróleo [1].

### 1.1.1 Procesado

El procesado es una actividad importante en la industria del café que transforma el fruto crudo en café líquido. El procesado de café se inicia con la extracción del grano verde del interior de la cereza, para ello existen dos métodos:

- Método seco: es el método más simple y consiste en dejar secar lentamente las cerezas de café al sol o en secaderos artificiales con el objetivo de que pierdan su humedad y endurezcan, para posteriormente extraer el grano verde de forma manual o mecánica.
- Método húmedo: este proceso se basa en sumergir las cerezas de café en agua, en primer lugar se hace una criba de calidad del fruto ya que las cerezas con poca densidad o defectuosas flotarán, posteriormente las cerezas se procesan en máquinas despulpadoras para quitar la piel exterior y parte del mucílago que se encuentra bajo ésta. Una vez han perdido la cáscara, los granos se meten en unos tanques donde se produce la fermentación del café, en este proceso enzimático se eliminan las capas remanentes de mucílago. Posteriormente se lava el café y se seca al sol o en secaderos artificiales para finalmente eliminar el pergamino y así obtener el grano verde de café.

Una vez extraído el grano verde de café el siguiente paso a realizar es el tostado del mismo, este paso es muy importante en el procesado del café ya que es aquí donde se desarrollan las propiedades organolépticas del mismo (sabor, aroma y color). El tostado del café es un proceso bastante complejo, un mal tostado puede afectar a su calidad y por consecuencia a la posterior bebida. Este proceso depende de la temperatura y del tiempo y da lugar a múltiples cambios en la composición

química del café. Además de las reacciones químicas también se producen otro tipo de cambios en el grano del café como es la pérdida de humedad o cambios en el color, el volumen, la masa, la forma el pH o la densidad. El proceso de tostado se puede dividir en tres etapas consecutivas que son:

- Secado: en esta etapa se produce la eliminación lenta del agua contenida en el grano y la liberación de sustancias volátiles. Durante esta etapa el grano cambia su color de verde a amarillo.
- Pirólisis: durante esta etapa ocurren los cambios en las propiedades físicas y químicas de los granos de café como resultado de la transformación de los constituyentes polifenólicos de origen natural en una mezcla compleja de productos tras la reacción de Maillard.
- Enfriamiento: tras el tostado del café los granos se enfrían rápidamente con el objetivo de detener las reacciones exotérmicas y prevenir el tostado excesivo.

Para la producción de café instantáneo o soluble, Figura I.3, es necesario realizar una etapa posterior de extracción tras el tostado y la molienda. Dicha etapa consiste en extraer a partir del café molido los sólidos solubles que le proporcionan aroma y sabor mediante agua caliente (aproximadamente 175°C) a presión, obteniéndose un líquido llamado extracto. Tras la extracción se realiza la concentración del extracto, que consiste en reducir el contenido de agua del mismo y obtener una mayor concentración de los solubles del café, existen diferentes técnicas para llevar a cabo esta operación, las más utilizadas son la evaporación o la congelación. Tras la concentración del extracto se debe de realizar el secado del mismo con el objetivo de eliminar totalmente el agua que contiene y así obtener el producto final en polvo, existen dos procesos distintos de secado; uno es el secado por aspersion, el cual se realiza en una cámara de secado donde se atomiza el extracto concentrado y se pone en contacto con aire caliente (entre 200°C y 300°C) produciéndose la eliminación del agua, y el otro proceso es la liofilización, en el cual el extracto es congelado a muy bajas temperaturas y posteriormente molido, dichas partículas congeladas y molidas son sometidas a condiciones de alto vacío y suaves perfiles de calentamiento para producir la sublimación del agua. Actualmente casi el 50% de la producción mundial de café es procesada para la preparación de café soluble [1].



**Figura I.3** Café instantáneo o soluble.

### 1.1.2 Producción

Hoy en día el café se produce en una gran cantidad de países alrededor del mundo, sin embargo los diez mayores productores de café son los responsables de aproximadamente el 80% de la producción mundial. Los tres principales países productores de café son Brasil, Vietnam y Colombia los cuales abarcan más del 60% de la producción mundial de café. Según la Organización Internacional del Café (OIC) en su informe anual del 2013/2014, América del sur produjo el 46%, Asia el 32%, América central el 11% y África el 11%. En dicho informe también se indica que la producción mundial total de café en 2014 fue de 141,8 millones de sacos de 60Kg, lo que supuso un ligero descenso con respecto a la producción mundial del 2013 de poco más del 3%, Tabla I.1, [1-3].

**Tabla I.1** Producción mundial de café.

<b>Año</b>	<b>Producción de café (millones de sacos de 60 Kg)</b>
2010	133,6
2011	136,5
2012	147,5
2013	146,7
2014	141,8

### 1.1.3 Residuos del café

La generación de residuos y subproductos es inherente a cualquier sector productivo, siendo especialmente relevantes en el sector agroindustrial y alimentario. Como se ha comentado anteriormente, el café es el segundo producto más comercializado en el mundo, después del petróleo, por lo que la industria del café es responsable de la generación de gran cantidad de residuos. Los principales



residuos generados por la industria del café son la piel plateada que envuelve el grano de café y los posos de café. La piel plateada, Figura I.4, es un tegumento que se obtiene como subproducto tras el proceso de tostado de los granos de café, se trata de un residuo con una alta concentración de fibra dietética soluble y una elevada capacidad antioxidante, probablemente debido a la concentración de compuestos fenólicos así como a la presencia de otros compuestos formados por la reacción de Maillard durante el proceso de tostado tales como melanoidinas [1].



**Figura I.4** Piel plateada del café.

Otro de los principales residuos generados por la industria del café son los posos de café, Figura I.5, dicho residuo se encuentra en forma de partícula de pequeño tamaño. Los posos de café se obtienen tras hacer pasar agua caliente o vapor a través del café tostado molido con el objetivo de obtener café líquido para su consumo o para la fabricación del café soluble. Es por ello que los posos de café poseen una elevada humedad, alrededor del 80%. Dicho residuo también presenta una alta carga orgánica y acidez, la cual es obtenida durante el tratamiento del café tostado molido con agua caliente. Se estima que anualmente se generan a nivel mundial unos 6 millones de toneladas de posos de café. De forma general a partir de una tonelada de café verde se obtienen unos 650 Kg de posos de café y por cada Kg de café soluble producido se obtienen 2 kg de posos de café húmedos. En cuanto a su composición química este tipo de residuo es rico en azúcares como la manosa y galactosa y posee un fracción significativa de proteínas [1, 2, 4].



**Figura I.5** Posos de café.

En la Tabla I.2 se puede observar la composición química de ambos residuos. Como se puede ver los posos de café presenta más cantidad de azúcares que la piel plateada que recubre el grano de café, así como mayor cantidad de hemicelulosa y polifenoles [1, 2].

**Tabla I.2** Composición química de los residuos de café.

Componentes	Residuos de café	
	Piel plateada (%)	Posos de café (%)
Celulosa	17,8±6,0	8,6±1,8
Hemicelulosa	13,1±9,0	36,7±5,0
Proteínas	18,6±4,0	13,6±3,8
Grasas	2,2±1,9	-
Fibra	62,4±2,5	-
Polifenoles	1,0±2,0	1,5±1,0
Azúcar	6,65±10	8,5±1,2
Sustancia péptica	0,02±1,0	0,01±0,005
Lignina	1,0±2,0	0,05±0,05
Taninos	0,02±0,1	0,02±0,1
Ácido clorogénico	3,0±0,5	2,3±1,0
Cafeína	0,03±0,6	0,02±0,1

Ambos residuo son altamente contaminante debido a su elevado contenido en materia orgánica, además la cafeína, taninos y polifenoles presentes en los residuos le confieren una naturaleza tóxica. Hoy en día, la mayoría de estos residuos acaban depositados en vertederos generando un impacto negativo en el medioambiente.

Actualmente, existe un estudio sobre el tratamiento biológico de los posos de café con cepas de hongos del género *Penicillium*, *Neurospora* y *Mucor*, las cuales son capaces de liberar los compuestos fenólicos de la estructura del residuo disminuyendo así su toxicidad, este proceso sería interesante llevarlo a cabo previamente a la deposición del residuo en el medioambiente [5].

#### 1.1.4 Aplicaciones del residuo de café

El café es considerado como uno de los productos primarios más valiosos en el comercio mundial ya que es crucial para la economía y la política de muchos países en desarrollo, desde su cultivo, procesamiento, transporte y comercialización proporciona empleo a millones de personas, como consecuencia de este gran mercado se generan una gran cantidad de residuos. La reutilización de los

principales residuos de la industria del café es de gran importancia desde el punto de vista medioambiental y económico. Es por ello que durante los últimos años ha habido un aumento en el estudio de alternativas para el residuo de café con el objetivo de reducir su impacto medioambiental. Algunas de las aplicaciones alternativas estudiadas para los posos de café, ya que es el residuo empleado en el presente trabajo de investigación, es su uso para alimentación animal, incorporándolo en piensos [6] o para la producción de abono orgánico [7], también se ha estudiado su uso como pellets para combustible debido a su alto poder calorífico [8] o la producción de carbón activo [9]. Además diferentes estudios demuestran que los posos de café son una materia prima potencial para la extracción de antioxidantes naturales [10], la producción de etanol [11], biodiesel [12] o polihidroxialcanoatos (PHA) [13].

## **1.2 MATERIALES COMPUESTOS**

El concepto de material compuesto es tan antiguo como la naturaleza misma, un claro ejemplo de esto es la madera, que combina fibras de celulosa de estructura tubular que poseen gran resistencia mecánica pero baja rigidez, en una matriz de lignina que las une y confiere rigidez. El hueso es otro ejemplo de material compuesto natural formado por fibras cortas y poco resistentes de colágeno con una matriz de hidroxiapatita.

Además de estos materiales compuestos naturales existen otros artificiales que utilizan los fundamentos de la combinación de varios materiales para conseguir propiedades determinadas y que han sido utilizados por el hombre desde sus orígenes hasta nuestros días. Por ejemplo, la utilización del adobe para la construcción de viviendas, que es una mezcla de paja, arcilla y arena.

Pero la disciplina dedicada al estudio de los materiales compuestos y su desarrollo como materiales de altas prestaciones se relaciona con los grandes proyectos aeroespaciales y de defensa en EE.UU. y Europa, sobre los años 60. Desde entonces los materiales compuestos se han utilizado en muchas aplicaciones, principalmente en el sector aeronáutico y aeroespacial, en la industria automovilística, en la industria química y en artículos deportivos donde la elevada resistencia y rigidez, y el bajo peso son fundamentales [14].

### **1.2.1 Definición**

Un material compuesto es todo sistema o combinación de materiales constituido a partir de una unión de dos o más componentes distinguibles físicamente y separables mecánicamente, que da lugar a un nuevo material con propiedades y características específicas superiores a la de los componentes que lo forman, ya que combina las mejores propiedades de sus componentes y suprime sus defectos. Estos materiales compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a alta temperatura, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad [14].

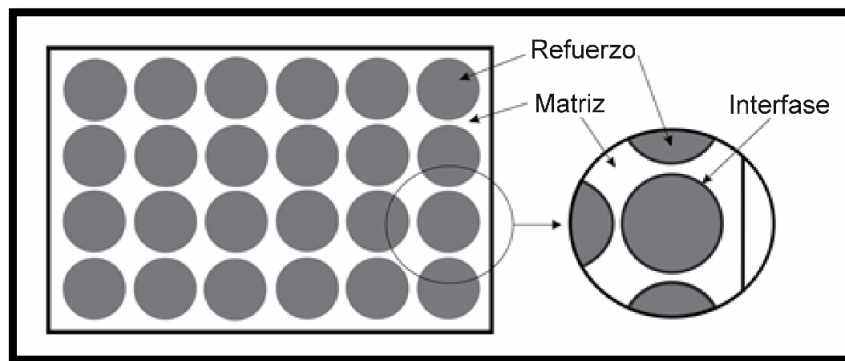
Los componentes de un material compuesto no deben disolverse ni fusionarse completamente unos con otros y la identificación de los materiales que lo forman y la de su interfase debe ser posible por medios físicos, pudiéndose identificar dos fases claramente: una continua, constituida por la matriz, y otra fase discontinua, denominada refuerzo.

Algunas de las propiedades generales más destacadas de los materiales compuestos son:

- Excelente aislante térmico.
- Inerte a muchas sustancias (ácidos incluidos).
- Gran maleabilidad.
- Alta resistencia mecánica.
- Bajo peso.
- Resistencia a la corrosión y a la intemperie.
- Menor necesidad de mantenimiento.

### 1.2.2 Estructura

Los materiales compuestos, constan fundamentalmente, de una matriz o fase continua que puede ser polimérica, metálica o cerámica; un refuerzo que puede tener diversas morfologías como partículas de pequeño tamaño, fibra cortada o fibra continua; y fruto de la interacción entre la matriz y el refuerzo aparece los fenómenos de interfase, Figura I.6, [15].



**Figura I.6** Estructura del material compuesto.

#### 1.2.2.1 Matriz

La matriz tiene carácter continuo y suele ser la responsable de las propiedades físicas y químicas del material compuesto. La matriz se encarga de proteger al refuerzo, así como de soportarlo y mantenerlo en su posición. Además se encarga de transmitir los esfuerzos al agente reforzante a través de la interfase.

Existen tres grandes familias de materiales compuestos, dependiendo de la naturaleza de la matriz, si ésta es metálica, cerámica o polimérica. En este caso, se profundizará más en el grupo de materiales compuestos de matriz polimérica, por ser el más ampliamente usado en la industria y por ser objeto de estudio del presente proyecto.

- Materiales compuestos de matriz metálica (MMC): poseen alta resistencia y muy bajo peso. Como matrices metálicas pueden utilizarse la mayoría de los metales dúctiles como por ejemplo aluminio, titanio y sus aleaciones, magnesio y sus aleaciones o superaleaciones (níquel, acero inoxidable). Como refuerzos se emplean fibras especiales para evitar la reacción química fibra-matriz a altas temperaturas, como por ejemplo: boro, carburo de silicio, óxido de aluminio, tungsteno, etc. La obtención de estos materiales conlleva costes elevados de fabricación y han sido desarrollados principalmente para componentes aeroespaciales y de motores de automoción.
- Materiales compuestos de matriz cerámica (CMC): son más recientes y más complejos, tanto en su comportamiento como en su fabricación. Éste tipo de material presenta mejores propiedades mecánicas resistentes y de tenacidad que los materiales cerámicos tradicionales, especialmente en rangos de bajas temperaturas, lo cual permite su utilización en aplicaciones de responsabilidad mecánica elevada. Como matrices cerámicas pueden utilizarse, alúmina, carburo de silicio o nitruro de silicio. Como refuerzo se suelen emplear fibras de carbono, carburo de silicio, óxido de aluminio, etc.
- Materiales compuestos de matriz polimérica (PMC): son los materiales compuestos que más se utilizan a nivel industrial. Se caracterizan por sus buenas propiedades mecánicas, por presentar baja conductividad térmica y eléctrica así como por una buena resistencia a la corrosión y a los agentes químicos. Este tipo de materiales pueden ser moldeados con absoluta libertad de formas y cuenta con una tecnología de fabricación mucho más sencilla y desarrollada que los CMC y los MMC, además el coste de las materias primas y de la fabricación es menor. El tipo de refuerzo más empleado en estos materiales son las fibras, y más concretamente la fibra de vidrio, carbono y aramida. Según el comportamiento térmico del polímero, es decir la termodependencia de sus propiedades (comportamiento y procesabilidad) se pueden encontrar, elastómeros, termoestables y termoplásticos, pudiendo ser utilizado cualquiera de ellos como matriz.
  - Elastómeros: son polímeros que poseen cadenas con mucha libertad de movimiento molecular (flexibilidad). Presentan dobles enlaces a lo largo de la cadena, pero reticulados en menor extensión. Son infusibles e insolubles, pero hinchables. Algunos ejemplos son el caucho natural y el sintético, el caucho nitrilo, el caucho estireno-butadieno, el polibutadieno, etc.
  - Termoestables: son polímeros que no pueden fluir por efecto de la temperatura para ser moldeados. Molecularmente son polímeros entrecruzados. Tienden a ser resinas de mucha rigidez, y someterlos

a temperaturas elevadas promueve la descomposición química del polímero (carbonización). A temperatura ambiente son duros y frágiles. Este tipo de matriz se suele usar en aplicaciones donde se requiere altas prestaciones mecánicas. Los polímeros termoestables más utilizados son las resinas poliéster, viniléster, epoxi, fenólicas, etc. Las características de las matrices termoestables son:

- Viscosidad muy baja antes del curado.
  - Resistencia química.
  - Buena capacidad de impregnado y facilidad de fabricación.
  - Alta rigidez.
  - Bajo peso.
  - Alta estabilidad dimensional y térmica.
  - Resistencia a la fluencia y a la deformación bajo carga.
  - Buenas propiedades como aislante térmico y eléctrico.
  - Económicas.
- Termoplásticos son polímeros que al calentarse a determinadas temperaturas se convierten en fluidos, lo cual permite ser moldeado en la forma deseada, que quedará preservada al enfriarse. Su arquitectura molecular puede ser lineal o ramificada, lo que le facilita fluir con aportación de calor. Los termoplásticos más usados para la fabricación de composites son el polipropileno y el polietileno. Las características de las matrices termoplásticas son:
- Buena resistencia al impacto.
  - Buena resistencia química.
  - Baja absorción de humedad.
  - Poca duración del tiempo de curado y escasa contracción.
  - Vida de almacenamiento ilimitada.
  - Fácil modificación de la forma.
  - Posibilidades de reparación y reciclado.

### Polipropileno

Para el presente proyecto de investigación se ha empleado en la fabricación de los composites una matriz de polipropileno (PP). El polipropileno es un material termoplástico de gran consumo, relativamente fácil de conformar, adaptándose prácticamente a todos los tipos de técnicas de conformado de polímeros, como la inyección, la extrusión, el moldeo por soplado o el termoconformado, si además, se le añade la existencia de diferentes tipos y grados de PP, la diversidad de productos producidos con polipropileno es muy amplia. Las propiedades físicas, químicas y

mecánicas del polipropileno le permiten ser utilizado ampliamente en diferentes sectores como son el envasado, construcción, automovilismo, eléctrico y electrónico, etc. El uso tan elevado de este polímero es debido a las múltiples ventajas que presenta, como son su bajo coste y elevada versatilidad, además es uno de los polímero más ligeros ( $0,895 - 0,92 \text{ g cm}^{-3}$ ), es más rígido y resistente que el PE y su temperatura de fusión es la más alta de todos los “commodities” termoplásticos (entre  $160^{\circ}\text{C}$  y  $170^{\circ}\text{C}$ ), también presenta una excelente resistencia química, incluyendo resistencia a muchos solventes orgánicos y una buena resistencia al impacto. Cabe decir que dichas propiedades térmicas y mecánicas del polipropileno así como su tonalidad variarán en función de su grado de cristalinidad. Actualmente la mayoría de los grados comerciales del PP tienen un nivel intermedio de cristalinidad (entre 40-60%)[16].

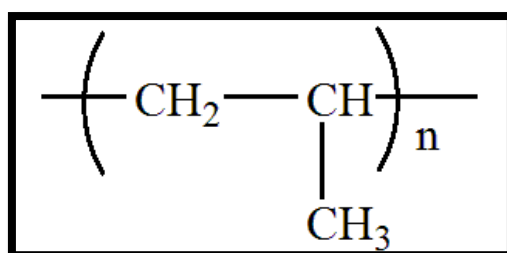


Figura I.7 Estructura química del polipropileno.

El polipropileno se obtiene por la polimerización del propileno con la presencia de un catalizador y bajo condiciones controladas de presión y temperatura. La estructura de la unidad monomérica del polipropileno, Figura I.7, presenta un carbono asimétrico que induce el fenómeno de la tacticidad a la estructura macromolecular. En función de la orientación de los grupos metilo ( $-\text{CH}_3$ ) en la cadena polimérica se distinguen diferentes tipos de PP [16]:

- **Isotáctico:** es el más habitual a nivel comercial, los grupos metilo están situados al mismo lado de la cadena polimérica, Figura I.8. Esta configuración causa que este tipo de PP sea altamente cristalino y por tanto presente buenas propiedades mecánicas.

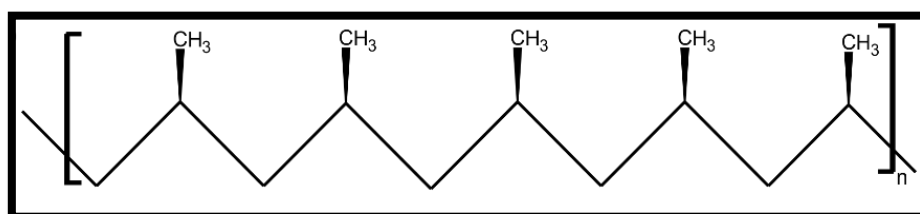
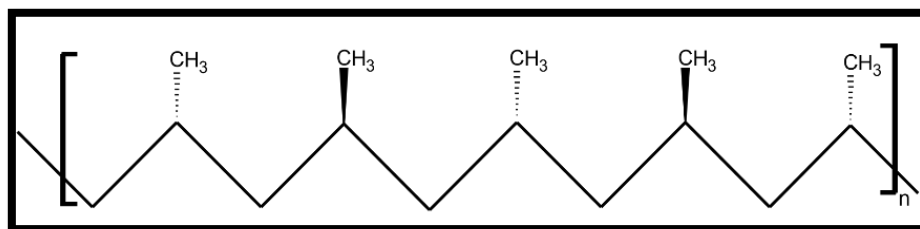


Figura I.8 Estructura química del polipropileno isotáctico.

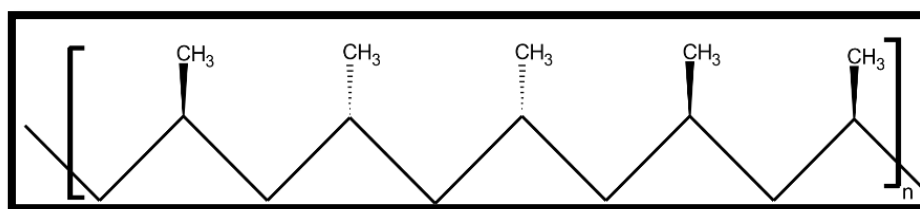


- **Sindiotáctico:** los grupos metilo ocupa posiciones alternas a lo largo de la cadena polimérica, Figura I.9, formando una configuración regular pero debido a su peculiar estructura posee una menor cristalinidad que el PP isotáctico lo que confiere a este tipo de PP mejor resistencia al impacto y mayor transparencia.



**Figura I.9** Estructura química del polipropileno sindiotáctico.

- **Atáctico:** los grupos metilo se orientan de forma aleatoria a lo largo de la cadena polimérica, Figura I.10, dando lugar a un polímero amorfo usado principalmente para adhesivos y alquitranes.



**Figura I.10** Estructura química del polipropileno atáctico.

En materiales compuestos, la principal limitación del uso de polipropileno como matriz es su carácter hidrófobo que impide su compatibilización con refuerzos lignocelulósicos, los cuales presentan un comportamiento hidrófilo. Es por ello que en los materiales compuestos formados por polipropileno y refuerzos lignocelulósicos es necesario el empleo de agentes de acoplamiento o compatibilizantes con el fin de mejorar la interacción entre ambas fases[16].

### 1.2.2.2 Refuerzo

El refuerzo es el constituyente discontinuo del material, es el que aporta la resistencia mecánica, la rigidez y la dureza al material compuesto. Su geometría es fundamental a la hora de definir las propiedades mecánicas del material.

Los tipos de refuerzo se pueden clasificar según su morfología en dos categorías principalmente; fibras y partículas.

- **Fibras:** Los materiales compuestos reforzados con fibras se componen de una fibra como agente reforzante envuelta y ligada por otro componente, matriz. Los composites reforzados con fibra son los más importantes desde el punto de vista tecnológico. Con el empleo de fibras se pretende conseguir materiales con una elevada resistencia y rigidez, a bajas y altas temperaturas, a la vez que una baja densidad. Se deben tener en cuenta una gran cantidad de factores a la hora de diseñar estos materiales como la longitud, el diámetro, la orientación, las propiedades de la fibra y la matriz, la interacción entre ambas fases, etc. Las fibras se pueden clasificar según su longitud en:
  - **Fibras Continuas:** los materiales compuestos reforzados con fibras continuas suelen presentar una alta resistencia a la rotura, un alto módulo de elasticidad, una baja densidad y una gran estabilidad química, aunque su fabricación es más costosa.
  - **Fibras discontinuas:** las fibras discontinuas presentan menor longitud que las fibras continuas. Los composites obtenidos con este tipo de fibra alcanzan propiedades inferiores a los composites reforzados con fibras continuas, aunque su proceso de fabricación es menos costoso. La disposición de las fibras discontinuas en la matriz puede ser de forma aleatoria o unidireccional.
- **Partículas:** los materiales compuestos reforzados con partículas están formados por partículas de un material duro y frágil rodeadas por una matriz más blanda y dúctil. El uso de partículas como material reforzante permite obtener una mayor isotropía de propiedades en el producto. Las partículas de refuerzo utilizadas son habitualmente más duras y resistentes que la matriz, y son utilizadas para mejorar las propiedades mecánicas de ésta. Según el tamaño de las partículas, pueden distinguirse dos tipos de composites:
  - **Composites reforzados por dispersión:** este tipo de composites presentan partículas de tamaño muy pequeño (<100nm), distribuidas de forma homogénea por la matriz. Las interacciones matriz-partícula que conducen a la consolidación ocurren a nivel atómico-molecular y es la matriz la que soporta la mayor parte de las fuerzas que actúan sobre ella.
  - **Composites con partículas grandes:** se emplean partículas de mayor tamaño y sus efectos se producen a nivel macroscópico. Las partículas restringen los movimientos de la matriz soportando una parte importante de las fuerzas que se ejercen sobre ella. Su efectividad aumentará con la cohesión entre la partícula y la matriz. Dicha

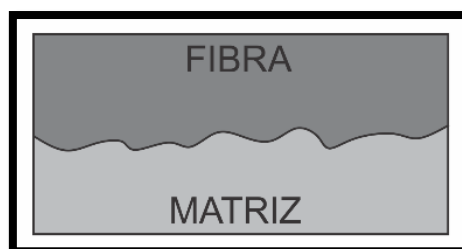
cohesión entre ambas fases será mejor cuanto menor sea el tamaño de la partícula y más homogénea sea su distribución.

### 1.2.2.3 Interfase matriz-refuerzo

La zona de interfase matriz-refuerzo es una región de composición química variable, donde tiene lugar la unión entre la matriz y el refuerzo. Es considerado el tercer constituyente del material compuesto ya que la estructura y las propiedades de la interfase matriz-refuerzo juegan un papel principal en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos. La interfase es la que proporciona continuidad al material, es decir, es la responsable de la unión entre la matriz y el refuerzo y por tanto es la encargada de transferir al refuerzo los esfuerzos que actúan sobre la matriz, además de establecer la continuidad eléctrica y térmica entre los constituyentes.

Para que las propiedades globales del material compuesto sean las deseadas, es necesario controlar las propiedades de la interfase, una mala interacción entre el refuerzo y la matriz hace que la función del refuerzo sea nula ya que la matriz soporta la mayor parte de las tensiones. Para garantizar una adecuada unión entre la matriz y el refuerzo ha de existir una buena mojabilidad del refuerzo por parte de la matriz, que asegure un contacto inicial para luego generar la unión en la interfase, también ha de existir fuerzas de unión suficientes que garanticen la transmisión de esfuerzos de la matriz al refuerzo. La interfase se puede modificar provocando cambios en la superficie del refuerzo para modificar la unión entre éste y la matriz. Algunos de las interacciones que se pueden producir o generar entre el refuerzo y la matriz son [14, 15]:

- Unión mecánica: las rugosidades entre ambas superficies dan lugar a la unión, Figura I.11. A mayor rugosidad más efectiva es la unión en la interfase. Este tipo de unión es poco efectiva para esfuerzos de tracción pero efectiva para esfuerzos cortantes.



**Figura I.11** Unión mecánica.

- **Unión química:** en este tipo de unión se forma un enlace químico entre un grupo químico de la superficie del refuerzo y un grupo químico compatible de la matriz, Figura I.12. La resistencia de la unión depende del número de uniones por unidad de área y del tipo de enlace que se produce.

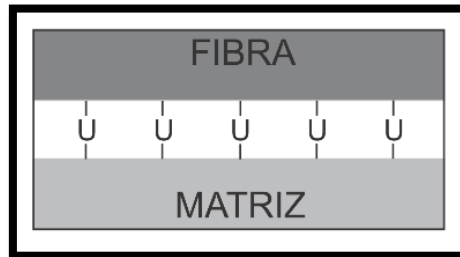


Figura I.12 Unión química

- **Unión electrostática:** este tipo de unión se da cuando las superficies presentan cargas opuestas, es decir una de las superficies tiene carga positiva y la otra negativa, Figura I.13. La fuerza de la interfase dependerá de la densidad de carga. Las interacciones electrostáticas son de rango corto siendo efectivas en distancias muy pequeñas por ello es importante que el refuerzo y la matriz estén en contacto.

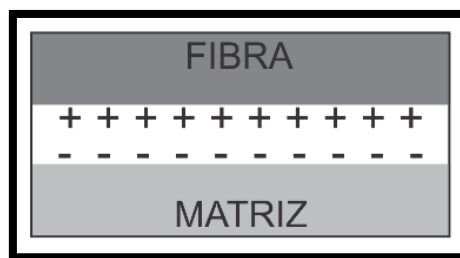


Figura I.13 Unión electrostática.

- **Unión mediante interdifusión:** en este tipo de unión la superficie del refuerzo y de la matriz tienen cadenas poliméricas que se difunden entre ellas, Figura I.14. La resistencia de esta unión dependerá del número de entrelazamientos entre cadenas. La unión mediante interdifusión puede ser promovida por la presencia de agentes plastificantes y disolventes.

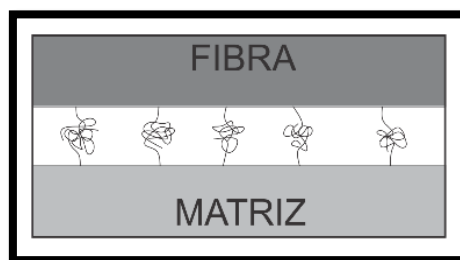


Figura I.14 Unión mediante interdifusión.

### 1.2.3 Biocomposites

Durante los últimos años, ha habido un aumento de la concienciación social en temas medioambientales. Dicho aumento de la preocupación medioambiental ha dado lugar a un mayor avance en la investigación y desarrollo de materiales más respetuosos con el medio ambiente, como es el caso de los biocomposites, entre los que se encuentran los materiales compuestos reforzados con fibras naturales (NFPC-Natural Fiber Plastic Composite) o los materiales compuestos reforzados con partículas de madera/celulosa (WPC-Wood Plastic Composites), los cuales pueden ser una alternativa ecológica a los polímeros de origen petroquímico [17-19].

Definido ampliamente, los biocomposites son materiales compuestos fabricados a partir de refuerzos naturales y polímeros no biodegradables derivados del petróleo tales como PP, PE y epoxi o biopolímeros como PLA y PHAs. Los biocomposites constituidos por refuerzos naturales y plásticos obtenidos de fuentes renovables (biopolímeros) son más respetuosos con el medio ambiente y se denominan “Green Composites” [14].

**Tabla I.3** Clasificación de los biocomposites.

<b>BIOCOMPOSITES</b>			
<b>Parcialmente respetuosos con el medio ambiente.</b>		<b>Totalmente respetuosos con el medio ambiente (Green composites)</b>	
Refuerzo natural	Plásticos derivados del petróleo (PP, PE, etc.)	Refuerzo natural	Bioplástico derivados en fuentes renovables (PLA, PHA etc.)

El empleo de cargas naturales como refuerzo en materiales compuestos ha aumentado considerablemente durante los últimos años ya que dicho tipo de refuerzo presenta una serie de ventajas como es un bajo coste, una baja densidad, son biodegradables, no presentan toxicidad, además al incorporarlas al composite proporciona un buen balance en las propiedades mecánicas y lo más importante es que reduce su impacto medioambiental [19, 20].

Uno de los principales inconvenientes del empleo de cargas naturales en matrices poliméricas es su baja compatibilidad con la mayoría de éstas, debido a que la mayoría de las cargas naturales son materiales lignocelulósicos y por tanto presentan un carácter altamente hidrófilo mientras que la mayoría de las matrices poliméricas son de naturaleza hidrófoba, esta diferencia de comportamiento da lugar a una falta de interacción entre el refuerzo y la matriz lo cual afecta a las propiedades mecánicas finales del material. Una de las soluciones para evitar este problema es el uso de tratamiento superficiales sobre el refuerzo natural que reduzcan su carácter hidrófilo y mejoren así su compatibilidad con la matriz, como

por ejemplo la silanización, o el empleo de agentes compatibilizantes que mejoren la interacción entre ambas fases [21-25]. Otro de los inconvenientes que presenta el empleo de cargas naturales como refuerzo es que da lugar a una elevada capacidad de absorción de agua en el composite, esto es debido a la naturaleza hidrófila del refuerzo, ya que al tratarse de un material lignocelulósico éste contiene una elevada cantidad de celulosa y hemicelulosa con grupos hidroxilos en su estructura, los cuales son capaces de reaccionar con las moléculas de agua, Figura I.15. Por esta razón al incorporar el refuerzo a la matriz polimérica hace que el composite presente una mayor capacidad de absorción de agua que el polímero virgen. Este aumento de la humedad en los composites reforzados con cargas naturales supone un tema crítico, ya que la absorción de agua da lugar a la inestabilidad dimensional del composite [20, 21, 26].

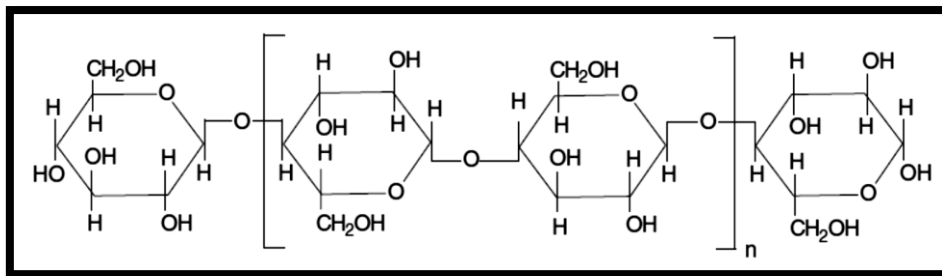


Figura I.15 Estructura química de la celulosa.

### 1.2.3.1 Wood Plastic Composites (WPC)

Los materiales reforzados con partículas de madera (WPC-Wood plastic composites) son materiales constituidos por una matriz, normalmente un polímero termoplástico, como por ejemplo polietileno (PE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), ácido poliláctico (PLA), etc. y un refuerzo de madera que suele estar en forma de partículas, aunque también se usa como refuerzo cualquier otro material celulósico en forma de polvo. La mayoría de ocasiones ambas fases suelen proceder de materiales reciclados lo que hace que dicho material sea todavía más ecológico.

El aspecto final de los composites depende en gran medida del color del refuerzo lignocelulósico y del polímero, pero normalmente este tipo de materiales suelen presentar un aspecto similar al de la madera, es por ello que suelen utilizarse como sustituto de ésta en mobiliario o recubrimientos de superficies en exteriores como pueden ser suelos, sillas o mesas de terraza, también en barandillas o marcos de puertas y ventanas así como en elementos de fachada. Este tipo de material compuesto presenta una serie de ventajas con respecto a la madera como es una menor absorción de agua, mayor resistencia a insectos y a hongos, mayor durabilidad, menor mantenimiento y sobretodo menor impacto medioambiental, es

por ello que cada vez hay más sectores interesados en el uso de este tipo de materiales, como es el caso del sector del automóvil, donde actualmente se emplean para la fabricación de paneles interiores de puertas, parte posterior de los asientos, bandejas para guardar objetos, etc. es decir aquellos elementos estéticos del coche. Otros sectores donde se está implantando el uso de este tipo de composites son el sector eléctrico y el sector de envase y embalaje.



**Figura I.16** Piezas fabricadas con WPC.

Los métodos más utilizados para la obtención de este tipo de composites son la extrusión y el moldeo por inyección, bien por separado o mediante la aplicación de ambos procesos, es decir, primero la extrusión con el objetivo de obtener pellets del material compuesto para posteriormente fabricar la pieza deseada mediante moldeo por inyección. Una de las ventajas de este tipo de material es la facilidad de moldeo que presenta, lo cual permite fabricar cualquier tipo de piezas. Previamente a la obtención de este tipo de composites se ha de realizar el secado del residuo celulósico ya que la presencia de humedad durante el procesado del material puede dar lugar a defectos de superficie o huecos en el interior del mismo. Por otro lado, la temperatura de procesado del material no deberá ser muy elevada (menos de 200°C) ya que la exposición prolongada del residuo celulósico puede favorecer su degradación.

El principal problema de este tipo de materiales, como se ha comentado anteriormente, es la capacidad de absorción de agua que presentan debido al comportamiento hidrófilo del refuerzo celulósico, lo cual afecta a la estabilidad dimensional de las piezas obtenidas. La absorción de agua también puede dar lugar a la degradación del composite y por tanto afectar a sus propiedades mecánicas.





## **II. OBJETIVOS**



## 2.1 OBJETIVO GENERAL

El objetivo global del presente trabajo de investigación es intentar minimizar el impacto medioambiental generado por el residuo de café (posos de café) utilizándolo como materia prima para la obtención de materiales compuestos.

La idea con la que se ha realizado el presente proyecto es la de buscar una aplicación alternativa al residuo de café, en este caso a los posos de café generados a nivel industrial y en el sector servicios, ya que actualmente la mayoría de este residuo acaba depositado en vertederos o incinerados, siendo dichas técnicas poco respetuosas con el medio ambiente. Algunos de los problemas medioambientales generados por los residuos orgánicos en general al ser depositados en vertederos son la emisión de gases a la atmosfera, por la descomposición de los residuos, que contribuyen al efecto invernadero o la contaminación de agua subterráneas por los lixiviados generados en la descomposición. Otro de los problemas es el empleo de espacio en vertederos provocando que la tierra empleada para tal efecto no puede utilizarse en un futuro para otros propósitos debido a la contaminación. En el caso de la incineración, el importante contenido en humedad de este tipo de residuos, disminuye la eficacia del tratamiento, requiriendo un mayor aporte energético para su combustión. Por todo esto buscar posibles usos alternativos al residuo de café tendrá un efecto positivo en el medio ambiente. Partiendo de esta idea, ha surgido la opción de fabricar materiales compuestos utilizando dicho residuo como refuerzo.

## 2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Como se ha explicado en la introducción, una de las principales desventajas del empleo de cargas lignocelulósicas es su baja compatibilidad con muchas matrices poliméricas debido a la diferencia entre el comportamiento hidrófilo del refuerzo y el comportamiento hidrófobo de la matriz, es por ello que en este caso se ha decidido realizar diferentes tratamientos al residuo de café con el objetivo de conseguir mejorar su interacción con la matriz y obtener de esta manera unas mejores propiedades en los biocomposites. Por lo tanto, el objetivo principal del presente estudio es investigar y comparar el efecto de diferentes tipos de tratamientos realizados al residuo de café y del empleo de compatibilizantes en las propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas, mecánico-dinámicas y de absorción de agua de los composites de PP/RC obtenidos mediante moldeo por inyección. En este caso se ha realizado dos tipos de tratamientos diferentes al residuo de café; un tratamiento de silanización con el silano 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano, un tratamiento hidrofóbico con cloruro de palmitoilo, también se ha empleado un agente compatibilizante (PP-g-MA).



### **III. PLANIFICACIÓN**



### 3.1 PLANIFICACIÓN DEL PROYECTO

Una vez planteados los objetivos a alcanzar en el presente proyecto se procede a planificar los pasos que se han de seguir para la fabricación y caracterización de los diferentes biocomposites con los que se realizará la investigación.

En el presente trabajo se van a fabricar cuatro muestras de PP/RC, diferenciadas entre sí por el tratamiento que se les realizará al residuo de café (RC) y por la incorporación o no de un compatibilizante. También se obtendrá una muestra de polipropileno puro para utilizarla como referencia. Para obtener y caracterizar dichas muestras se deben de seguir una serie de pasos, los cuales se muestran a continuación:

- Preparación del residuo de café.
- Tratamiento del residuo de café.
- Caracterización del residuo de café.
- Obtención de los biocomposites.
- Caracterización de los biocomposites.

A continuación se describirá con más detalle cada una de las fases que se han de seguir para la obtención y caracterización de las diferentes muestras.

#### Preparación del residuo de café

En primer lugar se preparará la materia prima, que en este caso se trata de residuo de café, conocido también como posos de café, los cuales se obtienen tras el proceso de extracción del café líquido, que consiste en hacer pasar agua caliente a través de granos de café molidos. Dicha preparación consistirá en secar y pulverizar el residuo de café para posteriormente realizarle los diferentes tratamientos. Los pasos de los que constará esta fase de preparación de la materia prima son:

- Secado del residuo de café.
- Pulverizado del residuo de café.

### Tratamiento del residuo de café

Una vez secado y pulverizado el residuo de café se llevará a cabo los diferentes tratamientos al mismo, obteniéndose tres tipos de residuo de café diferentes:

- Residuo de café sin tratar.
- Residuo de café tratado con el silano 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano.
- Residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo.

### Caracterización del residuo de café

Tras realizar los diferentes tratamientos al residuo de café, se procederá a su caracterización. En este caso la caracterización que se realizará a cada tipo de residuo de café será:

- Caracterización química.
- Caracterización morfológica.
- Capacidad de absorción de agua.

### Obtención de los biocomposites

Una vez tratado y caracterizado el residuo de café, el siguiente paso consistirá en obtener los diferentes composites utilizando como refuerzo en la matriz de polipropileno los residuos de café sin tratar y tratados e incorporando o no un compatibilizante. El procedimiento que se seguirá para fabricar las diferentes muestras será el siguiente:

- Mezclado manual del residuo de café con el polipropileno.
- Mezclado en una extrusora del residuo de café con el polipropileno.
- Obtención de pellets mediante un molino de plástico.
- Obtención de probetas mediante moldeo por inyección.

Este proceso se realizará para cada uno de los tres tipos de residuo de café obtenidos tras los diferentes tratamientos realizados, así como para la muestra en



la que se empleará el residuo de café sin tratar y un compatibilizante, obteniéndose cuatro muestras, que serán:

- Muestra de polipropileno reforzada con residuo de café sin tratar.
- Muestra de polipropileno reforzada con residuo de café sin tratar y un compatibilizante (PP-g-MA).
- Muestra de polipropileno reforzada con residuo de café tratado con silano.
- Muestra de polipropileno reforzada con residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo.

En este caso también se obtendrá una muestra de polipropileno puro (PP) para poder comparar el efecto tras la incorporación del residuo de café.

#### Caracterización de los biocomposites

Una vez obtenidas todas las probetas de PP y de los diferentes composites de PP/RC se llevará a cabo la caracterización de las mismas. En este caso, la caracterización que se realizará a cada una de las muestras será:

- Caracterización mecánica:
  - Ensayo de tracción.
  - Ensayo de flexión.
  - Ensayo de impacto.
  - Ensayo de dureza.
- Caracterización térmica:
  - Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
  - Análisis termogravimétrico (TGA).
- Caracterización mecánico-dinámica (DMA).
- Caracterización morfológica:
  - Microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Capacidad de absorción de agua.

En la figura que se muestra a continuación, Figura III.1 se puede observar de forma esquemática la planificación del presente trabajo de investigación.

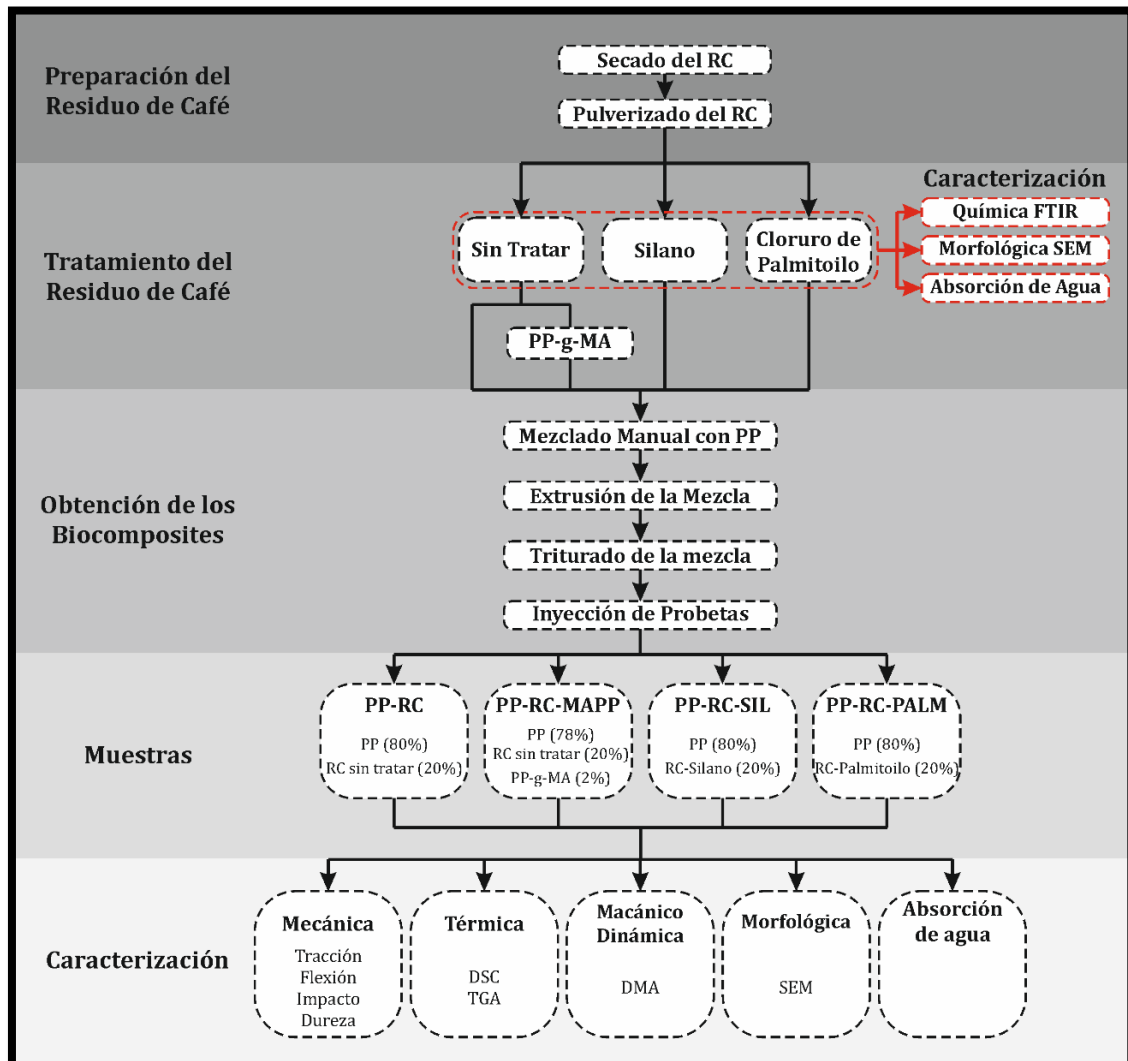


Figura III.1 Esquema de la planificación del trabajo de investigación.

## **IV. EXPERIMENTAL**



## 4.1 MATERIALES

En el siguiente apartado se hará una breve descripción de todos aquellos materiales empleados para la fabricación de los diferentes biocomposites de PP/RC planteados en el presente trabajo.

### Polipropileno (PP)

En el presente trabajo se utilizó como matriz de los biocomposites un polipropileno comercial grado PR290 P1M, suministrado por la compañía REPSOL (REPSOL, Madrid, España). La Tabla IV.1 muestra algunas de sus principales propiedades.

**Tabla IV.1** Propiedades del polipropileno PR290 P1M.

Propiedad	Valor
Índice de fluidez (230°C, 2,16 Kg)	35 g/10min
Densidad	0,905 g/cm <sup>3</sup>

### Residuo de café (RC)

Como refuerzo para la fabricación de los biocomposites se empleó residuo de café, también conocido como posos de café, Figura IV.1, los cuales fueron recogidos de un bar local. Dichos posos de café presentan un elevado contenido de humedad como consecuencia del proceso de extracción al cual han sido sometidos para la obtención del café líquido.



**Figura IV.1** Residuo de café.

La capacidad antioxidante del residuo de café tras ser sometido al proceso de extracción con agua caliente fue determinada mediante el método DPPH y FRAP.

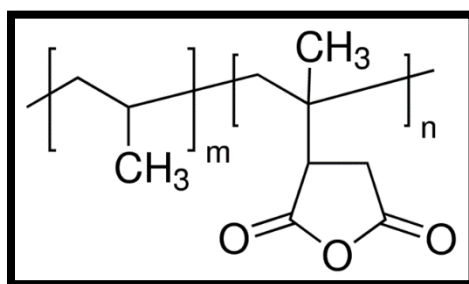
También se analizó el contenido en polifenoles y flavonoides de dicho residuo mediante el método Folin-Ciocalteu. La Tabla IV.2 muestra los resultados obtenidos.

**Tabla IV.2** Capacidad antioxidante y contenido en polifenoles y flavonoides del residuo de café.

Propiedad	Valor
Capacidad Antioxidante, DPPH (%RSA)	86±1
Capacidad Antioxidante, FRAP (mg trolox/g muestra)	1,63±0,16
Flavonoides (mg quercenti/g muestra)	0,96±0,05
Polifenoles FOLIN (mg quercenti/g muestra)	5,10±0,41

### Polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (PP-g-MA)

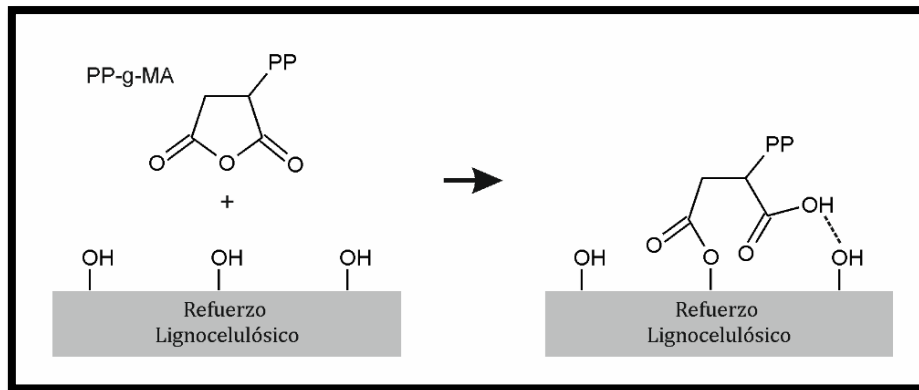
Con el objetivo de mejorar la compatibilidad entre la matriz y el refuerzo de residuo de café se incorporó un 2% en peso de compatibilizante durante el proceso de mezclado físico de uno de los composites. El compatibilizante empleado fue un polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (Polypropylene-graft-maleic anhydride, PP-g-MA), Figura IV.2, el cual fue suministrado por la compañía Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich, Madrid, España).



**Figura IV.2** Estructura química del polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (PP-g-MA).

El polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (PP-g-MA) se empleó para mejorar la compatibilidad entre el refuerzo natural de residuo de café y la matriz polimérica de polipropileno con el fin de conseguir mejorar la adhesión refuerzo-matriz en la interfase. El compatibilizante PP-g-MA se caracteriza por presentar una doble funcionalidad, por un lado, el grupo funcional anhídrido maleico (MA) capaz de reaccionar con los grupos hidroxilos (OH) de la celulosa y hemicelulosa presente en la superficie del residuo de café, y por otro lado, segmentos de polipropileno (PP) que tienden a interactuar con las cadenas de polipropileno de la matriz. La reacción se produce cuando el anillo de anhídrido maleico del compatibilizante se abre con el aumento de la temperatura durante el mezclado, creándose enlaces covalentes y puentes de hidrógeno entre los grupos OH de la celulosa y el anhídrido maleico, por otro lado la cadena de polímero injertado

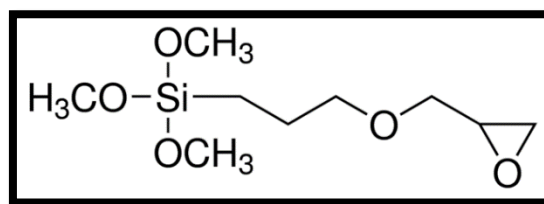
con el anhídrido maleico se entrelaza con la matriz polimérica, Figura IV.3. Por lo tanto, el compatibilizante proporciona un enlace químico estable entre las partículas altamente hidrófilas del residuo de café sin tratar y las cadenas altamente hidrófobas del polipropileno, mejorando así la compatibilidad y la adhesión interfacial entre el refuerzo lignocelulósico y el PP lo que mejora la transmisión de esfuerzos a la carga [27].



**Figura IV.3** Representación esquemática de la reacción del agente compatibilizante con el refuerzo y la matriz.

### Silano

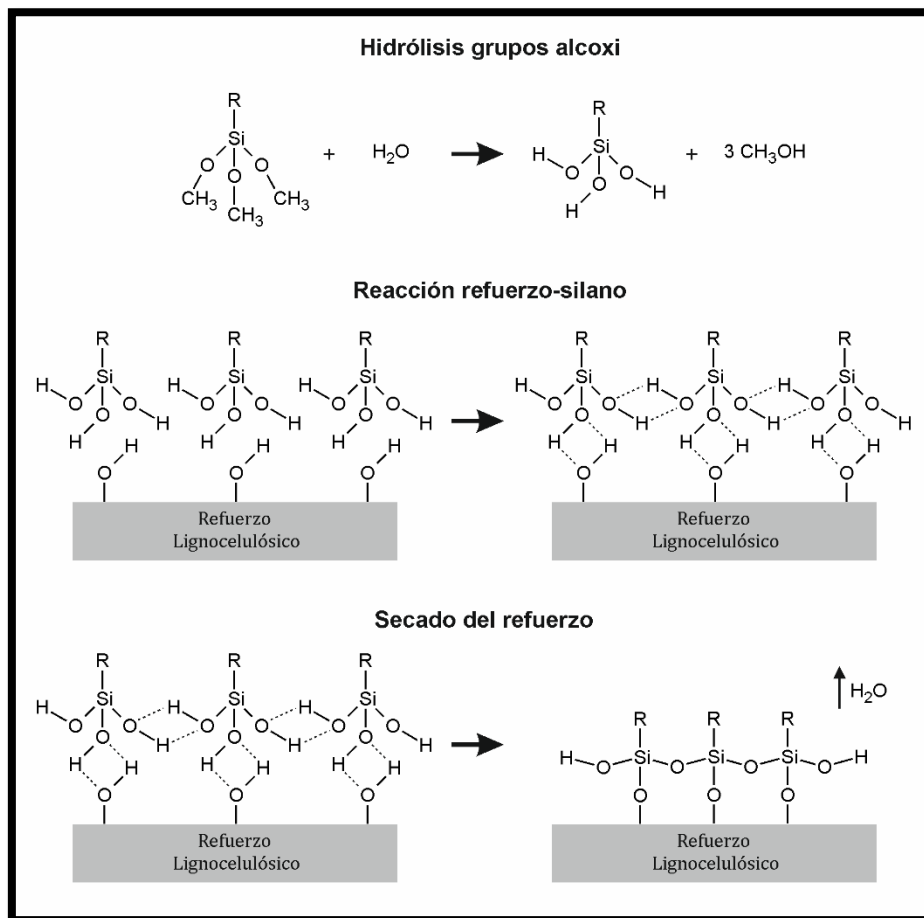
Para la realización del tratamiento superficial de silanización del residuo de café se empleó el silano 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano (3-glycidyloxypropyl trimethoxysilane), Figura IV.4, el cual fue suministrado por la compañía Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich, Madrid, España).



**Figura IV.4** Estructura química del silano 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano

En este caso el tratamiento de silanización se realizó con el objetivo de reducir el carácter hidrófilo del residuo de café y así mejorar su compatibilidad con la matriz polimérica, altamente hidrófoba. Mediante el tratamiento de silanización se consigue que los grupos alcoxi del silano, después de hidrolizarse, reaccionen con los grupos hidroxilo de la celulosa y hemicelulosa del refuerzo dando lugar a una fina capa a alrededor de éste, dicha capa unido a la disminución de grupos hidroxilo libres en la superficie del refuerzo harán aumentar su hidrofobicidad. Para llevar a cabo el tratamiento, en primer lugar se ha de producir la hidrólisis de los grupos

alcoxi del silano, para ello éste se ha de diluir en agua o en cualquier otro disolvente de elevada polaridad. Con este proceso los grupos alcoxi se hidrolizan desprendiéndose moléculas de metanol. Los grupos hidroxilos resultantes de la hidrólisis son grupos altamente reactivos y al ponerlo en contacto con el refuerzo lignocelulósico es muy fácil que se establezcan interacciones entre estos grupos y los grupos hidroxilos del refuerzo, concretamente dichas interacciones serán enlaces por puente de hidrogeno. Al mismo tiempo también es posible que se establezcan interacciones entre los grupos hidroxilo de distintas moléculas del silano. Posteriormente se ha de realizar el secado del refuerzo para consolidar las interacciones producidas. Mediante el secado se produce el desprendimiento de moléculas de agua en las interacciones producidas entre los grupos hidroxilo, tanto del silano con los grupos hidroxilo de la superficie del refuerzo como entre grupos hidroxilo del silano, provocando que los grupos alcoxi hidrolizados reaccionen con la superficie del refuerzo estableciendo reacciones químicas de gran intensidad, con enlaces primarios covalentes, que permiten una buena interacción entre las moléculas del silano y el refuerzo. De manera simultánea, se produce la unión de distintas moléculas del silano mediante enlaces con átomos de oxígeno, Figura IV.5. Una vez finalizado el proceso de silanización se obtiene una fina capa alrededor de la partícula que modificará la naturaleza hidrófila de la misma.

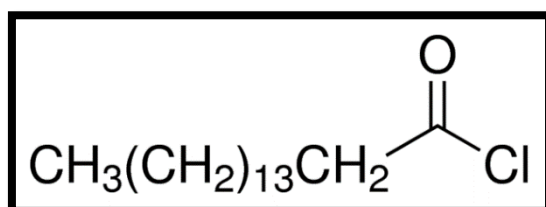


**Figura IV.5** Representación esquemática de la reacción del silano con el refuerzo.



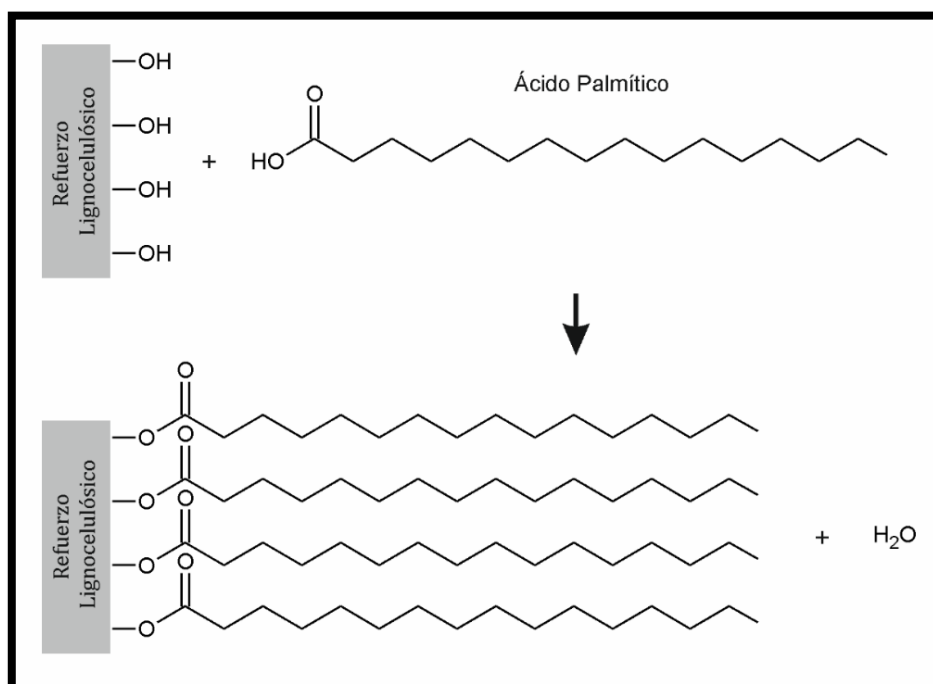
### Cloruro de palmitoilo

El tratamiento hidrofóbico del residuo de café se llevó a cabo con una sal de ácido palmítico llamada cloruro de palmitoilo (Palmitoyl Chloride), Figura IV.6, en presencia de piridina (Pyridine) y 1,2-dicloroetano (1,2-dichloroethane), todos ellos fueron suministrados por la compañía Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich, Madrid, España).



**Figura IV.6** Estructura química del cloruro de palmitoilo.

El tratamiento con cloruro de palmitoilo se realizó con el objetivo de reducir la naturaleza hidrófila del residuo lignocelulósico y obtener de esta manera un refuerzo hidrófobo que presente mayor compatibilidad con la matriz hidrófoba de polipropileno. Con este tratamiento se consigue que los ácidos grasos del ácido palmítico se unan a los grupos hidroxilo de la celulosa y hemicelulosa mediante una reacción de esterificación, Figura IV.7. Dicha reacción da lugar a la formación de una fina capa hidrófoba alrededor de la superficie de la partícula de café la cual le otorga una mayor resistencia a la absorción de agua [28].



**Figura IV.7** Representación esquemática de la reacción del ácido palmítico con el refuerzo.

## 4.2 PROCEDIMIENTO

En el presente apartado se describe el procedimiento seguido, incluyendo los equipos empleados y los parámetros de procesado de los materiales, durante el proceso de obtención de los diferentes biocomposites de PP/RC. En este caso, el proceso seguido para la obtención de los composites se puede dividir en tres etapas, que son:

- Preparación del residuo de café.
- Tratamiento del residuo del café.
- Obtención de los biocomposites.

### 4.2.1 Preparación del residuo de café

A continuación se describe el procedimiento seguido y los equipos empleados en las distintas etapas de las que consta el proceso de preparación del residuo de café. Dichas etapas son:

- Secado del residuo de café.
- Pulverizado del residuo de café.

#### Secado del residuo de café

El residuo de café utilizado como material de refuerzo para el presente estudio contiene una gran cantidad de humedad, ya que previamente ha sido sometido a un proceso de extracción con agua caliente con el objetivo de obtener café líquido. Con el fin de eliminar dicha humedad el residuo de café fue secado, para ello se introdujo en una estufa a una temperatura de 80°C durante 5 horas. Para realizar esta operación se empleó una estufa de convección natural CARBOLITE modelo PN (Carbolite Limited, Hope Valley, Reino Unido), Figura IV.8.



**Figura IV.8** Estufa CARBOLITE modelo PN.

### Pulverizado del residuo de café

Tras secar el residuo de café se realizó el pulverizado del mismo con el objetivo de obtener un tamaño de partícula más pequeño. Para ello se empleó un molinillo de café Moulinex modelo Super Junior “S”, Figura IV.9.



**Figura IV.9** Molinillo de café Moulinex modelo Super Junior “S”.

Tras estas operaciones de preparación se obtuvo el residuo de café sin tratar (RC), el cual se empleó para fabricar dos de las muestras, y partir del cual se realizaron los diferentes tratamientos. En la Figura IV.10, se observa una imagen del residuo de café sin tratar tras ser secado y pulverizado.



**Figura IV.10** Residuo de café sin tratar.

#### **4.2.2 Tratamiento del residuo de café**

A continuación se describe el procedimiento seguido así como los equipos empleados para llevar a cabo los diferentes tratamientos del residuo de café. Dichos tratamientos son:

- Tratamiento del residuo de café con el silano 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano.
- Tratamiento del residuo de café con cloruro de palmitoilo.

##### Tratamiento con silano

El tratamiento del residuo de café con el silano 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano consistió en introducir el residuo de café seco y pulverizado en una disolución de agua/metanol, al 50/50, a la cual se le añadió un porcentaje de silano del 1% con respecto a la cantidad de residuo de café que se trató. En este caso, en un vaso de precipitados se vertió 300ml de agua destilada y la misma cantidad de metanol, a continuación se añadió 1,5 gramos de silano, que correspondía al 1% de la cantidad de residuo de café que se iba a tratar, todo ello se agitó con ayuda de un agitador magnético OVAN modelo MINIMIX (Suministros Grupo Esper, Barcelona, España), Figura IV.11, durante unos pocos minutos. Una vez realizada la disolución, y sin detener la agitación, se añadió los 150 gramos del residuo de café, manteniéndolo dentro de la disolución durante 2 horas. Transcurrido dicho tiempo se sacó el residuo de la disolución, se lavó con agua destilada y se ha dejó secar a temperatura ambiente durante 48 horas.



**Figura IV.11** Tratamiento del residuo de café con 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano.

La figura IV.12 muestra una fotografía del residuo de café tras ser tratado con el silano 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano (RC-SIL).



**Figura IV.12** Residuo de café tratado con 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano.

#### Tratamiento con cloruro de palmitoilo

Para llevar a cabo el tratamiento hidrofóbico del residuo de café con cloruro de palmitoilo en primer lugar se colocó un matraz esférico de tres cuellos dentro de una manta calefactora Thermo Scientific (Fisher Scientific, Madrid, España), Figura IV.13, posteriormente se introdujo dentro de dicho matraz 390ml del disolvente 1,2-dicloroetano y 15 gramos del residuo de café, todo ello se mantuvo en agitación magnética hasta que la manta eléctrica alcanzó la temperatura de trabajo, que en este caso fue de 70°C. Una vez alcanzada dicha temperatura se generó una atmósfera inerte dentro del matraz haciendo circular una corriente de nitrógeno dentro del

mismo y se añadió 21 ml de piridina. Diez minutos después de incorporar la piridina se dejó de inyectar nitrógeno y se incorporó gota a gota 33 ml de cloruro de palmitoilo, manteniendo la agitación a 70°C durante 1 hora después de la incorporación del mismo. Transcurrido dicho tiempo se sacó el residuo de café de la disolución mediante filtración y se lavó con el disolvente 1,2-dicloroetano y posteriormente con agua. Para finalizar, el residuo tratado y lavado se dejó secar durante aproximadamente 12 horas a 80°C en una estufa de convección natural CARBOLITE modelo PN (Carbolite Limited, Hope Valley, Reino Unido), Figura IV.8, [29]. Esta operación se repitió diez veces para obtener la cantidad de residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo necesaria para la fabricación de los composites.



**Figura IV.13** Tratamiento del residuo de café con cloruro de palmitoilo.

La figura IV.14 muestra una fotografía del residuo de café tras ser tratado con cloruro de palmitoilo (RC-PALM).



**Figura IV.14** Residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo.

### 4.2.3 Obtención de los biocomposites

A continuación se describe el procedimiento seguido, los equipos empleados y los parámetros de proceso asociados a las distintas etapas de la que consta el proceso de obtención de biocomposites. Dichas etapas son:

- Preparación de las muestras.
- Fabricación de los biocomposites.

El proceso que se describe a continuación se realizó para cada uno de los composites planteados en el presente trabajo, con el objetivo final de obtener probetas normalizadas con las que poder realizar la posterior caracterización.

#### Preparación de las muestras

En este caso, para la fabricación de cada uno de los biocomposites se empleó una cantidad fija de residuo de café sin tratar o tratado del 20% en peso y una cantidad de polipropileno del 80% en peso con respecto al peso total, exceptuando la muestra en la que se empleó el compatibilizante PP-g-MA, en la cual la cantidad de polipropileno fue del 78% en peso y se utilizó un 2% en peso de compatibilizante. En la Tabla IV.3 se muestra las diferentes formulaciones planteadas en el presente trabajo así como el nombre propuesto para su distinción.

**Tabla IV.3** Formulaciones de los biocomposites de PP/RC.

<b>Muestra</b>	<b>PP</b>	<b>RC sin tratar</b>	<b>RC tratado con silano</b>	<b>RC tratado con Palmitoilo</b>	<b>PP-g-MA</b>
PP	100%	-	-	-	-
PP-RC	80%	20%	-	-	-
PP-RC-MAPP	78%	20%	-	-	2%
PP-RC-SIL	80%	-	20%	-	-
PP-RC-PALM	80%	-	-	20%	-

Una vez planteadas las diferentes formulaciones de los biocomposites de PP/RC se procedió a la preparación de las muestras, para ello en primer lugar se pesó la cantidad de residuo de café, de polipropileno y de compatibilizante correspondiente a cada una de las muestras, para ello se utilizó una báscula electrónica Nahita modelo 5050/6, (Auxilab, S.L., Navarra, España) Figura IV.15. En este caso, la cantidad total fabricada para cada composite fue de 700 gramos. Una vez pesadas las cantidades de cada uno de los componentes de los biocomposite,



éstos se introdujeron en una bolsa Zip y se mezclaron de forma manual, con el objetivo de mejorar el mezclado durante la siguiente etapa de fabricación.



**Figura IV.15** Báscula electrónica Nahita modelo 5050/6.

### Fabricación de los biocomposites

Tras el mezclado manual, cada una de las formulaciones se mezcló en una extrusora de doble husillo, Figura IV.16. El perfil de temperaturas del cilindro extrusor desde la tolva hasta la boquilla en cada una de sus cuatro zonas de calentamiento fue de 180°C, 185°C, 190°C y 195°C respectivamente y la velocidad de extrusión utilizada en todos los casos fue de 40 rpm.



**Figura IV.16** Máquina de extrusión.

Una vez extruidas las diferentes formulaciones, estas se dejaron enfriar a temperatura ambiente y posteriormente fueron trituradas en un molino de plástico, Figura IV.17, con el fin de obtener pellets con los que posteriormente obtener las probetas mediante moldeo por inyección.





**Figura IV.17** Molino de plástico.

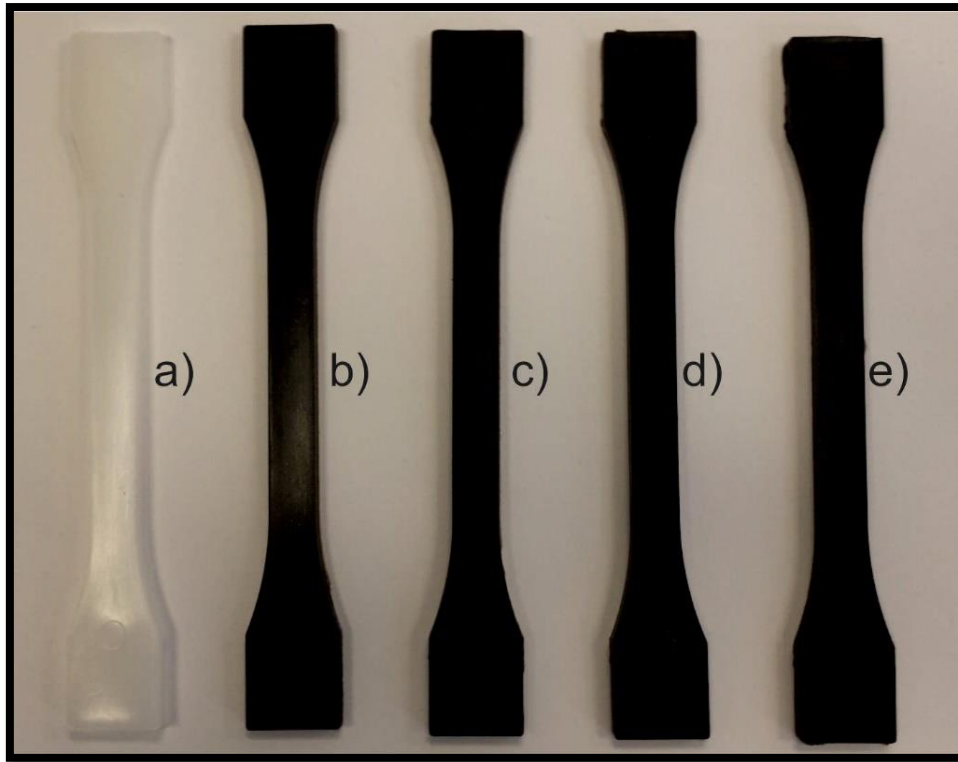
Por último, se obtuvieron probetas normalizadas de tracción y probetas rectangulares (80 x 10 x 4mm) de cada una de las diferentes formulaciones mediante moldeo por inyección, para ello se utilizó una máquina de inyección Meteor 270/75 (Mateu and Solé, Barcelona, España), Figura IV.18, con una temperatura de inyección de 200°C.



**Figura IV.18** Máquina de inyección Meteor 270/75.

Como ya se ha comentado, éste proceso se realizó con cada una de las formulaciones planteadas anteriormente, obteniéndose cinco muestras diferentes. En la Figura IV.19 se observan las cinco muestras obtenidas una vez finalizado el proceso de fabricación. Como se puede apreciar, las muestras en las que se utilizó el residuo de café como refuerzo, (Figura IV.19b-e), adquirieron una tonalidad marrón oscuro, esta tonalidad viene dada por el color característico que presenta el residuo de café, el cual se debe a la reacción de Maillard producidas durante el tostado de los granos de café verdes. La reacción de Maillard da lugar a la producción de melanoidinas, que son las responsables de la coloración final oscura del residuo de café. Además las melanoidinas no solo dan el color tostado al café sino que también

presentan propiedades antioxidantes, antimicrobianas, etc [30, 31]. Esta tonalidad marrón oscura adquirida por los composites de PP/RC puede resultar atractiva, ya que simula el aspecto de algunas maderas oscuras como la madera de Ébano de Gabón, la madera de Wengue o la madera de Ciricote, lo cual puede resultar interesante para su uso en aplicaciones de mobiliario o aplicaciones relacionadas con la industria del automóvil.



**Figura IV.19** Probetas de las diferentes muestras obtenidas: a) PP, b) PP-RC, c) PP-RC-MAPP, d) PP-RC-SIL y e) PP-RC-PALM.

## 4.3 TÉCNICAS DE ENSAYO

A continuación se describen las técnicas de ensayo, los equipos empleados y las condiciones de ensayo utilizadas para la caracterización del residuo de café tras ser sometido a los diferentes tratamientos y para la caracterización de los diferentes biocomposites obtenidos en el presente proyecto.

### 4.3.1 Caracterización del residuo de café

La caracterización realizada al residuo de café sin tratar y tratado con silano y con cloruro de palmitoilo consistió en un análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), un análisis químico mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y un análisis de absorción de agua.

#### 4.3.1.1 Caracterización química

El análisis químico del residuo de café sin tratar y tratado se realizó mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) usando un espectrómetro infrarrojo Perkin-Elmer Spectrum BX (PerkinElmer Spain S.L., Madrid, España), Figura IV.20. Para la realización del ensayo el polvo de cada tipo de residuo de café fue prensado en un disco de KBr. Posteriormente cada disco se introdujo en el espectrómetro y se sometió a 20 escaneos entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $16\text{ cm}^{-1}$ . En este caso utilizó la caracterización química mediante FTIR para determinar la efectividad de los diferentes tratamientos realizados. Para ello se analizó los cambios producidos en la estructura química del residuo de café tras los tratamientos.



Figura IV.20 Espectrómetro infrarrojo Perkin-Elmer.

### 4.3.1.2 Caracterización morfológica

El análisis morfológico de las partículas del residuo de café sin tratar y tratado con silano y cloruro de palmitoilo fue realizado mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) Phenom™ (FEI Company, Eindhoven, Países Bajos), Figura IV.21, con un voltaje de aceleración de 5 kV. Antes de realizar la observación de las muestras con el SEM, éstas fueron recubiertas con una fina capa de aleación oro-paladio en condiciones de vacío con un pulverizador catódico Emitech, modelo SC7620 (Quorum Technologies Ltd., East Suseex, Reino Unido), Figura IV.22, con el objetivo de hacerlas conductoras.



Figura IV.21 Microscopio Electrónico de barrido Phenom™.



Figura IV.22 Pulverizador catódico Emitech.

### 4.3.1.3 Capacidad de absorción de agua

La capacidad de absorción de agua del residuo de café sin tratar y tratado se realizó mediante dos métodos; uno de ellos fue el método de ascenso capilar para

materiales porosos empleado por Trong Dang-Vu [32] y el otro fue la medición de la humectabilidad superficial del residuo mediante un goniómetro. A continuación se describen los equipos y las condiciones de ensayo empleadas para el análisis de la capacidad de absorción de agua del residuo de café.

### Método de ascenso capilar

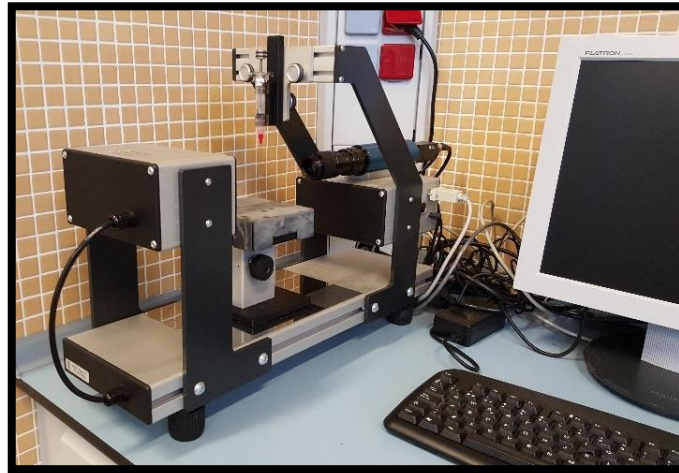
En este caso, se empleó el método de ascenso capilar para materiales porosos empleado por Trong Dang-Vu [32] para medir la capacidad de absorción de agua del residuo de café sin tratar y tratado. Para llevar a cabo dicho método en primer lugar se introdujo el polvo del residuo de café en un cilindro de vidrio de 1 cm de diámetro y se prensó hasta alcanzar una altura de 2 cm dentro del cilindro, una vez prensado la parte inferior se tapó con un filtro. Por otra parte en una balanza de precisión conectada a un ordenador se colocó un recipiente con agua destilada y a continuación se introdujo parte del cilindro con el residuo de café en el interior del agua destilada del recipiente, considerando como tiempo 0 el momento en el que el cilindro tocó el agua. La disminución de la masa del recipiente con el tiempo quedó registrada mediante un programa de ordenador, dicha masa pérdida por el recipiente es la masa absorbida por el residuo de café. Por lo tanto, dicho ensayo determinó la cantidad de agua absorbida (en gr) por el residuo de café con el tiempo y sirvió para determinar la efectividad de los diferentes tratamientos. En este caso el ensayo se realizó para un periodo de tiempo de 125 minutos. La Figura IV.23 muestra el equipo empleado para la medición de la absorción de agua del residuo de café tratado y sin tratar.



**Figura IV.23** Equipo empleado para la medición de absorción de agua del residuo de café.

### Humectabilidad superficial

La humectabilidad superficial del residuo de café sin tratar y tratado se analizó mediante la medición del ángulo de contacto dinámico adquirido por una gota de agua destilada tras ser depositada en la superficie del residuo de café, para ello se empleó un goniómetro Easy drop Standard modelo FM140 (KRÜSS, GmbH, Hamburg, Alemania), Figura IV.24.



**Figura IV.24** Goniómetro Easy drop Standard.

### **4.3.2 Caracterización de los biocomposites**

El análisis de los biocomposites de PP/RC obtenidos y del PP puro se llevó a cabo mediante caracterización mecánica, térmica, mecánico-dinámica, morfológica y el estudio de la capacidad de absorción de agua de los mismos.

#### **4.3.2.1 Caracterización mecánica**

La caracterización mecánica de los composites obtenidos en el presente trabajo y del PP puro consistió en ensayos de tracción, flexión, impacto y dureza. A continuación se describen los equipos y las condiciones de ensayo empleadas para el análisis mecánico de las diferentes muestras.

### Ensayo de tracción

El ensayo de tracción de las diferentes probetas de PP/RC se realizó en una máquina universal de ensayos Ibertest ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España), Figura IV.25, siguiendo la norma ISO 527-1. Todos los ensayos se llevaron a cabo a



temperatura ambiente con una carrera constante de  $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  y una célula de carga de 5 kN. Se ensayaron cinco probetas de cada una de las muestras obtenidas y los valores representativos de resistencia a la rotura y módulo elástico (Módulo de Young) se obtuvieron a partir del promedio de los cinco ensayos.



**Figura IV.25** Máquina universal de ensayos Ibertest ELIB 30.

### Ensayo de flexión

El ensayo de flexión de las probetas de los diferentes composites de PP/RC obtenidos y del PP puro se realizó en una máquina universal de ensayos Ibertest ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España), Figura IV.25, según la norma ISO 178. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente con una velocidad de  $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  y con una célula de carga de 5 kN. Se ensayaron cinco probetas rectangulares ( $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ ) de cada una de las muestras, obteniéndose un valor representativo de resistencia a la rotura y módulo elástico de flexión a partir del valor promedio de los cinco ensayos de cada muestra.

### Ensayo de impacto

Las propiedades de impacto de las diferentes muestras obtenidas se evaluó utilizando un péndulo de ensayo de impacto Charpy Metrotec (Metrotec S.A., San Sebastián, España) con una masa de 1J, Figura IV.26, de acuerdo con la norma ISO 179. El ensayo de impacto se realizó a cinco probetas rectangulares ( $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ ) de cada muestra, a las cuales se les hizo una entalla en "V" a  $45^\circ$  con un radio de entalla de 0,25 mm. El valor representativo de absorción de energía de cada muestra se obtuvo a partir del valor medio de los cinco ensayos realizados.



**Figura IV.26** Máquina de impacto Metrotec.

### Ensayo de dureza

Para el ensayo de dureza de las probetas de cada muestra se empleó un durómetro JBA modelo 673-D (Instrumentos J. Bot S.A., Barcelona, España), Figura IV.27, donde se midió la dureza en la escala de Shore D según indica la norma ISO 868. El ensayo de dureza se realizó en tres probetas de cada una de las muestras, tomando cinco mediciones por cada probeta. El valor representativo de la dureza de cada muestra se obtuvo a partir del valor medio de las 15 mediciones.



**Figura IV.27** Durómetro JBA.



#### 4.3.2.2 Caracterización térmica

La caracterización térmica de los diferentes composites de PP/RC y del PP puro se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA). A continuación se describen los equipos y las condiciones de ensayo empleadas para el análisis térmico de las diferentes muestras.

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

Las transiciones térmicas así como el grado de cristalinidad de los diferentes composites de PP/RC y del PP puro fueron obtenidas mediante un calorímetro DSC Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Suiza), Figura IV.28. En este caso se analizó una pequeña muestra, entre 7 y 10 mg, de cada uno de los materiales y se introdujo cada una de ellas en un crisol normalizado de aluminio. Las muestras fueron sometidas a un programa de temperatura que fue de 30°C a 300°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup> en una atmósfera de aire, ya que se quería analizar el efecto estabilizante de los compuestos fenólicos y de los flavonoides contenidos en el residuo de café en condiciones de oxidación.



**Figura IV.28** DSC Mettler-Toledo 821.

A partir de las curvas calorimétricas obtenidas tras el análisis se determinó la temperatura de fusión ( $T_f$ ), la temperatura de inicio de degradación ( $T_d$ ) y la entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ) de cada uno de los composites de PP/RC así como del PP puro. Para el cálculo del grado de cristalinidad ( $X_c$ ) del PP en cada uno de los composites se empleó la siguiente ecuación:

$$X_c (\%) = 100 \times \left[ \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0 \cdot w} \right]$$

Donde  $\Delta H_f$  es la entalpía de fusión de los composites de PP/RC y del PP,  $\Delta H_0$  es la entalpía de fusión teórica del PP isotáctico totalmente cristalino, considerando dicho valor de  $138 \text{ J g}^{-1}$  [33] y  $w$  es la fracción en peso del PP en los composites de PP/RC.

### Termogravimetría (TGA)

La degradación térmica de los diferentes composites de PP/RC, del PP puro y del residuo de café sin tratar se estudió mediante análisis termogravimétrico (TGA) en un TGA/SDTA Mettler-Toledo 851 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Suiza), Figura IV.29. En éste ensayo se analizó una pequeña cantidad, entre 7 y 8 mg, de cada una de las muestras y se introdujo cada una de ellas en un crisol normalizado de alúmina. Posteriormente cada muestra fue calentada a  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  desde  $30^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de nitrógeno, con un caudal de  $66 \text{ mL min}^{-1}$ . La temperatura de degradación máxima ( $T_{\text{max}}$ ) de los diferentes composites se obtuvo a partir de la primera derivada de las curvas TGA (DTGA).



**Figura IV.29** TGA/SDTA Mettler-Toledo 851.

### **4.3.2.3 Caracterización mecánico-dinámica**

La evolución del módulo de almacenamiento ( $G'$ ), del módulo de pérdidas ( $G''$ ) y del factor de pérdidas ( $\tan \delta$ ) con respecto a la temperatura de cada uno de los composites de PP/RC y del PP puro se obtuvo con un reómetro oscilatorio AR G2 (TA Instruments, New Castle, EEUU), Figura IV.30, en modo torsión. Para la realización del ensayo se emplearon probetas rectangulares con unas medidas de

40 x 10 x 4 mm las cuales fueron sometidas a un programa de temperaturas de 50°C hasta 100°C con una velocidad de calentamiento constante de 2°C min<sup>-1</sup>, una frecuencia de 1 Hz y una deformación constante del 0,1%.



**Figura IV.30** Reómetro oscilatorio AR G2.

#### **4.3.2.4. Caracterización morfológica**

La superficie de fractura de las muestras sometidas al ensayo de impacto fue analizada mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) Phenom™ (FEI Company, Eindhoven, Países Bajos), Figura IV.21, con un voltaje de aceleración de 5 kV. Previamente a la observación de las diferentes muestras, éstas fueron recubiertas con una fina capa de aleación oro-paladio en condiciones de vacío con un pulverizador catódico Emitech, modelo SC7620 (Quorum Technologies Ltd., East Susex, Reino Unido), Figura IV.22, con el objetivo de hacerlas conductoras.

#### **4.3.2.5 Capacidad de absorción de agua**

La capacidad de absorción de agua de los diferentes composites de PP/RC así como del PP puro se llevó a cabo mediante la inmersión de tres probetas rectangulares (80 x 10 x 4 mm) de cada una de las muestras obtenidas en agua destilada a temperatura ambiente, siguiendo las pautas marcadas por la norma ISO 62. El valor representativo de absorción de agua de cada muestra se obtuvo a partir del valor medio obtenido en las tres probetas ensayadas. Antes de empezar el ensayo las muestras fueron secadas en una estufa a 80°C durante 4 horas con el fin de eliminar toda la humedad contenida. El ensayo duró 3 meses y se tomaron

medidas de la absorción de agua de cada muestra cada 3 días. El porcentaje de absorción de agua se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\text{Absorción de agua (\%)} = \frac{(M_f - M_i)}{M_i} \times 100$$

Donde  $M_f$  es la masa final de la muestra, es decir la masa obtenida tras estar sumergida un cierto tiempo y  $M_i$  es la masa inicial de la muestra, obtenida tras ser secada en la estufa.

## **V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

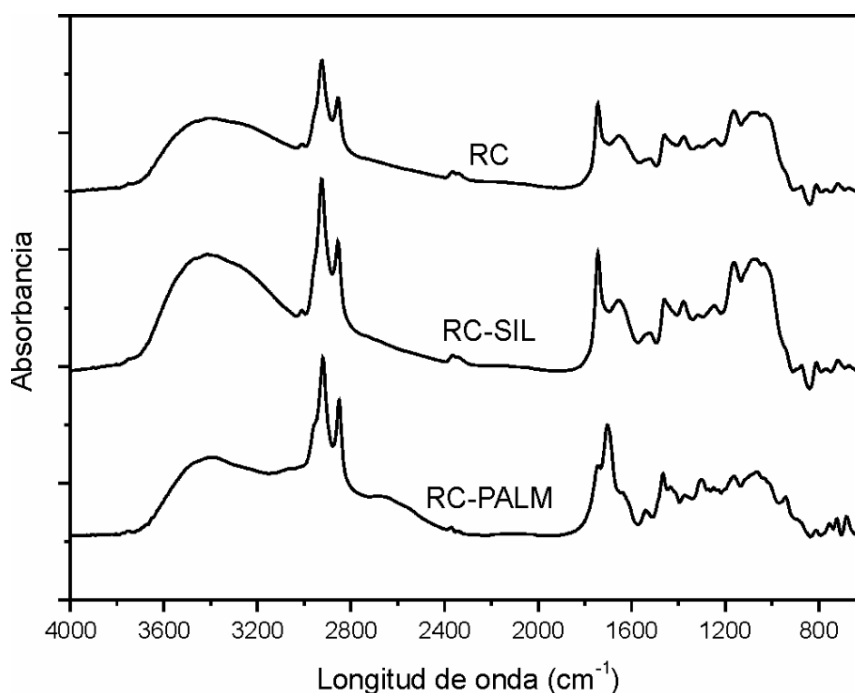


## 5.1 CARACTERIZACIÓN DEL RESIDUO DE CAFÉ

A continuación se muestran los resultados obtenidos tras la caracterización, química, morfológica y de absorción de agua realizada al residuo de café sin tratar y tratado con silano y cloruro de palmitoilo.

### 5.1.1 Caracterización química

El efecto de los diferentes tratamientos realizados al residuo de café en su estructura química fue analizado mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La Figura V.1 muestra el espectro de absorbancia del residuo de café sin tratar (RC), tratado con silano (RC-SIL) y tratado con cloruro de palmitoilo (RC-PALM). Como se puede observar, el residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo sufre un descenso, en comparación con el residuo de café sin tratar, en la intensidad de la banda de absorción localizada entre 3000 y 3600  $\text{cm}^{-1}$ , la cual está asociada a los grupos hidroxilos (-OH) en materiales lignocelulósicos. Dicho descenso está asociado a que el cloruro de palmitoilo reacciona con los grupos hidroxilos de la celulosa y hemicelulosa presentes en la superficie del residuo de café para dar lugar a una fina capa hidrófoba a su alrededor, esto hace que disminuya la cantidad de grupos OH disponibles en la superficie del residuo. Además de una disminución de los grupos hidroxilos, en el espectro del residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo también se observa un incremento en la intensidad del pico de absorción localizado entre 1750 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ , típico de los grupos ésteres (-COOR) de los ácidos carboxílicos, este aumento evidencia que se ha producido un enlace entre las partículas de refuerzo y el cloruro de palmitoilo, dando lugar a una fina capa hidrófoba en la superficie del residuo. El aumento de la hidrofobicidad de las partículas mejorará su compatibilidad con la matriz de polipropileno, la cual presenta un comportamiento altamente hidrófobo. La mejora de la compatibilidad entre refuerzo y matriz tendrá un efecto positivo sobre la transferencia de carga que se reflejará en unas mejores propiedades mecánicas [21, 34]. En el caso del espectro de absorción del residuo de café tratado con silano (RC-SIL) se observa un ligero aumento, con respecto al espectro del residuo de café sin tratar, en la intensidad de los picos localizados a 1108  $\text{cm}^{-1}$  y 1220  $\text{cm}^{-1}$ , estos picos están asociados con la vibración de estiramiento de los enlaces de Si-O-Si/Si-O-C. También se aprecia un ligero aumento en la intensidad del pico localizado a 809  $\text{cm}^{-1}$ , el cual está asociado con los enlaces de Si-C. Estas diferencias con respecto al espectro del residuo de café sin tratar muestran la formación de nuevos enlaces químicos después del tratamiento del residuo de café con el silano, evidenciando la efectividad del mismo [35, 36]. En el espectro del residuo de café tratado con silano también se aprecia como la disminución de la banda de absorción del grupo hidroxilo (OH) es menor que en el caso del residuo de café tratado con palmitoilo.

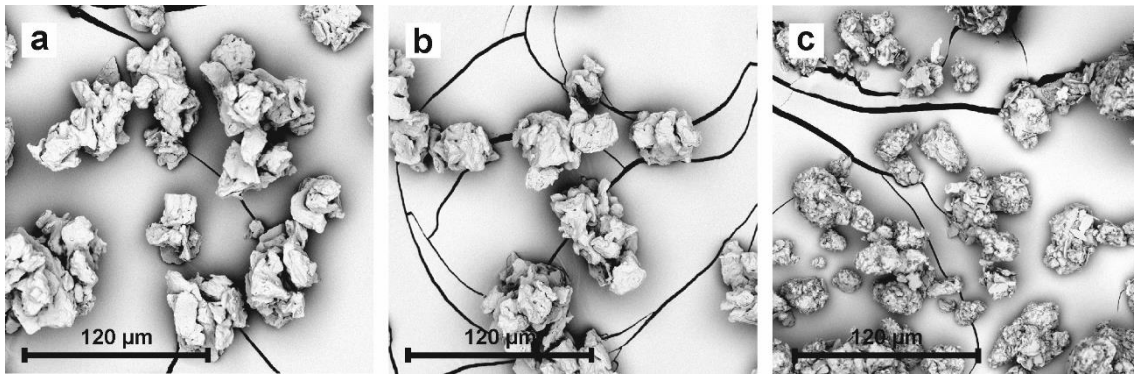


**Figura V.1** Comparativa del espectro FTIR del residuo de café sin tratar y con diferentes tratamientos.

### 5.1.2 Caracterización morfológica

El efecto de los diferentes tratamientos en la morfología de las partículas del residuo de café se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura V.2 se observan las imágenes SEM de las partículas del residuo de café sin tratar, tratado con silano y tratado con cloruro de palmitoilo. Como se puede ver en la imagen correspondiente al residuo de café sin tratar, Figura V.2a, las partículas tienden a formar agregados debido a su carácter altamente hidrófilo. Como se aprecia en la imagen, los agregados presentan un tamaño entre 60 y 80  $\mu\text{m}$  mientras que el tamaño de las partículas individuales está entre 15 y 20  $\mu\text{m}$ . La formación de agregados y por tanto el mayor tamaño de las partículas del residuo dan lugar a una menor dispersión del refuerzo en la matriz de polipropileno, esto unido a la ausencia de un tratamiento que modifique el carácter hidrófilo del residuo afectará de forma negativa en las propiedades de los composites como se comprobará posteriormente. En el caso del residuo de café tratado con silano, Figura V.2b, se observa la misma tendencia que en el caso del residuo de café sin tratar, es decir las partículas siguen formando agregados. Sin embargo en la imagen del residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo, Figura V.2c, se puede apreciar como la tendencia de las partículas a formar agregados es mínima, observándose prácticamente partículas individuales con un tamaño entre 15 y 20  $\mu\text{m}$ . La ausencia de agregados en el residuo de café favorecerá una mejor dispersión del refuerzo en la matriz de polipropileno, lo cual tendrá un efecto positivo en las propiedades del composites.





**Figura V.2** Imágenes SEM a 1000x del residuo de café a) sin tratar, b) tratado con silano y c) tratado con cloruro de palmitoilo.

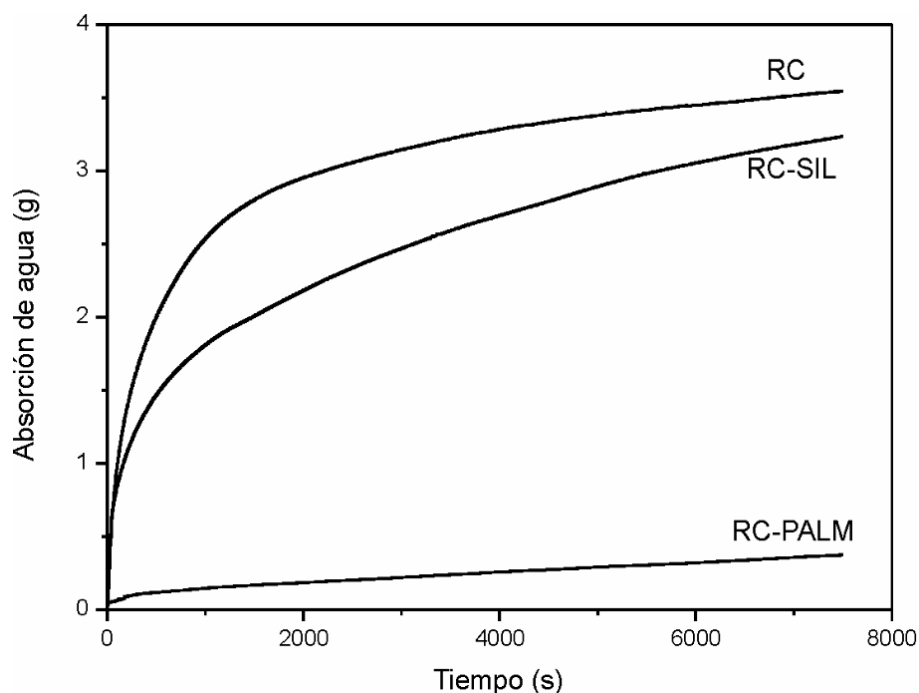
### 5.1.3 Capacidad de absorción de agua

A continuación se muestran los resultados obtenidos tras realizar los ensayos de absorción de agua y de humectabilidad del residuo de café sin tratar y tratado:

#### Método de ascenso capilar

La capacidad de absorción de agua del residuo de café sin tratar (RC), tratado con silano (RC-SIL) y tratado con cloruro de palmitoilo (RC-PALM) se analizó mediante el método de ascenso capilar para materiales porosos empleado por Trong Dang-Vu [32]. La figura V.3 muestra la evolución de la absorción de agua de los diferentes tipos de residuo de café con respecto al tiempo. Como se puede observar en la gráfica, el proceso de absorción de agua se puede dividir en dos etapas; una etapa al principio del proceso de absorción donde la velocidad de absorción es alta, lo cual se muestra con una pendiente pronunciada de la curva, y una segunda etapa, que se da en tiempos mayores, donde la velocidad de absorción se ha estabilizado y la pendiente de la curva es mucho menor. Observando las curvas de la Figura V.3 y teniendo en cuenta ambas etapas se puede ver como el residuo de café sin tratar (RC) es el que mayor cantidad de agua absorbe de los tres (3,5 gr) y el que lo hace con mayor rapidez. Por otro lado el residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo (RC-PALM) es el que menor cantidad de agua absorbe (0,4 gr) y lo hace lentamente con una velocidad de absorción prácticamente constante durante todo el ensayo, ya que no existe prácticamente diferencia entre ambas etapas del proceso de absorción de agua. Con respecto al residuo de café tratado con silano (RC-SIL) se puede ver como éste presenta una absorción de agua ligeramente inferior a la del residuo de café sin tratar (3,2 gr) y con una velocidad de absorción de agua en la primera etapa del proceso muy superior a la del residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo. Este método de absorción de agua evidencia de una forma clara la efectividad de

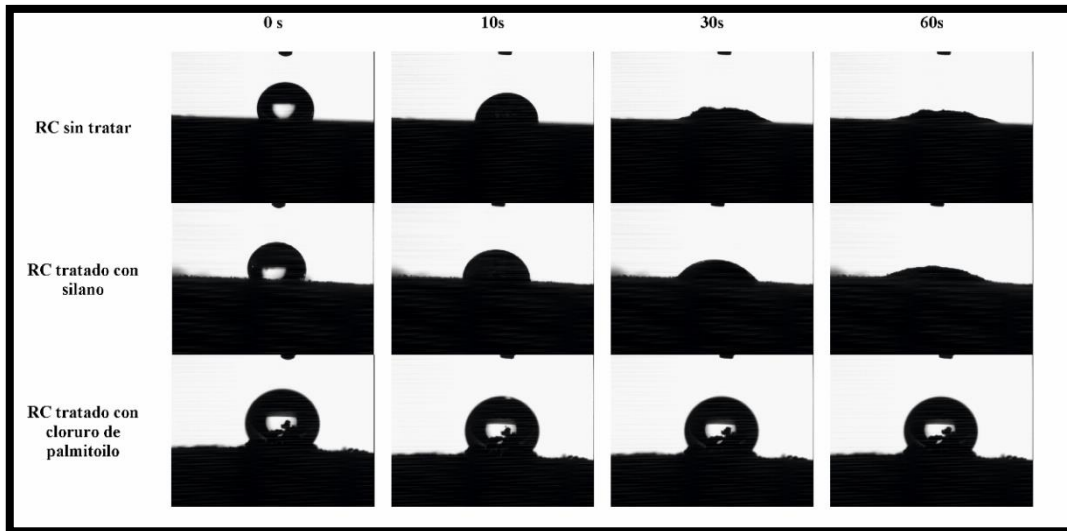
ambos tratamientos destacando la alta eficacia del tratamiento hidrofóbico realizado con el cloruro de palmitoilo.



**Figura V.3** Evolución de la absorción de agua con respecto al tiempo del residuo de café sin tratar y con diferentes tratamientos.

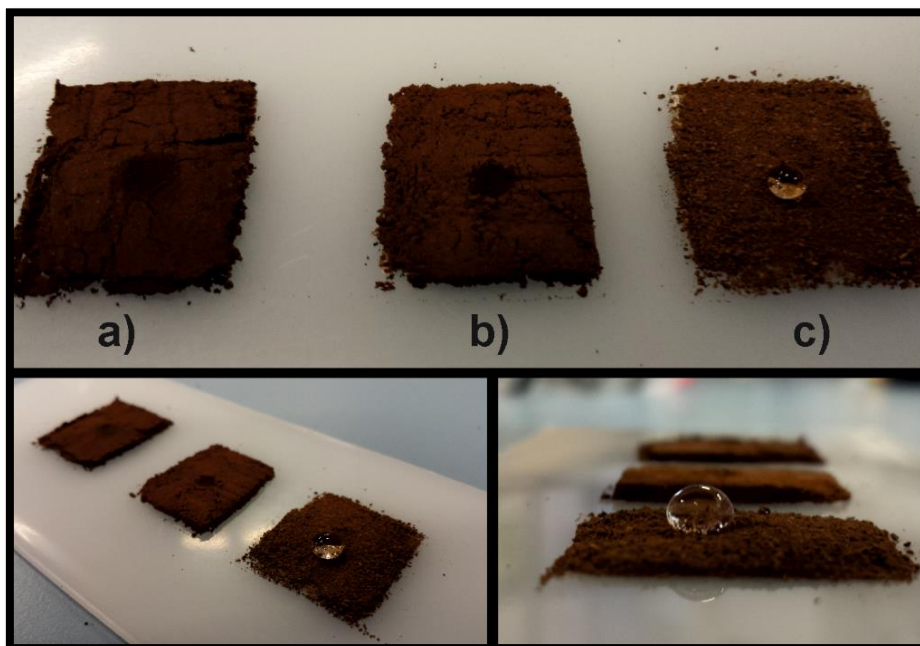
### Humectabilidad superficial

La figura V.4 muestra la evolución del ángulo de contacto con respecto al tiempo de una gota de agua destilada depositada sobre la superficie homogénea del residuo de café sin tratar, tratado con silano y tratado con cloruro de palmitoilo. Como se puede observar en el caso del residuo de café sin tratar, una vez depositada la gota sobre la superficie (tiempo 0), ésta presenta un ángulo de contacto de unos  $120^\circ$ , el cual disminuye rápidamente con el tiempo, consiguiéndose la absorción total de la gota a los 30 segundos aproximadamente. Este mismo comportamiento presenta el residuo de café tratado con silano pero en este caso, la absorción total de la gota se produce más tarde, aproximadamente a los 60 segundos. En el caso del residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo se puede observar mediante las imágenes adquiridas con el goniómetro como el tratamiento ha dotado al residuo de una alta hidrofobicidad que se evidencia en un ángulo de contacto inicial de unos  $140^\circ$ , el cual no varía con el tiempo, manteniéndose constante en tiempos muy superiores a los 60 segundos.



**Figura V.4** Evolución del ángulo de contacto de una gota de agua con respecto al tiempo en la superficie del residuo de café sin tratar y con diferentes tratamientos.

En la figura V.5 se muestran diferentes imágenes fotográficas donde se observa el comportamiento de una gota de agua destilada en la superficie del residuo de café sin tratar (Figura V.5a), tratado con silano (Figura V.5b) y tratado con cloruro de palmitoilo (Figura V.5c) tras 60 segundos. Como se ha comentado anteriormente, en el caso del residuo de café sin tratar y tratado con silano, la gota de agua ha sido absorbida totalmente transcurrido dicho tiempo mientras que en el residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo la gota permanece intacta sobre su superficie.



**Figura V.5** Imágenes fotográficas del comportamiento de una gota de agua sobre la superficie del residuo de café a) sin tratar, b) tratado con silano y c) tratado con cloruro de palmitoilo, tras 60 s.

## 5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS BIOCOSMITES

A continuación se muestran los resultados obtenidos tras la caracterización mecánica, térmica, morfológica, dinámico-mecánica y de absorción de agua realizada a cada uno de los biocomposites obtenidos en el presente trabajo.

### 5.2.1 Caracterización mecánica

La caracterización mecánica consistió en someter a las probetas de PP y a las probetas de los composites de PP/RC a ensayos de tracción, flexión, impacto y dureza. Una vez realizados los diferentes ensayos se han obtenido los siguientes resultados:

#### Tracción

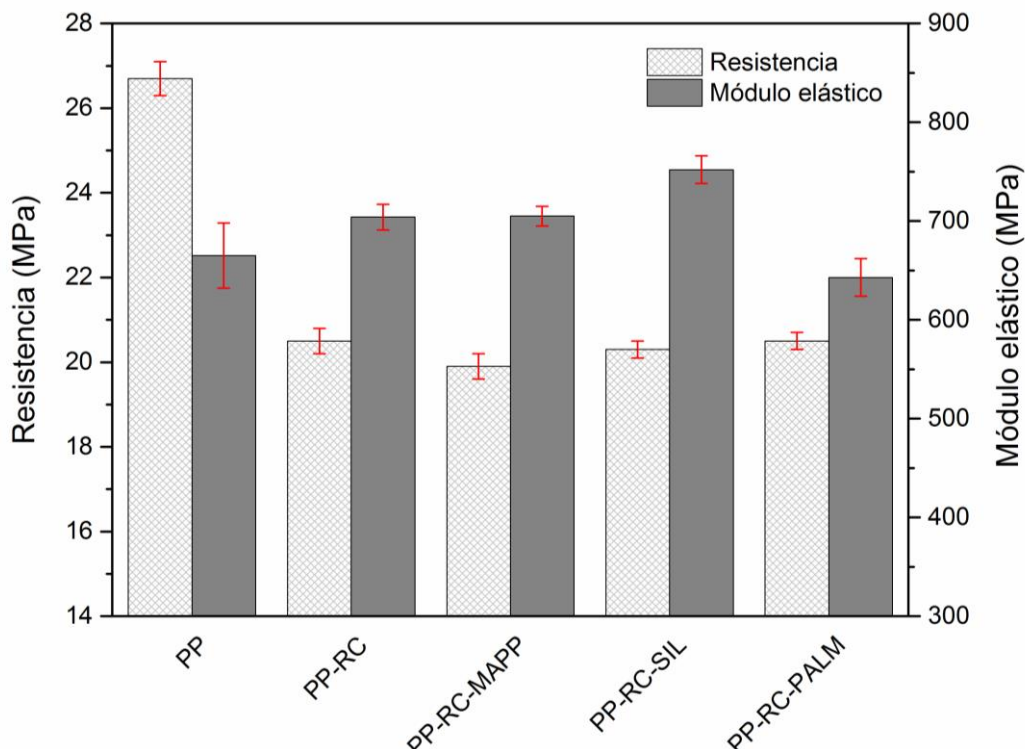
En la Tabla V.1 y en la Figura V.6 se puede observar las propiedades a tracción de los diferentes composites de PP/RC obtenidos así como las del polipropileno puro (PP). Como se puede ver la incorporación del residuo de café a la matriz de PP hace disminuir la resistencia a tracción, pasando de 26,7 MPa del PP a valores aproximados a 20 MPa obtenidos en los composites de PP/RC. Como se observa los valores de resistencia a tracción son muy similares en todos los composites de PP/RC, siendo ligeramente inferior el composite en el que se ha empleado el agente compatibilizante (PP-RC-MAPP), donde se ha obtenido un valor de 19,9 MPa, lo que supone un descenso de más de un 25% con respecto al PP puro. El mayor valor de resistencia a tracción entre los composites de PP/RC se ha obtenido en aquel en el que se ha empleado como refuerzo el residuo de café sin tratar (PP-RC) así como en aquel en el que se ha empleado el residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo (PP-RC-PALM), en ambos casos se ha obtenido un valor de resistencia a tracción de 20,5 MPa, lo que supone un descenso con respecto al PP puro de aproximadamente un 23%. Esta disminución de la resistencia a tracción en los composites de PP/RC es típico en materiales compuestos, ya que la incorporación del refuerzo provoca discontinuidad en la matriz, esto unido a la falta de interacción entre las partículas y la matriz, favorece los fenómenos de concentración de tensiones, lo cual influye negativamente en las propiedades resistentes del material.

Con respecto al módulo elástico a tracción se observa en la Tabla V.1 y en la Figura V.6 como al incorporar el residuo de café éste aumenta ligeramente en todos los composites exceptuando aquel en el que se ha empleado el residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo como refuerzo (PP-RC-PALM), en el cual se ha obtenido un valor de 643 MPa, similar al obtenido en el PP puro, 665 MPa. Esta tendencia contraria a la del resto de composites de PP/RC puede ser debida a una mejor dispersión de las partículas en la matriz así como una mayor interacción entre

partículas y matriz gracias al carácter hidrófobo adquirido por las partículas tras el tratamiento, lo cual da lugar a una disminución de los fenómenos de concentración de tensiones. Del resto de composites de PP/RC aquel en el que se ha empleado como refuerzo el café tratado con silano (PP-RC-SIL) es el que presenta un mayor módulo elástico, 752 MPa, lo que supone un incremento de más de un 13% con respecto al PP puro. En el caso del composite en el que se ha utilizado como refuerzo el residuo de café sin tratar (PP-RC) así como el composite reforzado con residuo de café sin tratar y el compatibilizante (PP-RC-MAPP) el aumento con respecto al PP puro ha sido de aproximadamente el 6%.

**Tabla V.1** Resistencia y módulo de tracción del PP y de los diferentes composites de PP/RC.

Muestras	Propiedades a tracción	
	Resistencia (MPa)	Módulo elástico (MPa)
PP	26,7±0,4	665±33
PP-RC	20,5±0,3	704±13
PP-RC-MAPP	19,9±0,3	705±10
PP-RC-SIL	20,3±0,2	752±14
PP-RC-PALM	20,5±0,2	643±19



**Figura V.6** Comparativa de las propiedades de tracción (resistencia y módulo) del PP y de los diferentes composites de PP/RC.

## Flexión

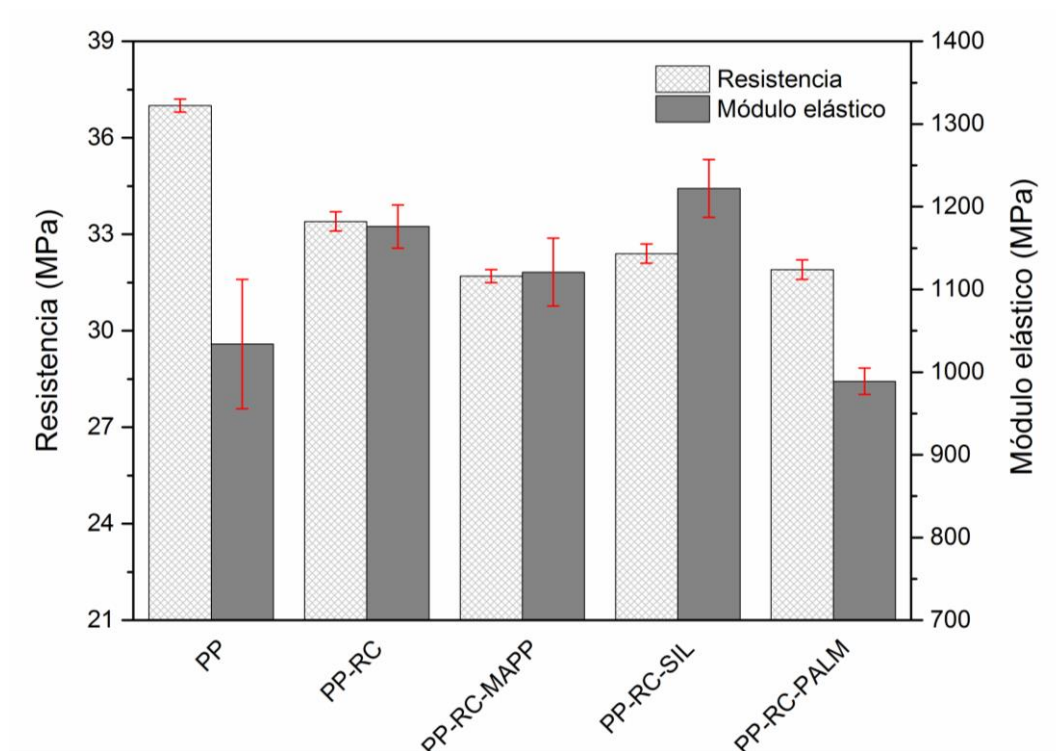
Las propiedades de flexión del PP puro y de los composites de PP/RC se muestran en la Tabla V.2 y en la Figura V.7. Como se observa, al igual que ocurre en tracción, la incorporación del residuo de café al polipropileno hace disminuir ligeramente la resistencia a flexión en comparación con el PP puro. En este caso el valor de resistencia a flexión del PP puro es de 37 MPa mientras que en los composites de PP/RC dicho valor de resistencia se encuentra entre aproximadamente los 32 y los 33 MPa, presentando valores de resistencia a flexión similares entre ellos. Entre los cuatro composites de PP/RC el menor descenso de resistencia a flexión con respecto al PP puro se ha producido en el composite en el que se ha empleado como refuerzo el residuo de café sin tratar (PP-RC), 33,4 MPa, lo que supone una disminución de la resistencia a flexión con respecto al PP puro del 9,7%. Por otro lado el valor más bajo de resistencia a flexión se ha obtenido en el composite en el que se ha empleado el agente compatibilizante (PP-RC-MAPP), 31,7 MPa, lo que representa una disminución con respecto al valor de resistencia obtenido en el PP puro de aproximadamente el 14,3%. En el caso de los composites en los que se ha empleado como refuerzo el residuo de café tratado con silano (PP-RC-SIL) y tratado con cloruro de palmitoilo (PP-RC-PALM) los valores de resistencia a flexión obtenidos han sido de 32,4 y 31,7 MPa lo que supone una disminución con respecto al PP puro del 12,4% y del 13,8% respectivamente. La disminución de la resistencia a flexión en los composites de PP/RC está relacionada con la falta de adherencia entre las partículas y la matriz de PP, lo cual favorece la formación de zonas de interfaz débiles donde la transferencia de cargas desde la matriz al refuerzo no se produce adecuadamente [37].

Con respecto al módulo de flexión se puede ver en la Tabla V.2 y en la Figura V.7 como éste incrementa ligeramente con respecto al PP puro en todos los composites de PP/SCG, excepto en el que se ha empleado el residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo (PP-RC-PALM) donde se ha obtenido un valor similar al del PP puro. El aumento del módulo en los composites se debe principalmente a la menor deformación producida en el material tras incorporar la carga ya que el módulo representa una relación entre la tensión aplicada y la deformación. La menor deformación en los composites se produce por la falta de continuidad de la matriz tras incorporar el refuerzo así como por la falta de interacción entre las partículas y la matriz de polipropileno. Entre los composites de PP/RC en los que se ha incrementado el valor del módulo con respecto al PP puro ha sido en el que se ha empleado como refuerzo el café tratado con silano (PP-RC-SIL) en el que se ha obtenido un valor de módulo elástico mayor, 1222 MPa, lo que supone un incremento de aproximadamente el 18% con respecto al PP puro, 1034 MPa. En el caso del composite reforzado con el residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo (PP-RC-PALM), como se ha comentado anteriormente, el módulo de flexión es similar al del PP puro, esto podría ser debido a una mejor dispersión de

las partículas en la matriz en comparación con el resto de composites de PP/RC, ya que si hay una mejor dispersión de las partículas aumenta la interacción entre carga y matriz, disminuyendo la fragilidad del material. De forma general, la incorporación del residuo de café al PP da lugar a propiedades mecánicas típicas de los materiales reforzados con partículas, una disminución de la resistencia a la rotura y un ligero aumento del módulo elástico.

**Tabla V.2** Resistencia y módulo de flexión del PP y de los diferentes composites de PP/RC.

Muestras	Propiedades a flexión	
	Resistencia (MPa)	Módulo elástico (MPa)
PP	37,0±0,2	1034±78
PP-RC	33,4±0,3	1176±26
PP-RC-MAPP	31,7±0,2	1121±41
PP-RC-SIL	32,4±0,3	1222±35
PP-RC-PALM	31,9±0,3	989±16



**Figura V.7** Comparativa de las propiedades de flexión (resistencia y módulo) del PP y de los diferentes composites de PP/RC.

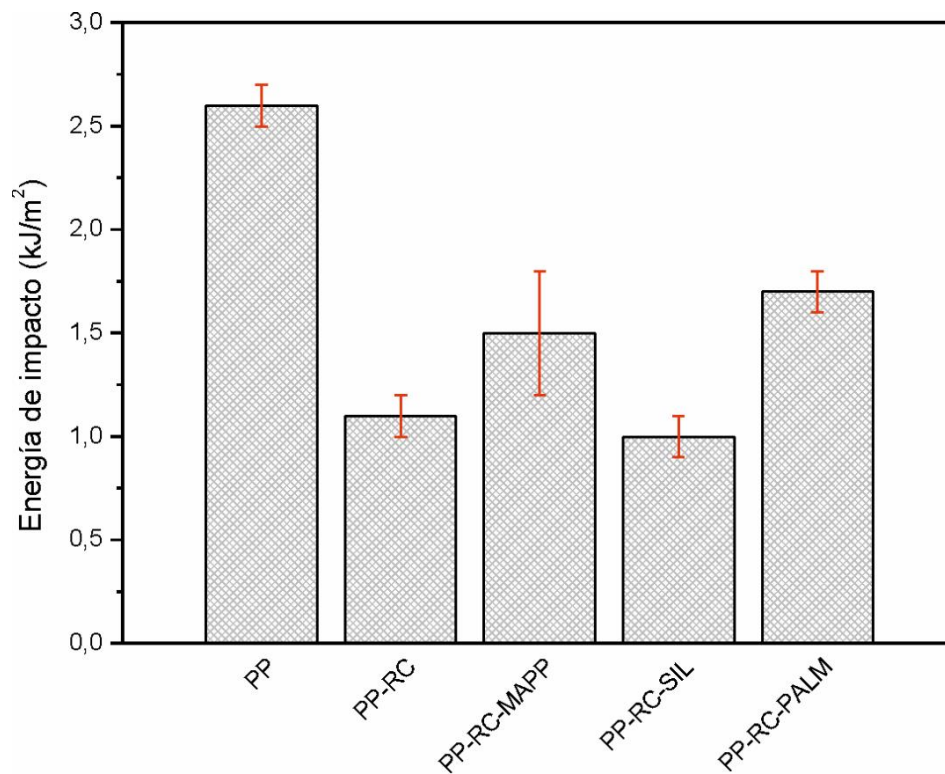
## Impacto

La Tabla V.3 y la Figura V.8 muestran los resultados de absorción de energía obtenidos tras el ensayo de impacto del PP puro y de los composites de PP/RC. Como se puede observar la incorporación del residuo de café al polipropileno hace disminuir significativamente la absorción de energía de impacto, esto es debido a la falta de interacción entre las partículas y la matriz lo cual favorece la formación de microgrietas en la interfase entre ambas cuando se le somete a condiciones de impacto, dichas microgrietas se propagan fácilmente por la matriz debido principalmente a su falta de continuidad, haciendo el material más frágil [27]. Sin embargo si se compara los composites de PP/RC se puede ver como el composite al que se le ha incorporado el residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo (PP-RC-PALM) es el que presenta una mayor absorción de energía de los cuatro,  $1,7 \text{ kJ m}^{-2}$ , lo que representa un aumento de más del 54% con respecto al composite reforzado con el residuo de café sin tratar (PP-RC). Esta mayor absorción de energía se debe a la existencia de una mejor interacción entre el refuerzo y la matriz, ya que el tratamiento con cloruro de palmitoilo proporciona una alta hidrofobicidad al residuo de café haciéndolo más compatible con la matriz hidrófoba de polipropileno, esta mayor compatibilidad dificulta la formación y la propagación de microgrietas dando lugar a valores de absorción de energía superiores [38, 39]. Como se puede ver el empleo del agente compatibilizante (PP-RC-MAPP) también aumenta ligeramente la absorción de energía de impacto con respecto al composite con el residuo de café sin tratar (PP-RC), en este caso dicho aumento ha sido de aproximadamente un 36%. Éste aumento se debe principalmente a la mejor interacción adquirida entre las partículas y la matriz gracias al empleo del compatibilizante, ya que el compatibilizante actúa como puente entre las partículas hidrófilas de residuo de café y las cadenas hidrófobas de PP mejorando su interacción y dificultando así la formación y propagación de microgrietas, lo cual tiene un efecto positivo en la energía de absorción de impacto [33, 40]. Con respecto al composite en el que se ha empleado el residuo de café tratado con silano (PP-RC-SIL) se observa como los valores de absorción de impacto obtenidos son prácticamente idénticos a los obtenidos en el composite con el residuo de café sin tratar (PP-RC).

**Tabla V.3** Valores de energía de impacto del PP y de los diferentes composites de PP/RC.

<b>Muestras</b>	<b>Energía de impacto (kJ/m<sup>2</sup>)</b>
PP	$2,6 \pm 0,1$
PP-RC	$1,1 \pm 0,1$
PP-RC-MAPP	$1,5 \pm 0,3$
PP-RC-SIL	$1,0 \pm 0,1$
PP-RC-PALM	$1,7 \pm 0,1$





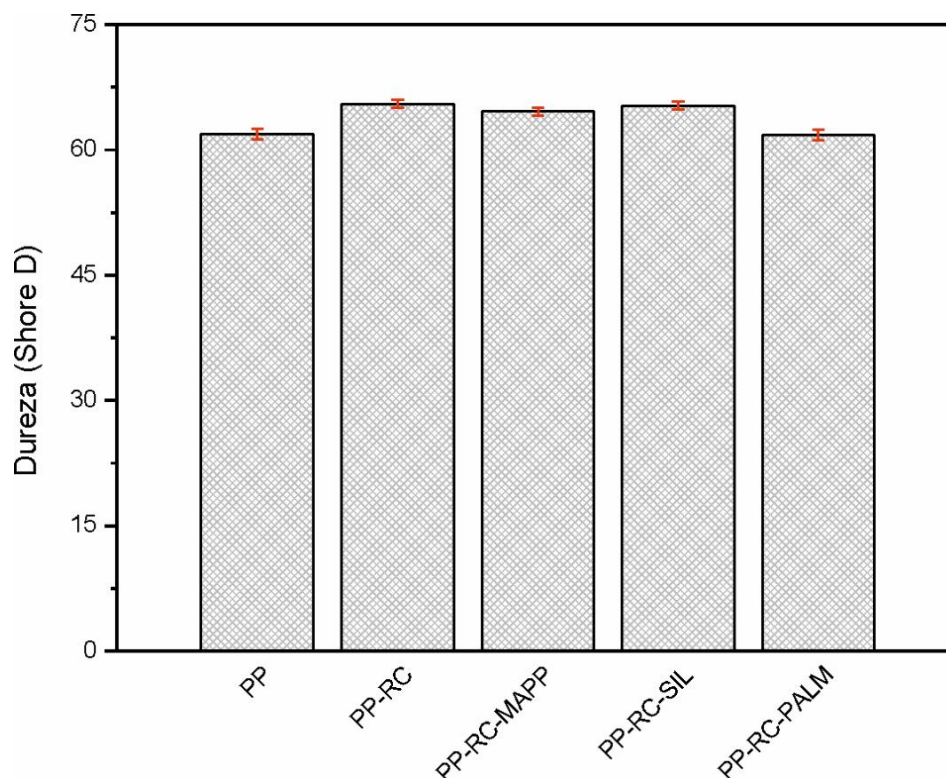
**Figura V.8** Comparativa de la energía de impacto del PP y de los diferentes composites de PP/RC.

### Dureza

Los resultados de dureza Shore D obtenidos tras el ensayo de dureza realizado a las probetas de PP, así como a las probetas de cada uno de los composites se muestran en la Tabla V.4 y la Figura V.9. Como se observa la incorporación del residuo de café al polipropileno hace aumentar la dureza con respecto al PP puro, excepto en el caso del composite en el que se ha empleado como refuerzo el residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo (PP-RC-PALM) donde se ha obtenido una dureza similar a la del PP, esto puede ser debido a la mejor dispersión conseguida por el residuo de café en la matriz de PP tras el tratamiento realizado. Con respecto al resto de composites de PP/RC se observa que todos ellos presentan una dureza similar, con un valor de dureza de aproximadamente 65 Shore D, lo que supone un incremento con respecto a la dureza del PP puro de aproximadamente un 5%. Es en el caso del composite en el que se ha empleado el agente compatibilizante PP-g-MA (PP-RC-MAPP) donde se ha obtenido un valor de dureza ligeramente inferior, 64,6 Shore D.

**Tabla V.4** Valores de dureza Shore D del PP y de los diferentes composites de PP/RC.

Muestras	Dureza (Shore D)
PP	61,9±0,6
PP-RC	65,5±0,5
PP-RC-MAPP	64,6±0,5
PP-RC-SIL	65,3±0,5
PP-RC-PALM	61,8±0,6

**Figura V.9** Comparativa de dureza Shore D del PP y de los diferentes composites de PP/RC.

### 5.2.2. Caracterización térmica

La caracterización térmica del PP puro y de los composites de PP/RC consistió en un análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y en un análisis termogravimétrico (TGA). Una vez realizados los diferentes ensayos se han obtenido los siguientes resultados:

#### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

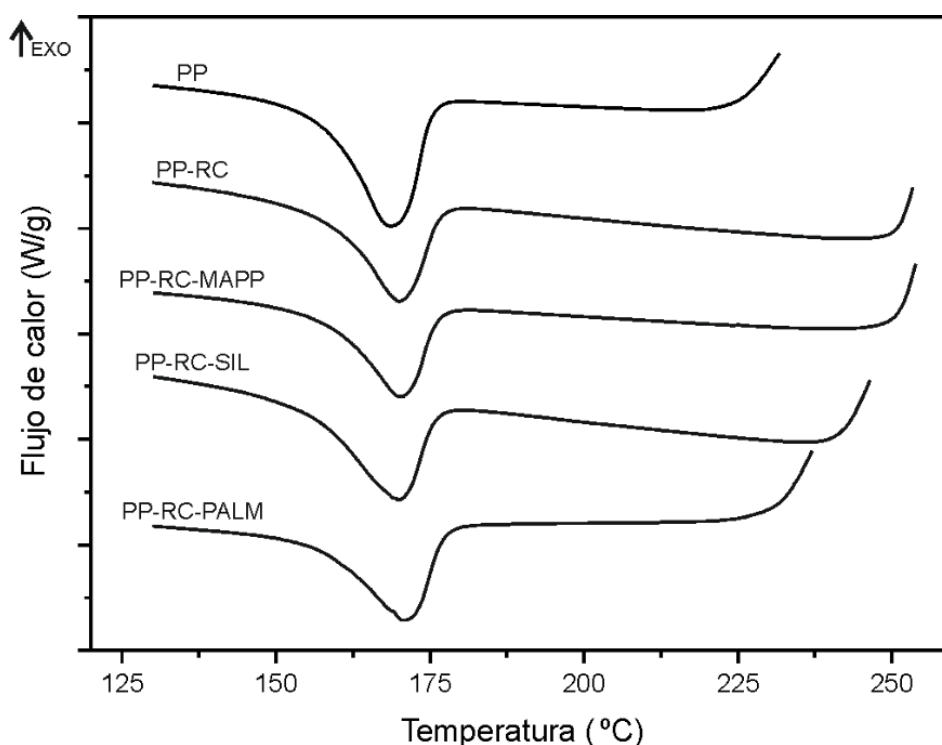
La Figura V.10 muestra las curvas DSC del PP puro y de los diferentes composites de PP/RC, a partir de las cuales se han obtenido los valores de temperatura de fusión

( $T_f$ ), temperatura de inicio de degradación ( $T_d$ ) y entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ) de cada una de las muestras, los cuales se muestran en la Tabla V.5. Como se puede observar, la temperatura de fusión ( $T_f$ ) es prácticamente idéntica para todas las muestras, encontrándose dicha temperatura en el intervalo entre 169°C y 171°C. Sin embargo en la temperatura de inicio de degradación ( $T_d$ ) sí que se observan diferencias notables entre las muestras. Como se puede ver tanto en el composite reforzado con el residuo de café sin tratar (PP-RC) como en el composite en el que se ha empleado como refuerzo el residuo de café sin tratar y el agente compatibilizante (PP-RC-MAPP) se produce un aumento de casi 20°C en la temperatura de degradación de ambos composites con respecto a la temperatura de degradación de PP puro, 231,3°C, lo cual supone un incremento de temperatura de más de un 8%. Este aumento de la estabilidad térmica en los composites reforzados con el residuo de café sin tratar está directamente relacionado con la presencia de compuestos fenólicos en dicho residuo. En estos composites donde se ha empleado como refuerzo el residuo de café sin ser sometido a ningún tratamiento los compuestos fenólicos están directamente en contacto con las cadenas de polipropileno y pueden proporcionarle fácilmente sus propiedades antioxidantes. Por otro lado se puede ver como en el caso del composite reforzado con el residuo de café tratado con silano (PP-RC-SIL) y en el caso del composite reforzado con el residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo (PP-RC-PALM) el aumento de la temperatura de degradación con respecto del PP puro es menor que para el caso de los composites en los que se ha empleado el residuo de café sin tratar. En el caso del composite con el residuo de café silanizado (PP-RC-SIL) el aumento de la temperatura con respecto al PP puro ha sido de 9,3°C lo que supone un aumento del 4%, sin embargo para el composite reforzado con el residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo (PP-RC-PALM) la temperatura de degradación se ha mantenido prácticamente igual a la del PP puro. Este menor o nulo aumento de la temperatura de degradación puede ser debido a la formación de una fina capa de recubrimiento en las partículas tras los diferentes tratamientos realizados la cual dificulta o impide la migración de los compuestos fenólicos del residuo de café a la matriz de polipropileno y por tanto no tienen efecto en la degradación termo-oxidativa del composite.

Con respecto a la cristalinidad, se puede ver en la Tabla V.5 como el porcentaje de cristalinidad ( $X_c$ ) de los diferentes composites de PP/RC no presenta cambios significativos tras incorporar el refuerzo de café con respecto al PP puro, presentando todas las muestras valores de cristalinidad muy similares entre 71% y 73%, por lo que tras la incorporación del residuo no se observa ningún efecto nucleante sobre la cristalización del PP. Normalmente el efecto nucleante se suele dar en composites con bajos porcentajes de carga, entre un 5% y un 10% en peso, permaneciendo constante la cristalinidad para altos contenidos de carga, como es el caso de la presente investigación donde se ha empleado un 20% en peso de refuerzo [41, 42].

**Tabla V.5** Parámetros térmicos del PP y de los diferentes composites de PP/RC obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Muestras	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (Jg <sup>-1</sup> )	X <sub>c</sub> (%)	T <sub>d</sub> (°C)
PP	169,5	-101,5	73,6	232,3
PP-RC	170,1	-101,1	73,3	251,3
PP-RC-MAPP	170,2	-100,5	72,8	250,7
PP-RC-SIL	169,9	-102,0	73,9	241,6
PP-RC-PALM	170,8	-99,1	71,8	231,2

**Figura V.10** Curvas DSC del PP y de los diferentes composites de PP/RC.

### Termogravimetría (TGA)

Las curvas termogravimétricas así como la derivada de las curvas termogravimétricas (DTGA) de los diferentes composites de PP/RC, del PP puro y del residuo de café sin tratar se observan en la Figura V.11 y en la Figura V.12 respectivamente. Como se puede ver en ambas gráficas la degradación del residuo de café se produce en cuatro etapas diferentes. La primera de las etapas tiene lugar entre 50°C y 170°C, en ella se produce la evaporación de la humedad contenida en el residuo, produciéndose una pérdida de peso de alrededor del 7%. La segunda etapa ocurre entre 170°C y 350°C y es atribuida a la despolimerización térmica de la hemicelulosa del residuo, con una pérdida de peso de aproximadamente el 43%. La tercera etapa de degradación tiene lugar entre los 350°C y 430°C, donde se

produce una pérdida de peso de cerca del 17% debida principalmente a la degradación de la celulosa presente en las partículas del residuo de café. La última etapa de degradación ocurre a partir de los 430°C donde se produce la máxima degradación de la lignina, aunque debido a su compleja estructura una parte de su degradación ha tenido lugar lentamente a lo largo de todo el rango de temperaturas [43, 44]. Con respecto al PP puro se observa en las gráficas como su degradación térmica sucede en un único paso entre aproximadamente 250°C y 550°C, donde se produce una pérdida de peso superior al 95%, teniendo su degradación máxima a 443°C aproximadamente. Por otro lado se observa como los composites de PP/RC se degradan en dos etapas, la primera de ellas comienza alrededor de los 200°C-250°C y se debe principalmente a la descomposición térmica de la celulosa y la hemicelulosa contenida en el residuo de café. En la gráfica se puede apreciar como en esta primera fase, la pérdida de peso del composite reforzado con el residuo de café sin tratar (PP-RC), del composite con el residuo de café sin tratar y el agente compatibilizante (PP-RC-MAPP) y del composite reforzado con el residuo de café tratado con silano (PP-RC-SIL) presentan una pérdida de peso similar, sin embargo el composite reforzado con el residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo (PP-RC-PALM) la pérdida de peso en esta primera etapa es inferior, esto evidencia un claro efecto protector de la capa hidrófoba que rodea a las partículas tras el tratamiento, la cual protege a las partículas de la degradación. La segunda etapa de degradación de los composites de PP/RC tiene lugar alrededor de los 400°C y corresponde principalmente a la degradación térmica las cadenas de PP. Como se puede observar en las gráficas, Figura V.11 y Figura V.12, la incorporación del residuo de café al PP hace que la temperatura de degradación máxima de la segunda etapa de degradación de los composites sea mayor a la temperatura de degradación máxima del PP puro, lo cual puede ser debido a la presencia de compuestos fenólicos presentes en el residuo de café que gracias a su capacidad antioxidante hace retrasar la degradación de las cadenas de PP en los composites de PP/RC. Al final del proceso de degradación se puede observar como el peso residual en los diferentes composites es muy similar y ligeramente superior al del PP puro [45-47].

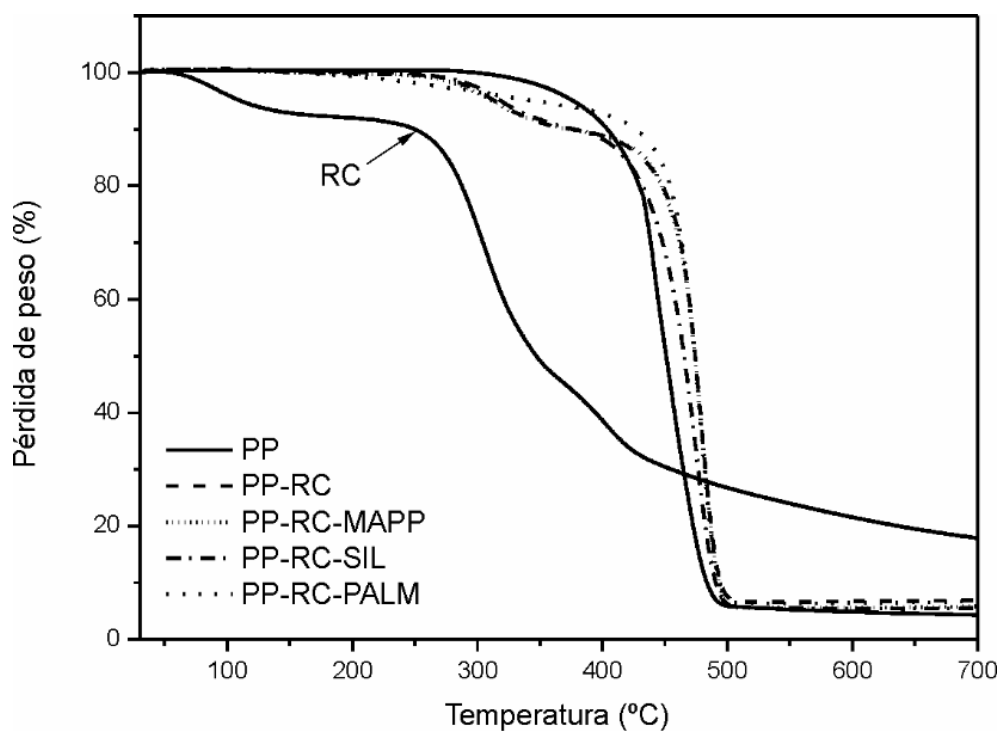


Figura V.11 Curvas TGA del PP y de los diferentes composites de PP/RC.

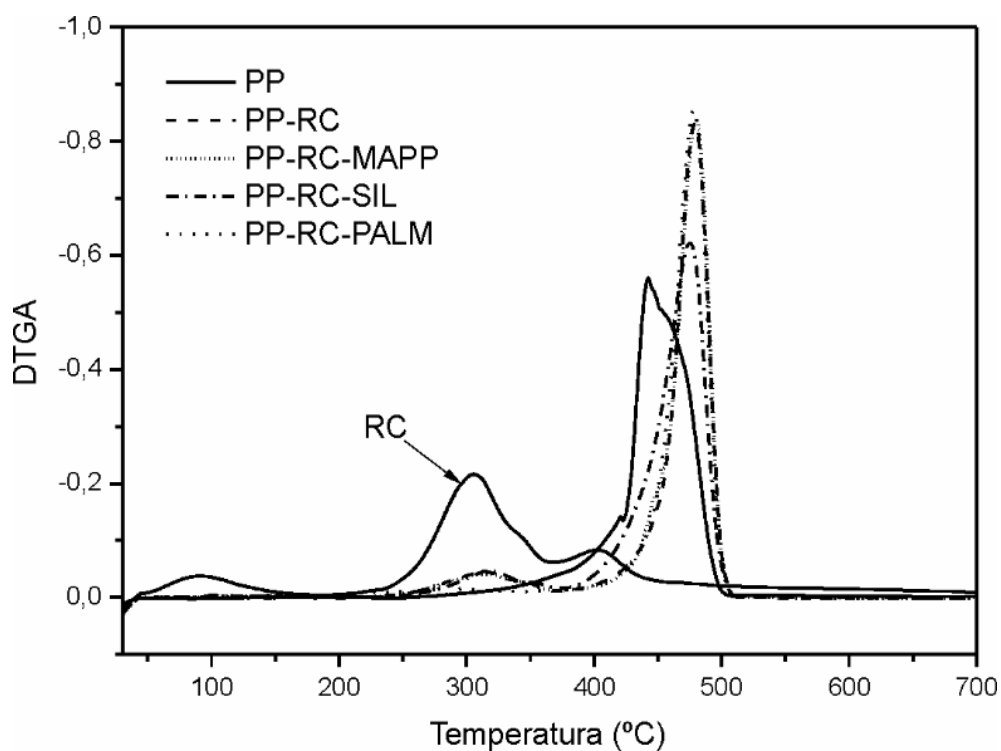
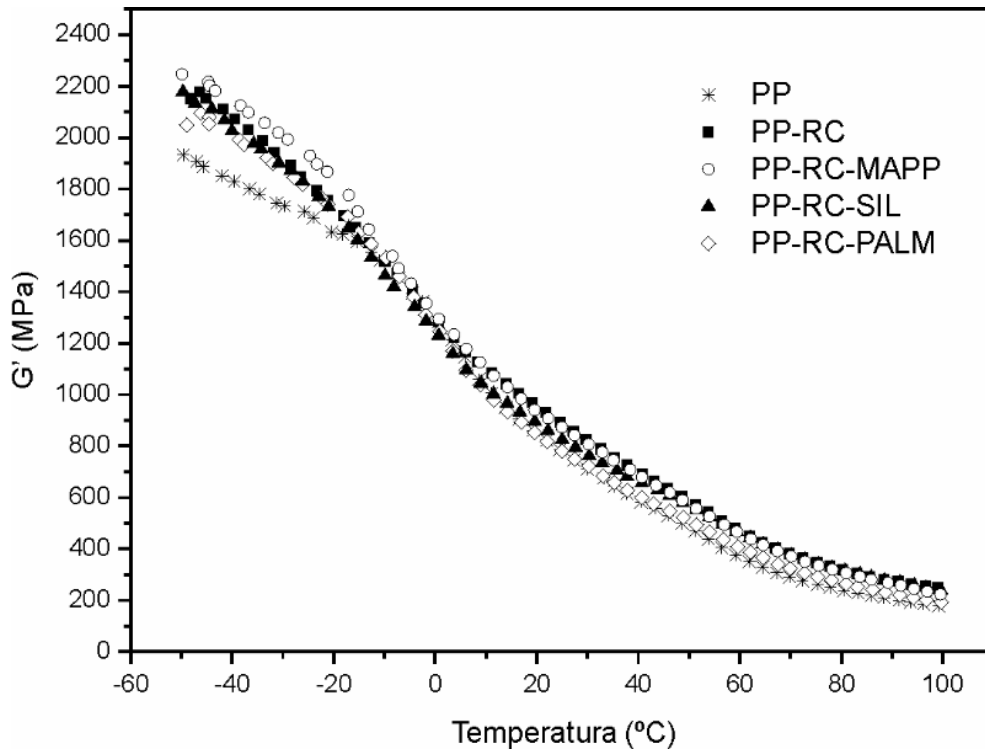


Figura V.12 Curvas DTGA del PP y de los diferentes composites de PP/RC.

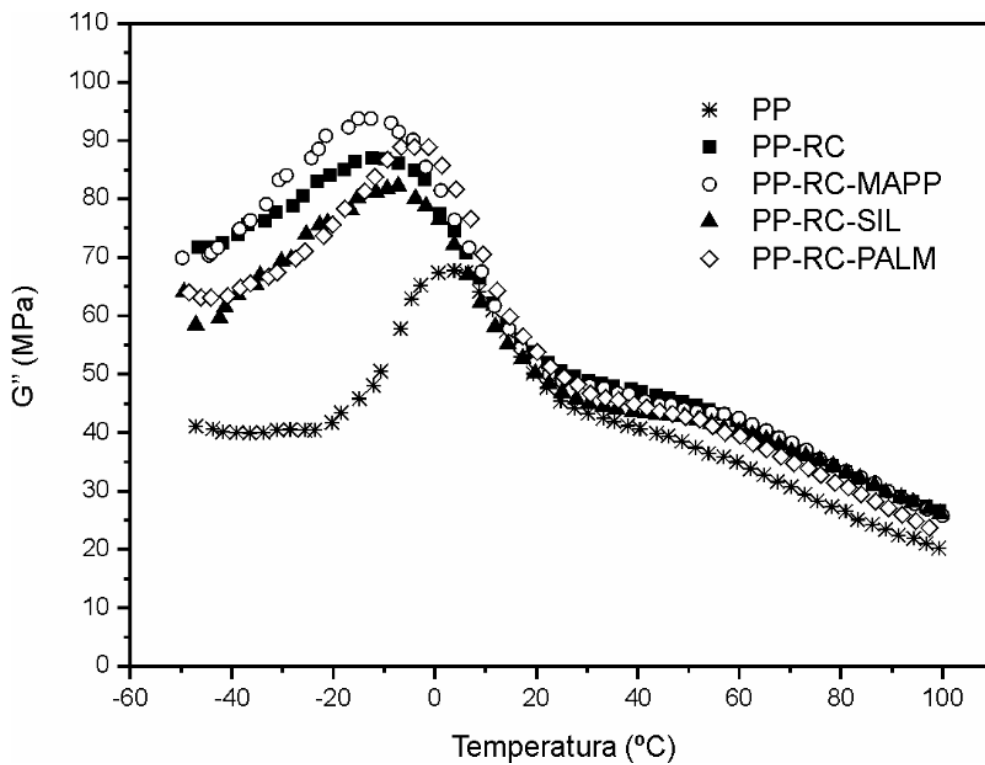
### 5.2.3 Caracterización mecánico-dinámica

A continuación se muestra la evolución del módulo de almacenamiento ( $G'$ ), Figura V.13, del módulo de pérdidas ( $G''$ ), Figura V.14 y del factor de pérdidas ( $\tan \delta$ ), Figura V.15, con respecto de la temperatura, del PP puro y de los diferentes composites de PP/RC. Como se puede observar en la Figura V.13 el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) disminuye en todos los materiales a medida que aumenta la temperatura, esto es debido a la mayor movilidad adquirida por las cadenas poliméricas con el calor. También se observa, que la incorporación del residuo de café a la matriz de polipropileno hace aumentar el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) con respecto del PP puro, este aumento del módulo se detecta principalmente a bajas temperaturas (entre  $-50^{\circ}\text{C}$  y  $-20^{\circ}\text{C}$ ) ya que a medida que aumenta la temperatura la diferencia entre el módulo de almacenamiento de los composites de PP/RC y el del PP puro se va haciendo cada vez menor. Este aumento del módulo de almacenamiento y por tanto de la rigidez en los composites de PP/RC es debido a la incorporación de un refuerzo rígido en una matriz polimérica semirrígida, ya que las partículas dan lugar a un alto grado de restricción mecánica, reduciendo la movilidad y la deformación de la matriz de PP, lo cual proporciona una mayor rigidez al material [48]. Si se comparan los diferentes composites de PP/RC se puede observar como a bajas temperaturas aquel en el que se ha empleado el agente compatibilizante PP-g-MA (PP-RC-MAPP) se consiguen valores de módulo de almacenamiento ( $G'$ ) ligeramente superiores a los del resto de composites, es decir, a bajas temperaturas dicho composite es el que mayor fragilidad presenta. Por otro lado, si se compara el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) se observa como se obtienen valores muy similares entre todos ellos, siendo ligeramente inferiores en el caso del PP puro y del composite reforzado con café tratado con cloruro de palmitoilo (PP-RC-PALM).

Con respecto al módulo de pérdidas ( $G''$ ) y al factor de pérdidas ( $\tan \delta$ ) del PP y de los composites de PP/RC en función de la temperatura, Figura V.14 y Figura V.15 respectivamente, se puede observar como el PP puro y los diferentes composites de PP/RC presentan una clara relajación producida tras un pico, dicha relajación está asociada a la transición vítrea del material, considerando la temperatura asociada al pico obtenido en la gráfica del factor de pérdidas ( $\tan \delta$ ) como la temperatura transición vítrea del material ( $T_g$ ), dicha temperatura indica el paso del estado vítreo al estado gomoso de la región amorfa de cada uno de los materiales. Como se observa, en este caso los composites tienen dicho pico desplazado hacia temperaturas inferiores, lo cual indica que las partículas del residuo de café afectan a la movilidad de las cadenas poliméricas [49].

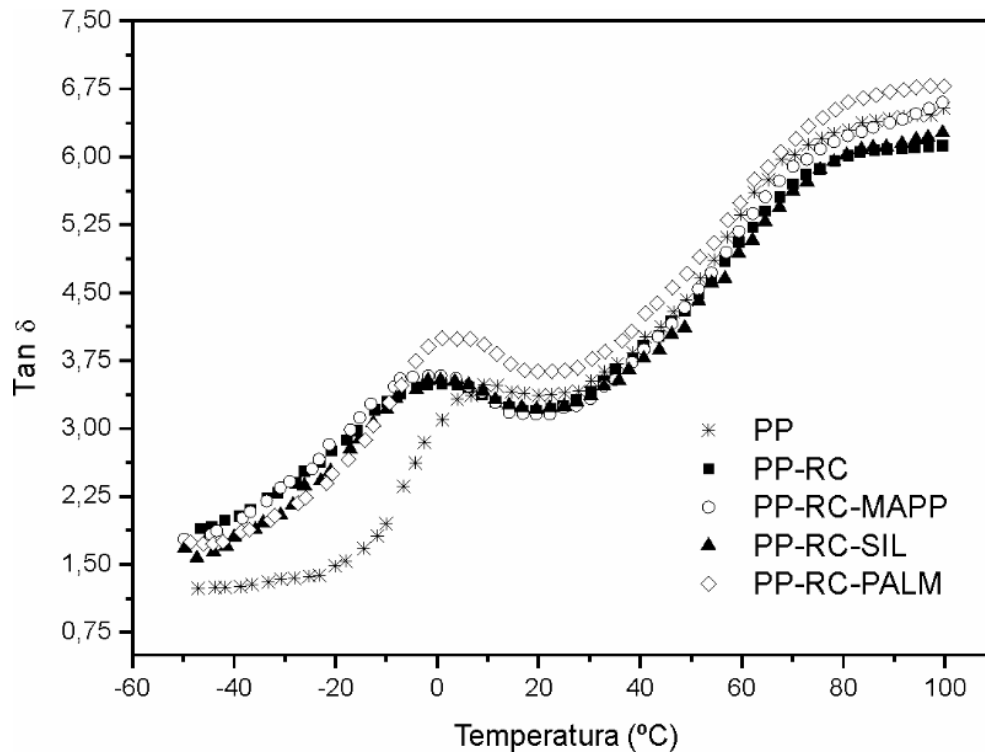


**Figura V.13** Evolución del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) del PP y de los diferentes composites de PP/RC en función de la temperatura.



**Figura V.14** Evolución del módulo de pérdidas ( $G''$ ) del PP y de los diferentes composites de PP/RC en función de la temperatura.



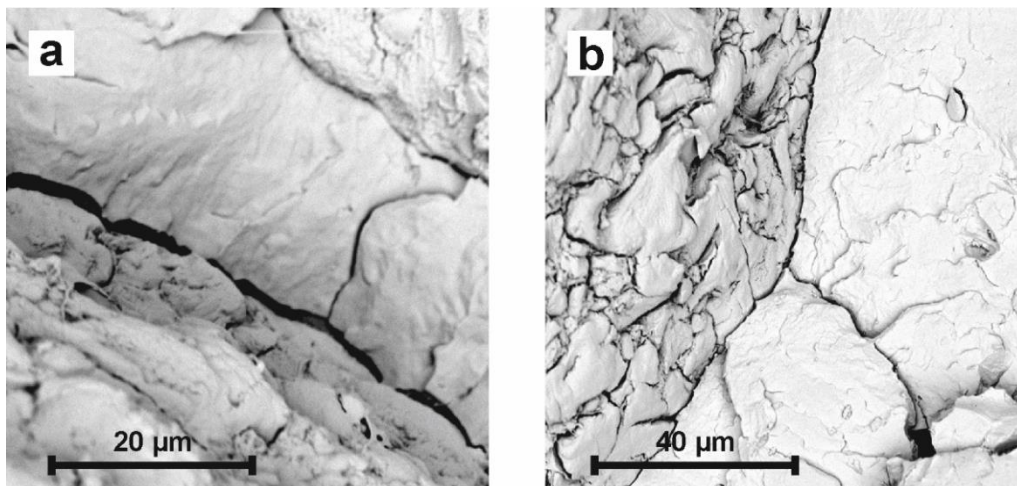


**Figura V.15** Evolución del factor de pérdidas ( $\tan \delta$ ) del PP y de los diferentes composites de PP/RC en función de la temperatura.

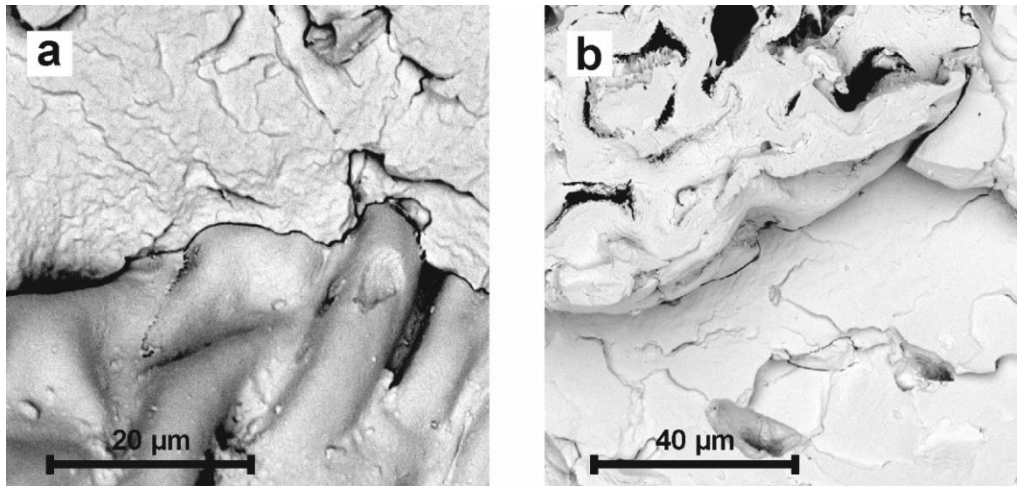
### 5.2.4 Caracterización morfológica

El análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie de fractura de los composites de PP/RC sometidos a impacto muestra como el residuo de café provoca una falta de continuidad en la matriz de polipropileno, lo cual da lugar a un aumento de la fragilidad de los composites con respecto al PP puro. Como se puede ver en las imágenes SEM del composite reforzado con residuo de café sin tratar (PP-RC), Figura V.16, hay una falta de interacción entre el refuerzo y la matriz de polipropileno, ya que se observa un pequeño hueco entre ambas fases. Esta falta de interacción impide que se produzca los fenómenos de transferencia de cargas de la matriz a la fibra de una manera apropiada lo cual afecta de forma negativa a las propiedades mecánicas del composite, como se ha demostrado anteriormente. Además la falta de compatibilidad entre el refuerzo y la matriz provoca también la aparición de pequeñas grietas alrededor del contorno de la partícula, las cuales llegan incluso a unir varias partículas, como se puede observar en la imagen, estas grietas favorecen la fragilidad del material. Con respecto al composite en el que se ha utilizado el agente compatibilizante PP-g-MA (PP-RC-MAPP), Figura V.17, se puede ver como el hueco que existe entre la partícula y la matriz es menor que en el caso del composite reforzado con el residuo de café sin tratar, esto se debe a la unión química entre las partículas altamente hidrófilas y la matriz de PP altamente hidrófoba que

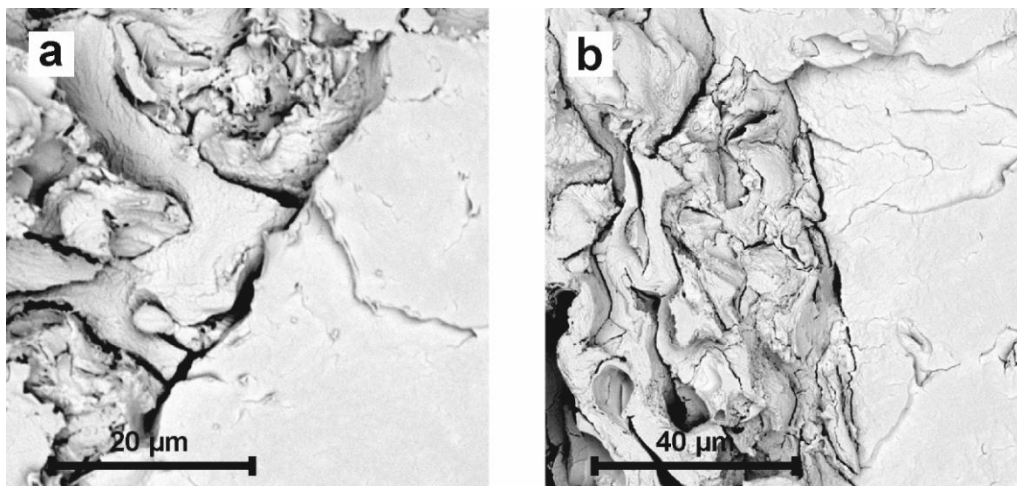
proporciona el compatibilizante [27]. El uso del compatibilizante reduce el hueco entre el refuerzo y la matriz, favoreciendo una mejor transferencia de carga entre ambas fases, lo cual tiene un efecto positivo en las propiedades globales del composite [33]. En el caso del composite reforzado con el residuo de café tratado con silano (PP-RC-SIL), Figura V.18, también se observa una reducción del hueco entre las partículas y la matriz con respecto al composite reforzado con el residuo de café sin tratar, pero dicho hueco es más irregular y ligeramente mayor que el observado en las imágenes SEM del composite al cual se le ha incorporado el agente compatibilizante PP-g-MA, haciendo que el composite presente mayor fragilidad. Por último en las imágenes SEM del composite reforzado con el residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo (PP-RC-PALM), Figura V.19, se observa la existencia de un pequeño hueco entre el refuerzo y la matriz, aunque en el interior de dicho hueco se puede apreciar unos pequeños filamentos que unen ambas fases, lo cual evidencia la buena compatibilidad adquirida tras el tratamiento entre las partículas de café y la matriz de polipropileno, este aumento de la compatibilidad tiene un efecto positivo en las propiedades mecánicas del composite.



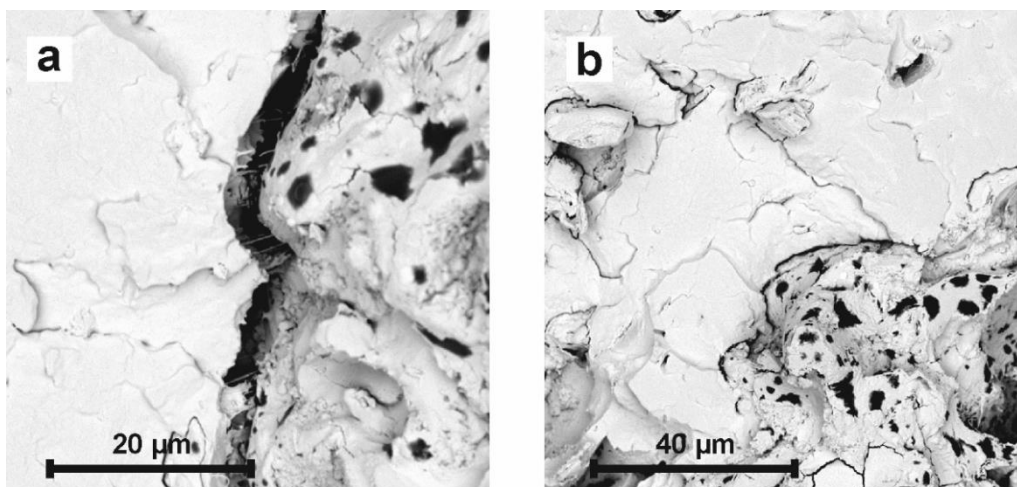
**Figura V.16** Imágenes SEM de la superficie de fractura de impacto del composite PP-RC a diferentes aumentos: a) 2500x y b) 5000x.



**Figura V.17** Imágenes SEM de la superficie de fractura de impacto del composite PP-RC-MAPP a diferentes aumentos: a) 2500x y b) 5000x.



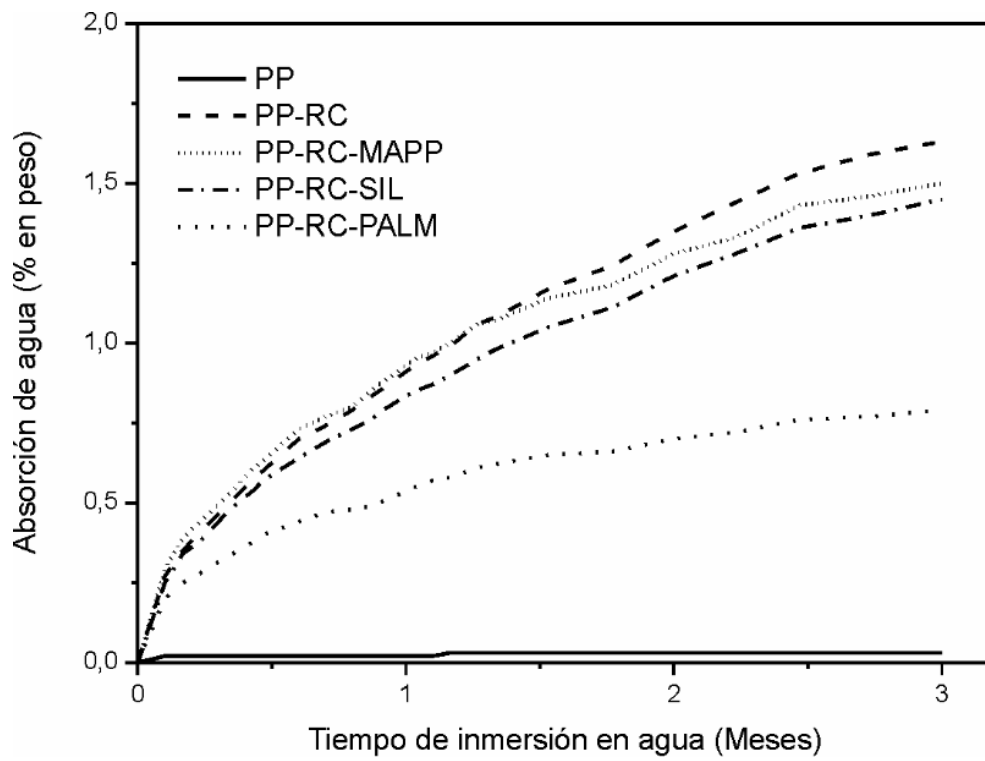
**Figura V.18** Imágenes SEM de la superficie de fractura de impacto del composite PP-RC-SIL a diferentes aumentos: a) 2500x y b) 5000x.



**Figura V.19** Imágenes SEM de la superficie de fractura de impacto del composite PP-RC-PALM a diferentes aumentos: a) 2500x y b) 5000x.

### 5.2.5 Capacidad de absorción de agua

La Figura V.20 muestra la evolución de la absorción de agua de los diferentes composites de PP/RC así como del PP puro en función del tiempo de inmersión en agua destilada. Como se puede ver la incorporación del residuo de café al PP hace aumentar significativamente la capacidad de absorción de agua con respecto del PP puro, el cual es altamente hidrófobo. Este aumento significativo de la absorción de agua se debe a que el residuo de café se trata de un material lignocelulósico y por tanto presenta un carácter altamente hidrófilo. Si se compara los cuatro composites de PP/RC, se observa que el que presenta una mayor capacidad de absorción de agua es el composite reforzado con el residuo de café sin tratar (PP-RC), con una ganancia en peso de aproximadamente el 1,6% transcurridos tres meses, esto se debe principalmente a que, ante la ausencia de un tratamiento superficial, existe una mayor cantidad de grupos hidroxilos disponibles en la celulosa y la hemicelulosa capaces de interactuar con las moléculas de agua mediante la formación de enlaces de hidrógeno, lo cual se traduce en una mayor capacidad de absorción de agua [50]. Por otro lado, se puede ver como el composites al cual se le ha incorporado el compatibilizante PP-g-MA (PP-RC-MAPP), así como el composite reforzado con el residuo de café tratado con silano (PP-RC-SIL) presentan menor capacidad de absorción de agua que el composite reforzado con el residuo de café sin tratar, con una ganancia en peso transcurrido tres meses del 1,5% y del 1,45% respectivamente. En el caso del composite en el que se ha empleado el compatibilizante (PP-RC-MAPP), esta disminución en la capacidad de absorción de agua se debe a que el anhídrido maleico del compatibilizante reacciona con los grupos hidroxilos (OH) del residuo de café disminuyendo de esta manera los grupos OH libres que pueden interactuar con las moléculas de agua. En el caso del composite reforzado con el residuo de café tratado con silano (PP-RC-SIL) la disminución en la capacidad de absorción de agua se debe a la formación de fina capa unida químicamente a la partícula de café a través de la reacción entre los grupos alcoxi hidrolizados del silano y los grupos hidroxilo de la superficie del residuo de café, disminuyendo de esta forma la cantidad de grupos OH libres, lo cual da lugar a una menor absorción de agua por parte del composite [51]. En el caso del composite reforzado con el residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo (PP-RC-PALM) se puede observar en la Figura V.20 como es el composite que menor cantidad de agua ha absorbido transcurridos los tres meses, menos del 0,8% en peso, lo cual evidencia la efectividad del tratamiento hidrofóbico, en el cual se produce un anclaje químico del ácido palmítico en los grupos hidroxilos de la celulosa y hemicelulosa de la partícula de café mediante una reacción de esterificación dando lugar a una fina capa hidrófoba [6]. La disminución de grupos hidroxilos en la superficie del residuo así como la capa hidrófoba creada en la superficie hacen disminuir notablemente la capacidad de absorción de agua del composite.



**Figura V.20** Evolución de la absorción de agua con respecto del tiempo de inmersión del PP y de los diferentes composites de PP/RC.



## **VI. CONCLUSIONES**





## 6.1 CONCLUSIONES DEL PROYECTO

Los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo de investigación muestran como la incorporación del residuo de café sin tratar y tratado a la matriz de polipropileno da lugar a una ligera disminución de la resistencia a tracción y a flexión así como una menor capacidad de deformación en comparación con el PP puro, esto es debido a los fenómenos de concentración de tensiones producidos por la falta de interacción entre las partículas dispersas y la matriz, así como por la falta de continuidad en ésta. Como consecuencia de la disminución en la capacidad de deformación se produce un ligero aumento del módulo elástico de tracción y flexión en los composites de PP/RC excepto en aquel que ha sido reforzado con residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo donde se ha obtenido un módulo de tracción y flexión similar al del PP puro, debido a una mejor dispersión de las partículas y una mejor interacción entre ellas y la matriz, lo cual reduce los fenómenos de concentración de tensiones. Por otra parte los resultados de la caracterización térmica de los composites de PP/RC muestran como la incorporación del residuo de café sin tratar y tratado a la matriz de PP hace aumentar la temperatura de inicio de degradación de los composites con respecto al PP virgen, exceptuando aquel en el que el residuo de café ha sido tratado con cloruro de palmitoilo, en el cual la temperatura de inicio de degradación es similar a la del PP puro, esto es debido a la fina capa hidrófoba creada alrededor de la partículas tras el tratamiento que dificulta la migración de los compuestos fenólicos contenidos en el residuo de café y que son los causantes del aumento de la temperatura de degradación en el resto de composites. Con respecto a la capacidad de absorción de agua se observa que el composite que mejores propiedades de absorción de agua presenta es aquel que está reforzado con el residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo, disminuyendo su capacidad de absorción de agua, con respecto al composite en el que el residuo de café no ha sido tratado, en más de un 50% tras 3 meses sumergidos en agua. El análisis morfológico evidencia el aumento de la hidrofobicidad del residuo de café tras el tratamiento con cloruro de palmitoilo, ya que se observa una mejor dispersión del refuerzo en la matriz y una buena interacción entre ambos.

Por tanto tras analizar los resultados y como conclusión final del presente trabajo se puede afirmar que el uso del compatibilizante PP-g-MA en los composites de PP/RC no conduce a un aumento significativo en el rendimiento mecánico y térmico, y la absorción de agua sigue siendo uno de los principales inconvenientes de este composite. El tratamiento del café con silano proporciona al composite una ligera hidrofobicidad adicional, aunque su comportamiento frente a la absorción de agua sigue siendo similar al de los composites reforzados con el residuo de café sin tratar. El tratamiento superficial con cloruro de palmitoilo del residuo de café es una alternativa efectiva que proporciona al composite propiedades mecánicas y térmicas equilibradas junto con un comportamiento muy mejorado frente a la

absorción de agua. Dicho tratamiento provee de una alta hidrofobicidad al residuo lignocelulósico, consiguiendo de esta manera una mejor dispersión del mismo en la matriz y mayor compatibilidad entre el refuerzo y la matriz al presentar el residuo una hidrofobicidad más cercana a la de la matriz de polipropileno.

## **6.2 CONCLUSION GENERAL**

Como conclusión general del trabajo se puede afirmar que la presente investigación ofrece una alternativa ecológica con la que reducir el alto volumen de residuos generados por la industria del café, utilizándolos como refuerzo en materiales compuestos.

## **VII. REFERENCIAS**



- 
- [1] S.I. Mussatto, E.M.S. Machado, S. Martins, and J.A. Teixeira, *Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues*. Food and Bioprocess Technology, 2011. 4(5): p. 661-672.
- [2] P.S. Murthy and M.M. Naidu, *Sustainable management of coffee industry by-products and value addition-A review*. Resources Conservation and Recycling, 2012. 66: p. 45-58.
- [3] [www.ico.org](http://www.ico.org).
- [4] S.I. Mussatto, L.M. Carneiro, J.P.A. Silva, I.C. Roberto, and J.A. Teixeira, *A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds*. Carbohydrate Polymers, 2011. 83(2): p. 368-374.
- [5] E.M.S. Machado, *Reaproveitamento de resíduos da indústria do café como matéria-prima para a produção de etanol*. 2009.
- [6] D.I. Givens and W.P. Barber, *INVIVO EVALUATION OF SPENT COFFEE GROUNDS AS A RUMINANT FEED*. Agricultural Wastes, 1986. 18(1): p. 69-72.
- [7] A.J. Adi and Z.M. Noor, *Waste recycling: Utilization of coffee grounds and kitchen waste in vermicomposting*. Bioresource Technology, 2009. 100(2): p. 1027-1030.
- [8] N. Kondamudi, S.K. Mohapatra, and M. Misra, *Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008. 56(24): p. 11757-11760.
- [9] K. Kante, C. Nieto-Delgado, J. Rene Rangel-Mendez, and T.J. Bandosz, *Spent coffee-based activated carbon: Specific surface features and their importance for H<sub>2</sub>S separation process*. Journal of Hazardous Materials, 2012. 201: p. 141-147.
- [10] A. Panusa, A. Zuorro, R. Lavecchia, G. Marrosu, and R. Petrucci, *Recovery of Natural Antioxidants from Spent Coffee Grounds*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013. 61(17): p. 4162-4168.
- [11] E.E. Kwon, H. Yi, and Y.J. Jeon, *Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds*. Bioresource Technology, 2013. 136: p. 475-480.
- [12] N.S. Caetano, V.F.M. Silva, A.C. Melo, A.A. Martins, and T.M. Mata, *Spent coffee grounds for biodiesel production and other applications*. Clean Technologies and Environmental Policy, 2014. 16(7): p. 1423-1430.
- [13] S. Obruca, P. Benesova, S. Petrik, J. Oborna, R. Prikryl, and I. Marova, *Production of polyhydroxyalkanoates using hydrolysate of spent coffee grounds*. Process Biochemistry, 2014. 49(9): p. 1409-1414.

- [14] D. Garcia-Garcia, *Estudios sobre biocomposites obtenidos a partir del residuo de Posidonia Oceánica*. 2012.
- [15] M.D. Samper, *Desarrollo y optimización de 'green composites' basados en matrices derivadas de aceites vegetales modificados y refuerzos de fibras minerales*. 2015.
- [16] M.E. Vallejos, *Aprovechamiento integral del Cannabis sativa como material de refuerzo/carga del polipropileno*. 2006.
- [17] J. George, M.S. Sreekala, and S. Thomas, *A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites*. *Polymer Engineering and Science*, 2001. 41(9): p. 1471-1485.
- [18] L. Sobczak, R.W. Lang, and A. Haider, *Polypropylene composites with natural fibers and wood - General mechanical property profiles*. *Composites Science and Technology*, 2012. 72(5): p. 550-557.
- [19] M. Tasdemir, H. Biltekin, and G.T. Caneba, *Preparation and Characterization of LDPE and PP-Wood Fiber Composites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. 112(5): p. 3095-3102.
- [20] A. Arbelaiz, B. Fernandez, J.A. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte, and I. Mondragon, *Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling*. *Composites Science and Technology*, 2005. 65(10): p. 1582-1592.
- [21] Y. Zhang, Y. Xue, H. Toghiani, J. Zhang, and C.U. Pittman, Jr., *Modification of Wood Flour Surfaces by Esterification with Acid Chlorides: Use in HDPE/Wood Flour Composites*. *Composite Interfaces*, 2009. 16(7-9): p. 671-686.
- [22] F. Corrales, F. Vilaseca, M. Llop, J. Girones, J.A. Mendez, and P. Mutje, *Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites*. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 144(3): p. 730-735.
- [23] L. Danyadi, J. Moczó, and B. Pukanszky, *Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites*. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2010. 41(2): p. 199-206.
- [24] S. Kaewkuk, W. Sutapun, and K. Jarukumjorn, *Effects of interfacial modification and fiber content on physical properties of sisal fiber/polypropylene composites*. *Composites Part B-Engineering*, 2013. 45(1): p. 544-549.
- [25] M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, and A. Licciardello, *Surface chemical modification of natural cellulose fibers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002. 83(1): p. 38-45.

- [26] P.V. Joseph, M.S. Rabello, L.H.C. Mattoso, K. Joseph, and S. Thomas, *Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites*. Composites Science and Technology, 2002. 62(10-11): p. 1357-1372.
- [27] H.-S. Yang, H.-J. Kim, H.-J. Park, B.-J. Lee, and T.-S. Hwang, *Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites*. Composite Structures, 2007. 77(1): p. 45-55.
- [28] B. Ferrero, M.D. Samper, O. Fenollar, A. Carbonell, and R. Balart, *Fully bio-based composites from gluten and seaweed waste fibers*. Plastics Research Online, 2013.
- [29] E. Zini, M. Scandola, and P. Gatenholm, *Heterogeneous acylation of flax fibers. Reaction kinetics and surface properties*. Biomacromolecules, 2003. 4(3): p. 821-827.
- [30] E. Langner and W. Rzeski, *BIOLOGICAL PROPERTIES OF MELANOIDINS: A REVIEW*. International Journal of Food Properties, 2014. 17(2): p. 344-353.
- [31] I.A. Ludwig, J. Bravo, M. Paz De Pena, and C. Cid, *Effect of sugar addition (torrefacto) during roasting process on antioxidant capacity and phenolics of coffee*. Lwt-Food Science and Technology, 2013. 51(2): p. 553-559.
- [32] T. Dang-Vu and J. HUPKA, *Characterization of porous materials by capillary rise method* Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2005. 39: p. 47-65.
- [33] H.-S. Kim, B.-H. Lee, S.-W. Choi, S. Kim, and H.-J. Kim, *The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2007. 38(6): p. 1473-1482.
- [34] G.K. Prakash and K.M. Mahadevan, *Enhancing the properties of wood through chemical modification with palmitoyl chloride*. Applied Surface Science, 2008. 254(6): p. 1751-1756.
- [35] T. Lu, S. Liu, M. Jiang, X. Xu, Y. Wang, Z. Wang, J. Gou, D. Hui, and Z. Zhou, *Effects of modifications of bamboo cellulose fibers on the improved mechanical properties of cellulose reinforced poly(lactic acid) composites*. Composites Part B-Engineering, 2014. 62: p. 191-197.
- [36] T. Lu, M. Jiang, Z. Jiang, D. Hui, Z. Wang, and Z. Zhou, *Effect of surface modification of bamboo cellulose fibers on mechanical properties of cellulose/epoxy composites*. Composites Part B-Engineering, 2013. 51: p. 28-34.
- [37] A. Kaymakci, N. Ayrilmis, F. Ozdemir, and T. Gulec, *Utilization of Sunflower Stalk in Manufacture of Thermoplastic Composite*. Journal of Polymers and the Environment, 2013. 21(4): p. 1135-1142.

- [38] S.H. Lee, Y. Zhang, M. Kontopoulou, C.B. Park, A. Wong, and W. Zhai, *Optimization of Dispersion of Nanosilica Particles in a PP Matrix and Their Effect on Foaming*. International Polymer Processing, 2011. 26(4): p. 388-398.
- [39] N. Yao, P. Zhang, L. Song, M. Kang, Z. Lu, and R. Zheng, *Stearic acid coating on circulating fluidized bed combustion fly ashes and its effect on the mechanical performance of polymer composites*. Applied Surface Science, 2013. 279: p. 109-115.
- [40] W. Yan, R.J.T. Lin, and D. Bhattacharyya, *Particulate reinforced rotationally moulded polyethylene composites - Mixing methods and mechanical properties*. Composites Science and Technology, 2006. 66(13): p. 2080-2088.
- [41] R. Bouza, S.G. Pardo, L. Barral, and M.J. Abad, *Design of New Polypropylene-Woodflour Composites: Processing and Physical Characterization*. Polymer Composites, 2009. 30(7): p. 880-886.
- [42] L. Li, Q. Wang, and C. Guo, *The influence of wood flour and compatibilizer (m-TMI-g-PP) on crystallization and melting behavior of polypropylene*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012. 107(2): p. 717-723.
- [43] H. Essabir, E. Hilali, A. Elgharad, H. El Minor, A. Imad, A. Elamraoui, and O. Al Gaoudi, *Mechanical and thermal properties of bio-composites based on polypropylene reinforced with Nut-shells of Argan particles*. Materials & Design, 2013. 49: p. 442-448.
- [44] H. Essabir, S. Nekhlaoui, M. Malha, M.O. Bensalah, F.Z. Arrakhiz, A. Qaiss, and R. Bouhfid, *Bio-composites based on polypropylene reinforced with Almond Shells particles: Mechanical and thermal properties*. Materials & Design, 2013. 51: p. 225-230.
- [45] F.Z. Arrakhiz, M. El Achaby, K. Benmoussa, R. Bouhfid, E.M. Essassi, and A. Qaiss, *Evaluation of mechanical and thermal properties of Pine cone fibers reinforced compatibilized polypropylene*. Materials & Design, 2012. 40: p. 528-535.
- [46] P.V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas, C.K.S. Pillai, V.S. Prasad, G. Groeninckx, and M. Sarkissova, *The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2003. 34(3): p. 253-266.
- [47] A. Sdrobis, R.N. Darie, M. Totolin, G. Cazacu, and C. Vasile, *Low density polyethylene composites containing cellulose pulp fibers*. Composites Part B-Engineering, 2012. 43(4): p. 1873-1880.
- [48] A.J. Nunez, J.M. Kenny, M.M. Reboredo, M.I. Aranguren, and N.E. Marcovich, *Thermal and dynamic mechanical characterization of polypropylene-woodflour composites*. Polymer Engineering and Science, 2002. 42(4): p. 733-742.



- 
- [49] S. Sengupta, P. Maity, D. Ray, and A. Mukhopadhyay, *Stearic acid as coupling agent in fly ash reinforced recycled polypropylene matrix composites: Structural, mechanical, and thermal characterizations*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. 130(3): p. 1996-2004.
- [50] M.N. Ichazo, C. Albano, J. Gonzalez, R. Perera, and M.V. Candal, *Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties*. *Composite Structures*, 2001. 54(2-3): p. 207-214.
- [51] H. Demir, U. Atikler, D. Balkose, and F. Tihminlioglu, *The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene-luffa fiber composites*. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2006. 37(3): p. 447-456.



## **VIII. ANEXOS**



## 8.1 LISTADO DE TABLAS

<b>Tabla I.1</b> Producción mundial de café. ....	16
<b>Tabla I.2</b> Composición química de los residuos de café. ....	18
<b>Tabla I.3</b> Clasificación de los biocomposites.....	29
<b>Tabla IV.1</b> Propiedades del polipropileno PR290 P1M. ....	45
<b>Tabla IV.2</b> Capacidad antioxidante y contenido en polifenoles y flavonoides del residuo de café. ....	46
<b>Tabla IV.3</b> Formulaciones de los biocomposites de PP/RC. ....	55
<b>Tabla V.1</b> Resistencia y módulo de tracción del PP y de los diferentes composites de PP/RC. ....	77
<b>Tabla V.2</b> Resistencia y módulo de flexión del PP y de los diferentes composites de PP/RC. ....	79
<b>Tabla V.3</b> Valores de energía de impacto del PP y de los diferentes composites de PP/RC. ....	80
<b>Tabla V.4</b> Valores de dureza Shore D del PP y de los diferentes composites de PP/RC. ....	82
<b>Tabla V.5</b> Parámetros térmicos del PP y de los diferentes composites de PP/RC obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). ....	84

## 8.2 LISTADO DE FIGURAS

<b>Figura I.1</b> Granos de café.....	13
<b>Figura I.2</b> Cerezas de café.....	13
<b>Figura I.3</b> Café instantáneo o soluble.....	16
<b>Figura I.4</b> Piel plateada del café.....	17
<b>Figura I.5</b> Posos de café.....	17
<b>Figura I.6</b> Estructura del material compuesto.....	21
<b>Figura I.7</b> Estructura química del polipropileno.....	24
<b>Figura I.8</b> Estructura química del polipropileno isotáctico.....	24
<b>Figura I.9</b> Estructura química del polipropileno sindiotáctico.....	25
<b>Figura I.10</b> Estructura química del polipropileno atáctico.....	25
<b>Figura I.11</b> Unión mecánica.....	27
<b>Figura I.12</b> Unión química.....	28
<b>Figura I.13</b> Unión electroestática.....	28
<b>Figura I.14</b> Unión mediante interdifusión.....	28
<b>Figura I.15</b> Estructura química de la celulosa.....	30
<b>Figura I.16</b> Piezas fabricadas con WPC.....	31
<b>Figura III.1</b> Esquema de la planificación del trabajo de investigación.....	42
<b>Figura IV.1</b> Residuo de café.....	45
<b>Figura IV.2</b> Estructura química del polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (PP-g-MA).....	46
<b>Figura IV.3</b> Representación esquemática de la reacción del agente compatibilizante con el refuerzo y la matriz.....	47
<b>Figura IV.4</b> Estructura química del silano 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano.....	47
<b>Figura IV.5</b> Representación esquemática de la reacción del silano con el refuerzo.....	48

<b>Figura IV.6</b> Estructura química del cloruro de palmitoilo.....	49
<b>Figura IV.7</b> Representación esquemática de la reacción del ácido palmítico con el refuerzo. ....	49
<b>Figura IV.8</b> Estufa CARBOLITE modelo PN. ....	51
<b>Figura IV.9</b> Molinillo de café Moulinex modelo Super Junior “S” .....	51
<b>Figura IV.10</b> Residuo de café sin tratar. ....	52
<b>Figura IV.11</b> Tratamiento del residuo de café con 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano.....	53
<b>Figura IV.12</b> Residuo de café tratado con 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano. ....	53
<b>Figura IV.13</b> Tratamiento del residuo de café con cloruro de palmitoilo. ....	54
<b>Figura IV.14</b> Residuo de café tratado con cloruro de palmitoilo. ....	54
<b>Figura IV.15</b> Báscula electrónica Nahita modelo 5050/6. ....	56
<b>Figura IV.16</b> Máquina de extrusión.....	56
<b>Figura IV.17</b> Molino de plástico.....	57
<b>Figura IV.18</b> Máquina de inyección Meteor 270/75.....	57
<b>Figura IV.19</b> Probetas de las diferentes muestras obtenidas: a) PP, b) PP-RC, c) PP-RC-MAPP, d) PP-RC-SIL y e) PP-RC-PALM. ....	58
<b>Figura IV.20</b> Espectrómetro infrarrojo Perkin-Elmer. ....	59
<b>Figura IV.21</b> Microscopio Electrónico de barrido Phenom™.....	60
<b>Figura IV.22</b> Pulverizador catódico Emitech.....	60
<b>Figura IV.23</b> Equipo empleado para la medición de absorción de agua del residuo de café. ....	61
<b>Figura IV.24</b> Goniómetro Easy drop Standard.....	62
<b>Figura IV.25</b> Máquina universal de ensayos Ibertest ELIB 30.....	63
<b>Figura IV.26</b> Máquina de impacto Metrotec. ....	64
<b>Figura IV.27</b> Durómetro JBA.....	64
<b>Figura IV.28</b> DSC Mettler-Toledo 821.....	65

<b>Figura IV.29</b> TGA/SDTA Mettler-Toledo.....	66
<b>Figura IV.30</b> Reómetro oscilatorio AR G2.....	67
<b>Figura V.1</b> Comparativa del espectro FTIR del residuo de café sin tratar y con diferentes tratamientos.....	72
<b>Figura V.2</b> Imágenes SEM a 1000x del residuo de café a) sin tratar, b) tratado con silano y c) tratado con cloruro de palmitoilo.....	73
<b>Figura V.3</b> Evolución de la absorción de agua con respecto al tiempo del residuo de café sin tratar y con diferentes tratamientos.....	74
<b>Figura V.4</b> Evolución del ángulo de contacto de una gota de agua con respecto al tiempo en la superficie del residuo de café sin tratar y con diferentes tratamientos. ....	75
<b>Figura V.5</b> Imágenes fotográficas del comportamiento de una gota de agua sobre la superficie del residuo de café a) sin tratar, b) tratado con silano y c) tratado con cloruro de palmitoilo, tras 60 s. ....	75
<b>Figura V.6</b> Comparativa de las propiedades de tracción (resistencia y módulo) del PP y de los diferentes composites de PP/RC.....	77
<b>Figura V.7</b> Comparativa de las propiedades de flexión (resistencia y módulo) del PP y de los diferentes composites de PP/RC.....	79
<b>Figura V.8</b> Comparativa de la energía de impacto del PP y de los diferentes composites de PP/RC. ....	81
<b>Figura V.9</b> Comparativa de dureza Shore D del PP y de los diferentes composites de PP/RC. ....	82
<b>Figura V.10</b> Curvas DSC del PP y de los diferentes composites de PP/RC.....	84
<b>Figura V.11</b> Curvas TGA del PP y de los diferentes composites de PP/RC. ....	86
<b>Figura V.12</b> Curvas DTGA del PP y de los diferentes composites de PP/RC. ....	86
<b>Figura V.13</b> Evolución del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) del PP y de los diferentes composites de PP/RC en función de la temperatura.....	88
<b>Figura V.14</b> Evolución del módulo de pérdidas ( $G''$ ) del PP y de los diferentes composites de PP/RC en función de la temperatura. ....	88
<b>Figura V.15</b> Evolución del factor de pérdidas ( $\tan \delta$ ) del PP y de los diferentes composites de PP/RC en función de la temperatura. ....	89



---


<b>Figura V.16</b> Imágenes SEM de la superficie de fractura de impacto del composite PP-RC a diferentes aumentos: a) 2500x y b) 5000x.....	90
<b>Figura V.17</b> Imágenes SEM de la superficie de fractura de impacto del composite PP-RC-MAPP a diferentes aumentos: a) 2500x y b) 5000x.....	91
<b>Figura V.18</b> Imágenes SEM de la superficie de fractura de impacto del composite PP-RC-SIL a diferentes aumentos: a) 2500x y b) 5000x.....	91
<b>Figura V.19</b> Imágenes SEM de la superficie de fractura de impacto del composite PP-RC-PALM a diferentes aumentos: a) 2500x y b) 5000x.....	91
<b>Figura V.20</b> Evolución de la absorción de agua con respecto del tiempo de inmersión del PP y de los diferentes composites de PP/RC.....	93

## 8.3 PUBLICACIONES

### Revistas

Publicación de un artículo científico en la revista “Composites Part B” titulado “Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder”.


Composites Part B 78 (2015) 256–265




Contents lists available at ScienceDirect

## Composites Part B

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/compositesb](http://www.elsevier.com/locate/compositesb)



**Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder** 

D. García-García\*, A. Carbonell, M.D. Samper, D. García-Sanoguera, R. Balart

*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrandiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Alicante, Spain*

---

**ARTICLE INFO**

*Article history:*  
Received 10 September 2014  
Received in revised form 17 February 2015  
Accepted 27 March 2015  
Available online 4 April 2015

*Keywords:*  
A. Polymer-matrix composites (PMCs)  
B. Adhesion  
C. Wettability  
D. Thermal analysis  
Spent coffee ground (SCG)

**ABSTRACT**

Green composites were prepared with polypropylene matrix and 20 wt.% spent coffee ground (SCG) powder for uses as a wood plastic composite (WPC). The effects of hydrophobic treatment with palmitoyl chloride on SCG powder is compared with conventional surface treatment based on silanization with (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane and the use of a maleated copolymer compatibilizer (polypropylene-graft-maleic anhydride, PP-g-MA) in terms of mechanical properties, morphology, thermal properties and water uptake. Composites were previously mixed in a twin-screw co-rotating extruder and subsequently subjected to injection moulding. The comparative effect of the different surface treatments and or compatibilizers on mechanical performance was studied by flexural, impact tests and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA-torsion); in addition, the stabilizing effect of SCG was revealed by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravymetric analysis (TGA). As one of the main drawbacks of wood plastic composites and natural fibre reinforced plastics is the moisture gain, water uptake tests were carried out in order to quantify the effectiveness of the hydrophobization process with palmitoyl chloride. Results show a slight increase in flexural modulus for composites with both untreated and treated/compatibilized SCG powder (20 wt.%). As expected, thermal stability is improved as indicated by an increase of more than 8% in the onset degradation temperature by DSC if compared to unfilled polypropylene. Fracture analysis by scanning electron microscopy (SEM) shows better particle dispersion for PP-SCG composites with hydrophobized SCG with palmitoyl chloride treatment; in addition a remarkable decrease in water uptake is observed for composites with hydrophobized SCG.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## Congresos

Ponencia oral en el XIV Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos celebrado en Linares (Jaén) entre el 17 y el 19 de Septiembre de 2014, con el título “Desarrollo de Wood Plastic Composites (WPC) base polipropileno con residuos industriales de café”.

