

**TRABAJO DE FIN DE GRADO**

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALENCIA**



**ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ALCOY**

**ESTUDIO TÉCNICO-ECONÓMICO DE LA FABRICACIÓN DE UN  
FILTRO PARA JARRAS DE AGUA EN MATERIAL BIODEGRADABLE**

*TRABAJO DE FIN DE GRADO*

Grado en Ingeniería Mecánica

*REALIZADO POR*

Víctor Chacón Calleja

*DIRIGIDO POR*

Lourdes Sánchez Nácher

Néstor Montañés Muñoz

Alcoy, Diciembre 2016



*A mi familia, por escuchar aunque no entendieran de lo que hablaba y empujarme en la dirección correcta. A Lourdes, por recibirme siempre con entusiasmo y una gran sonrisa, liberándome en incontables ocasiones de las incertidumbres y nervios. A Néstor, por su incommensurable ayuda y por involucrarse tanto en determinados ensayos, le debo una muy grande. Y por último, pero no por ello menos importante, al Campus d'Alcoi de la UPV, por hacerme sentir como en casa durante todo este tiempo.*



## ÍNDICE

<b>Tabla de Abreviaturas.</b>	<b>7</b>
<b>Resumen.</b>	<b>9</b>
<b>1. Objetivo del TFG.</b>	<b>10</b>
<b>2. Introducción.</b>	<b>10</b>
2.1. Concepto: biodegradable y renovable.	12
2.1.1. Biodegradabilidad y compostabilidad.	12
2.1.2. Renovabilidad y desarrollo sostenible.	12
<b>3. Clasificación de los polímeros biodegradables.</b>	<b>13</b>
3.1. Poliésteres biodegradables.	14
3.1.1. Poliésteres basados en recursos agrícolas.	14
3.1.2. Poliésteres petroquímicos.	16
3.2. Agropolímeros.	16
3.2.1. Polisacáridos.	17
3.2.2. Ligninas y lignocelulosa.	17
3.2.3. Almidón natural.	17
<b>4. Materiales.</b>	<b>18</b>
4.1. Ácido Poliláctico (PLA).	18
4.2. Halosita.	21
4.3. Acetato de polivinilo (PVA).	22
<b>5. Secuenciación del TFG.</b>	<b>23</b>
5.1. Selección de material óptimo.	23
5.2. Re-diseño del filtro mediante SolidWorks.	24
5.3. Análisis mediante software de elementos finitos.	24
5.4. Estudio de la viabilidad económica.	25
<b>6. Experimental.</b>	<b>25</b>
6.1. Selección de material.	25
6.1.1. Material y procedimientos.	25
6.2. Caracterización.	26
6.2.1. Caracterización mecánica.	27
6.2.2. Caracterización térmica.	27
6.2.3. Water uptake.	28
6.2.4. Biodegradabilidad.	28
6.2.5. Otros ensayos.	28
6.3. Resultados y discusión.	29
6.3.1. Resultados de la caracterización mecánica.	29
6.3.2. Resultados de la caracterización térmica.	33

---

6.3.3. Water uptake y biodegradabilidad.	41
6.4. Justificación de la selección.	44
6.5. Re-diseño del producto.	44
6.5.1. Re-diseño del envase.	45
6.5.2. Re-diseño de la tapa.	46
6.5.3. Planos.	49
6.5.4. Simulación por elementos finitos.	50
<b>7. Estudio económico.</b>	<b>53</b>
7.1. Estudio económico del coste del material.	53
7.2. Estudio económico del coste del molde.	54
7.3. Estudio económico del coste de operario (mano de obra).	55
7.4. Montaje del molde, preparación y puesta en marcha.	55
7.5. Estudio económico del alquiler de la maquinaria.	55
7.6. Estudio económico total.	55
<b>8. Conclusiones.</b>	<b>56</b>
<b>9. Referencias.</b>	<b>57</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>57</b>
- Planos.	57

## TABLA DE ABREVIATURAS.

\$, dólares.

€, Euros.

$\Delta H$ , Entalpía del proceso de Fusión.

$\Delta H_{cc}$ , Entalpía del proceso de Cristalización Fria.

*ASTM*, Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales (American Society for Testing Materials).

$CO_2$ , Dióxido de Carbono (Carbon Dioxide).

*CTLE*, Coeficiente Lineal de Expansión Térmica (Coefficient of Thermal Lineal Expansion).

*DIN*, Instituto Aleman de Normalización (Deutsches Institut für Normung).

*DSC*, Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry).

*EN*, Estándar Europeo (European Standard).

*F.D.A.*, Administración de Alimentos y Medicamentos (Food and Drugs Administration).

*FE-SEM*, Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (Field Emission Scanning Electron Microscopy).

*g*, gramo.

$G'$ , Módulo de Almacenamiento.

$G''$ , Módulo de Pérdidas.

*h*, hora.

*HNT*, Nanotubos de Halloysita (Halloysite Nanotubes).

*HS<sub>D</sub>*, Dureza Shore D (Hardness Shore D).

*ISO*, Organización Internacional de Normalización (International Organization for Standardization).

*J*, Julio.

*kg*, Kilogramo.

*m*, metro.

*maq*, máquina.

*min*, minuto.

*MPa*, Megapascal.

*N*, Newton.

*NTF*, Norma Técnica Francesa (Norme Technique Française).

°C, grados centígrados.

*OLA*, Ácido Láctico Oligomérico (Oligomeric Lactic Acid).

*PA*, Poliamida (Polyamide).

*PBAT*, Polibutirato (Ppolybutyrate).

*PBSA*, Polibutileno Succinato Adipato (Polybutylene Succinate Adipate).

*PCL*, Policaprolactona (Polycaprolactone).

*PEA*, Poliesteramidas (Polyester Amide).

*PEG*, Polietilenglicol (Polyethylene Glycol).

*PET*, Tereftalato de Polietileno (Polyethylene Terephthalate).

*pH*, medida de acidez o alcalinidad de una disolución.

*PHA*, Polihidroxialcanoato (Polyhydroxyalkanoates).

*PHB*, Polihidroxibutirato (Polyhydroxybutyrate).

*PHBV*, Polihidroxi-butilato-co-valerato (Polyhydroxybutyrate-co-valerate).  
*PHEE*, Polihidroxi-éster-éter (Polyhydroxy Ester Ether).  
*PLA*, Ácido Poliláctico (Polylactic Acid).  
*PLA-3HNT*, PLA con un 3% en peso de HNT.  
*PLA-6HNT*, PLA con un 6% en peso de HNT.  
*PLA-9HNT*, PLA con un 9% en peso de HNT.  
*PMMA*, Polimetilmetacrilato (Polymethyl Methacrylate).  
*PP*, Polipropileno (Poly Propylene).  
*PU*, Poliuretano (Polyurethane).  
*PVA*, Acetato de Polivinilo (Polyvinyl Acetate).  
*PVC*, Policloruro de Vinilo (Polyvinyl Chloride).  
*T<sub>cc</sub>*, Temperatura de Cristalización Fría.  
*T<sub>d</sub>*, Temperatura de inicio de Degradación.  
*T<sub>g</sub>*, Temperatura de Transición Vítrea.  
*T<sub>m</sub>*, Temperatura de Fusión.  
*TMA*, Análisis Termomecánico (Thermomechanical Analysis).  
*UNE*, Una Norma Española.  
*V*, Voltio.  
*WVTR*, Ratio de Transmisión de Vapor de Agua (Water Vapor Transmission Rate).  
*X<sub>c</sub>*, Porcentaje de fase Cristalina.

---

**Resumen:**

El presente documento trata de concienciar sobre el uso abusivo de materiales poliméricos de origen petroquímico que dañan el ecosistema. Dichos materiales se emplean para la gran mayoría de productos y objetos que se utilizan en el día a día, tanto del ciudadano de a pie como de empresas o grandes instituciones. Para ello se examina la posibilidad de utilizar materiales biodegradables en la fabricación de productos de uso cotidiano. Con esto en mente, se analizan los aspectos técnicos más relevantes de distintos materiales compuestos. Se emplea, en este caso, el Ácido Poliláctico (PLA) como polímero matriz y nanotubos de Halloysita. Este último, es un material técnico natural sobre el cual hay numerosos estudios en la actualidad debido al gran potencial que presenta de ser cargado con sustancias activas que puedan mejorar la función del biocompuesto. También se lleva a cabo una exploración sobre la viabilidad económica de este tipo de objetos.

**Abstract:**

The present document tries to raise awareness about the abusive use of polymeric materials from petrochemical origins, that damage the ecosystem. These materials are used for the great majority of products and objects that are used in the daily life of the citizen, the companies. For this, the possibility of using biodegradable materials in the manufacture of everyday products is being analyzed. With this in mind, the most relevant technical aspects of different composite materials are studied. In this case, Polylactic Acid (PLA) is used as matrix polymer and Halloysite nanotubes. An exploration of the economic viability of this type of objects is also carried out.

**Palabras clave:**

Biodegradabilidad – sostenibilidad – Halloysita – Ácido Poliláctico – desarrollo sostenible

**Key words:**

Biodegradability – eco friendly – Halloysite – Polylactic Acid – sustainable development

## 1. OBJETIVO DEL TFG.

Debido a los problemas medioambientales que generan los residuos de productos poliméricos de origen petroquímico procedentes del consumo diario y de corto ciclo de vida, se pretende re-diseñar la carcasa del filtro que se utiliza en jarras de agua de uso doméstico. Para obtener un producto sostenible y respetuoso con el medio ambiente, se pretende utilizar un material polimérico de naturaleza biodegradable y de procedencia natural (no petroquímico).

Para este proyecto se ha elegido el PLA como matriz debido a su gran disponibilidad en el mercado y su característica biodegradable y la Halloysita debido a su forma de nanotubos. Como se explica más adelante, estos nanotubos pueden ser utilizados como “recipientes” de sustancias activas mejorando la funcionalidad del producto.

Según las propiedades intrínsecas de esta mezcla se diseñará la carcasa para la fabricación de un filtro de agua y se analizará su viabilidad económica.

## 2. INTRODUCCIÓN.

Es ampliamente aceptado que el uso de polímeros de larga vida para aplicaciones de corta vida como cirugías, higiene o embalajes no es del todo adecuado. Y no está justificado cuando la concienciación sobre el medio ambiente y la preservación de los ecosistemas es cada vez mayor. La gran mayoría de los polímeros sintéticos de hoy en día están basados en recursos petroquímicos y no renovables. Estos polímeros tan persistentes y difíciles de degradar generan una gran parte de la polución mundial y dañan el ecosistema cuando son arrojados en medios naturales. Como ejemplo, es sabido por todos lo que ocurre con las bolsas de plástico y otros objetos de embalajes de latas cuando son vertidos en los mares y océanos (ver Ilustración 1).

Además, los plásticos desempeñan un papel importante en la gestión de residuos. Los colectivos (municipios, ayuntamientos, gobiernos e incluso organizaciones privadas) empiezan a ser conscientes de los importantes ahorros que puede proporcionar a largo plazo. [1]



Ilustración 1. Ejemplos del problema de los vertidos de plásticos en mares y océanos.

Por estas y otras razones, lograr que la gran mayoría de los objetos plásticos que se utilizan día a día puedan ser sustituidos por polímeros degradables, en particular para los casos arriba mencionados: cirugía, embalaje o higiene, es de gran interés para los diferentes factores de los que se compone la vida socioeconómica (desde la industria del plástico hasta el ciudadano de a pie). [1]

El potencial que tienen los plásticos biodegradables, y más particularmente los obtenidos a partir de recursos agrícolas como los polisacáridos (por ejemplo, el almidón), ha sido

reconocido durante mucho tiempo. Estos polímeros de fuente agrícola pueden ser un interesante punto de partida para reducir el uso de plásticos de origen petroquímico en un futuro. Tanto los combustibles fósiles como el gas pueden ser parcialmente reemplazados por recursos agrícolas más ecológicos, que además ayudarían en la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>. [1]

Los biopolímeros son macromoléculas presentes en los seres vivos. Creados, la mayor parte por dichos organismos vivos. Se distinguen, a grandes rasgos, tres grandes clases de biopolímeros:

- Naturales: son los más comunes ya que son sintetizados por los organismos vivos. Se diferencian también tres grandes sub-grupos: los ácidos nucleicos, considerados los más importantes ya que son los portadores de la información genética heredada entre generaciones; las proteínas, formadas por uniones de aminoácidos con funciones estructurales (p. ejemplo: colágeno), funciones catalíticas (p. ejemplo: enzimas) o funciones inmunológicas (p. ejemplo: anticuerpos o inmunoglobulinas); y por último los polisacáridos, que suelen tener funciones estructurales de reserva energética, siendo los más comunes la celulosa o el glucógeno.

- Sintéticos: la principal diferencia entre los biopolímeros naturales y los sintéticos es su estructura, esto es la composición exacta en la que los monómeros que los forman están organizados. Los biopolímeros naturales tienen una estructura mucho más compacta y plegada dependiendo de sus funciones biológicas, mientras que los biopolímeros sintéticos tienen estructuras mucho más simples y organizadas al azar. De entre los biopolímeros sintéticos más empleados podemos encontrar los poliuretanos (PU), el polimetilmetacrilato (PMMA) o el polivinilalcohol (PVA).

- Derivados: son aquellos que son sintetizados artificialmente pero basados en sustancias naturales como por ejemplo el ácido poliláctico (PLA), el polietileno derivado de la caña de azúcar o los celuloideos.



Ilustración 2. Ejemplos de objetos fabricados con biopolímeros.

Los biopolímeros tienden a crear una industria sostenible en contraste con el uso de materiales derivados de petroquímicos. Además, tienen el potencial de reducir las emisiones debido a que el dióxido de carbono liberado cuando se degradan es reabsorbido por los propios cultivos.[2]

### **2.1. Concepto: biodegradable y renovable.**

A continuación se hará una breve explicación de las diferencias entre los conceptos de biodegradabilidad y compostabilidad vs renovabilidad y desarrollo sostenible, explicando por separado cada parte.

#### **2.1.1. Biodegradabilidad y compostabilidad.**

De acuerdo con el estándar D-5488-94d de ASTM (American Society for Testing Materials), la biodegradabilidad significa tener la capacidad de sufrir una descomposición en dióxido de carbono, agua, metano, compuestos inorgánicos o biomasa, en el que el mecanismo predominante es la acción enzimática de microorganismos que pueden ser medidos por pruebas estandarizadas, durante un período de tiempo específico.

Para poder analizar y medir la biodegradabilidad de un material se pueden emplear diferentes medios como el agua, un medio inerte o en compost medio. Se entiende como compostabilidad la biodegradación de un material utilizando este último medio, el compost, como medio en el que se analiza el grado de degradación de dicho material.

Según esto, la biodegradabilidad sería la degradación de un material orgánico producido por la actividad biológica, como la causada por las enzimas de los microorganismos vivos. Esto lleva a un cambio significativo en la estructura química interna del material, siendo el resultado final de dicha actividad dióxido de carbono, nueva biomasa y agua (en presencia de oxígeno) o metano (en ausencia de oxígeno) como se define en el European Standard EN 13432:2000.

Desafortunadamente, dependiendo de la norma usada (ASTM, EN, etc.) y de las diferentes condiciones (humedad, temperatura, ciclo, etc.), se obtendrán unos resultados de difícil comparación, por lo que lo importante será fijarse en la mineralización del material así como en los residuos dejados una vez se ha degradado. La acumulación de contaminantes con residuos tóxicos y las reacciones químicas de la propia biodegradación pueden causar la inhibición del crecimiento de plantas cerca de dichos residuos. [1]

#### **2.1.2. Renovabilidad y desarrollo sostenible.**

La palabra renovable está fuertemente ligada al concepto de desarrollo sostenible. La Comisión Mundial de las Naciones Unidas en "Environment and Development in the Future" (Medioambiente y Desarrollo en el Futuro) define la sostenibilidad como el desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades.

Los productos como los embalajes deben ser diseñados y fabricados no solo para el uso inmediato que se les va a dar, sino también para el uso que en un futuro puede que se le vaya

a dar, para así poder reciclar un mayor porcentaje de dicho producto o que incluso pueda servir como abono para plantas.

El uso anual de biomasa renovable, como el trigo, debe ser entendido como un ciclo completo. Este concepto se basa en el desarrollo y la fabricación de productos basados en recursos renovables y biodegradables (almidón, celulosa, etc.), mediante la recopilación y el compostaje de residuos plásticos biodegradables. Así se podrá generar el tan necesario abono rico en carbono que necesitan las plantas. Estas modificaciones en los materiales pueden verse de forma positiva de vuelta a las tierras de cultivo y reiniciar de nuevo así dicho ciclo. Además, el compostaje es un punto clave para mantener el aumento de la sostenibilidad del sistema agrícola mediante la reducción del consumo de fertilizantes químicos. [1]

### 3. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS BIODEGRADABLES.

El campo de los polímeros biodegradables es muy extenso y, cada vez más, un campo que crece rápidamente. Año tras año son sintetizados y analizados un gran número de polímeros biodegradables.

Dependiendo de la evolución del proceso de síntesis, se han propuesto diferentes clasificaciones de los diferentes polímeros biodegradables. La Ilustración 3 muestra una de estas clasificaciones. Se tienen 4 categorías diferentes, aunque sólo 3 categorías (a, b y c) se obtienen de recursos renovables: [1]

- a) Polímeros obtenidos de biomasa, tales como los agro-polímeros extraídos de recursos agrícolas. Ejemplos: celulosa, almidón, etc.
- b) Polímeros obtenidos de la producción microbiótica. Ejemplo: polihidroxialcanoato (PHA).
- c) Polímeros convencionales, sintetizados químicamente, y cuyos monómeros se obtienen de recursos agrícolas. Ejemplo: ácido poliláctico (PLA).
- d) Polímeros cuyos monómeros y polímeros son obtenidos convencionalmente, sintetizados químicamente.

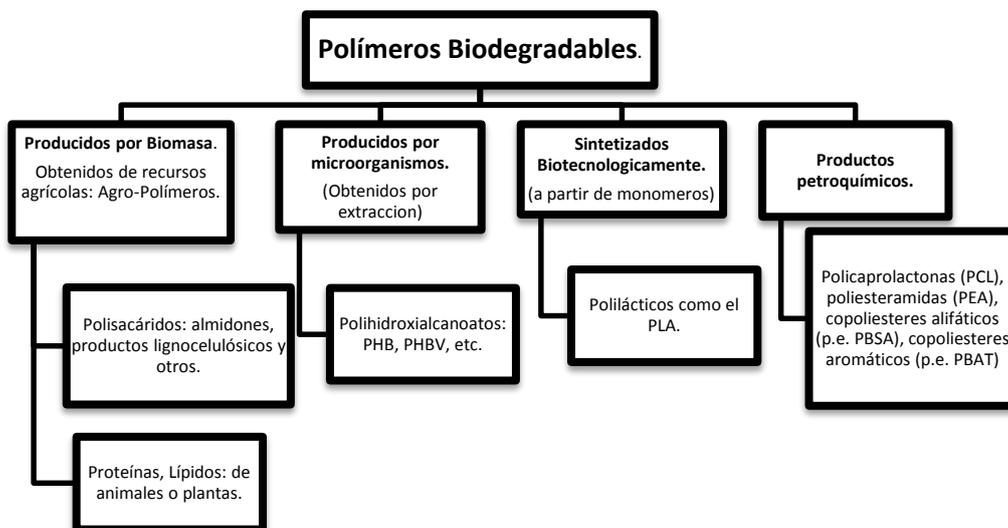


Ilustración 3. Clasificación de los polímeros biodegradables.

### 3.1. Poliésteres biodegradables.

En este punto se tratan los poliésteres biodegradables, diferenciando los basados en recursos agrícolas como el PLA y el PHA, y los poliésteres de origen petroquímico como el PCL, el PEA, los copoliésteres alifáticos y los copoliésteres aromáticos. Se explicarán cada uno de ellos con más detalle en los siguientes puntos y el PLA (material objeto de este proyecto) se detallará con más extensión en el apartado de material.

#### 3.1.1. Poliésteres basados en recursos agrícolas.

##### PLA

El ácido láctico puede ser producido de varias maneras, ya sea químicamente mediante síntesis en laboratorio o biológicamente gracias a la fermentación de los carbohidratos de lactobacilos. Comparado con otros poliésteres biodegradables, el ácido poliláctico (PLA) es el producto que a día de hoy tiene un mayor potencial de cara al futuro debido a su disponibilidad en el mercado y a su relativo bajo precio. Por ejemplo, Cargill-Dow ha desarrollado un proceso que usa maíz y otras materias primas para crear diferentes grados de PLA, consolidando la empresa NatureWorks®. Para esta compañía, la producción estimada en 2013 fue de 320.000 toneladas, lo que representa el 42,5% del mercado global. En 2014, el precio rondaba los 1,8€/kg. Sin embargo, hay más compañías que, aunque producen menores cantidades, también hay que tenerlas en cuenta como: Mitsui Chemicals (Japón), Galactica (Bélgica) o Dainippon Ink Chemicals (Japón). [1]

	PLA Dow-Cargill (Natureworks®)	PHBV Monsanto (Biopol D400G) HV = 7 mol%	PCL Solway (CAPA 680)	PEA Bayer (BAK 1095)	PBSA Showa (Bionolle 3000)	PBAT Eastman (Estar Bio 14766)
Densidad	1.25	1.25	1.11	1.07	1.23	1.21
Punto de fusión (DSC) (°C)	152	153	65	112	114	110-115
Transición vítrea (DSC) (°C)	58	5	-61	-29	-45	-30
Cristalinidad (%)	0-1	51	67	33	41	20-35
Modulo (MPa) (NTF 51-035)	2050	900	190	262	249	52
Alargamiento (%) (NTF 51-035)	9	15	>500	420	>500	>500
Resistencia a la fractura (MPa) (NTF 51-035)	-	-	14	17	19	9
Biodegradación mineralización (%)	100	100	100	100	90	100
Permeabilidad WVTR a 25°C (g/m <sup>2</sup> /día)	172	21	177	680	330	550
Tension superficial (μ) (mN/m)	50	-	51	59	56	53
μ <sub>d</sub> (componente de dispersión)	37	-	41	37	43	43
μ <sub>p</sub> (componente polar)	13	-	11	22	14	11

Tabla 1. Propiedades físicas y mecánicas de algunos poliésteres biodegradables.

Además, el PLA puede ser plastificado usando ácido láctico oligomérico (OLA), ácido citrato o polietilenglicol de bajo peso molecular (PEG). En comparación con el polietileno, el ácido poliláctico tiene una permeabilidad al agua y al oxígeno media. Esto, junto con su capacidad de ajuste y disponibilidad en el mercado, favorece su actual desarrollo para diferentes aplicaciones de embalaje como botellas, copas, films de plástico, bandejas, etc.

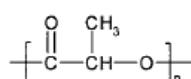
El PLA amorfo presenta una degradación mucho más lenta comparada con el adipato de polibutileno succinato (PBSA) y su biodegradación no muestra ningún tipo de efecto ecotoxicológico sobre el medio ambiente. [1]

#### PHA (Polihidroxicanoatos)

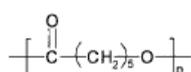
El PHA se produce de diferentes maneras, químicamente o biológicamente, gracias a la fermentación de algunas materias primas. Esta familia de poliésteres biodegradables está formada mayoritariamente por un homopolímero, el polihidroxitirato (PHB), y diferentes copoliésteres, polihidroxitirato-co-hidroxicanoatos como polihidroxitirato-co-valeratos (PHBV) (ver Ilustración 4).

Éste polímero natural (polihidroxitirato, PHB) es un producto de almacenamiento intracelular creado por bacterias y algas. Después de la fermentación, el PHB puede ser obtenido mediante el uso de disolventes para su extracción. En cuanto a sus características, el PHB es un poliéster con un gran porcentaje de cristalinidad (85%) y un alto punto de fusión (entre 173°C-180°C), comparado con otros poliésteres biodegradables.

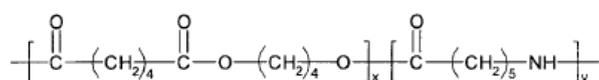
Al igual que el PLA, los PHAs son muy sensibles a las condiciones del proceso con el que se trabaje. Bajo una extrusión, obtenemos una rápida disminución de la viscosidad y el peso molecular debido a los vínculos macrocelulares, aumentando el nivel de pureza, la temperatura y/o el tiempo. [1]



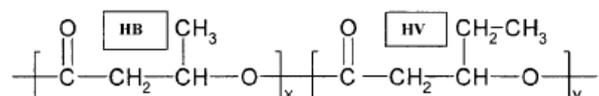
Poly(lactic acid) (PLA)



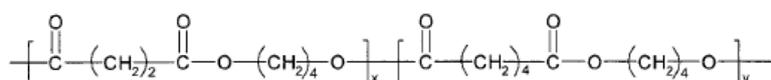
Polycaprolactone (PCL)



Polyesteramide (PEA)



Polyhydroxyalkanoate: Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV)



Aliphatic copolyester: Poly(butylene succinate adipate) (PBSA)

Ilustración 4. Estructura química de diferentes poliésteres biodegradables.

### 3.1.2. Poliésteres petroquímicos.

#### PCL

La policaprolactona es un polímero biodegradable obtenido mediante una polimerización de apertura de anillo de la  $\epsilon$ -caprolactona en presencia de isopropóxido de aluminio. Su uso es fundamentalmente como un plastificante del PVC o del poliuretano. Aunque también se emplea en la liberación controlada de fármacos debido a su biodegradabilidad. [1]

#### PEA

Las poliesteramidas (PEA) son obtenidas industrialmente a partir de la copolicodensación de los monómeros de poliamida (PA 6 o PA 6-6) y el ácido adípico. Este poliéster presenta el componente polar más elevado de todos, y es por ello que tiene tan buena compatibilidad con otros productos polares como por ejemplo diferentes compuestos del almidón. Por otra parte, presenta la mayor permeabilidad al agua de todos los poliésteres.

Actualmente, el impacto medioambiental de este copolímero está aun en un debate abierto ya que, mientras algunos expertos se muestran reacios al proclamar que el PEA es dañino para los ecosistemas debido a una eco-toxicidad negativa, hay otros que explican que no tiene ningún tipo de impacto negativo en plantas o animales. [1]

#### COPOLIÉSTERES ALIFÁTICOS

Un gran número de copoliésteres alifáticos son copolímeros biodegradables basados en recursos petrolíferos. Son obtenidos mediante la combinación de dioles, como el 1,2-etanodiol, el 1,3-propanodiol o el 1,4-butanodiol, y ácido dicarboxílico: ácido adípico, sebácico o succínico.

La biodegradación de estos productos depende en su mayor parte de su estructura interna. La adición de ácido adípico, que hace decrecer la cristalinidad, tiende a incrementar el ratio de biodegradación. [1]

#### COPOLIÉSTERES AROMÁTICOS

Comparado con la mayoría de los copoliésteres alifáticos, los copoliésteres aromáticos se basan a menudo en diácido tereftalático. Un incremento del ácido tereftalático lleva a que el ratio de degradación que presentada este poliéster decrezca, aunque se degradan totalmente en un ambiente con microorganismos. Un buen ejemplo de este tipo de copoliésteres es el PHEE (polihidroxi-ester-eter) que se obtiene a partir del ácido adípico y el diglicidil éter de bisfenol. [1]

### 3.2. Agropolímeros.

Los agropolímeros se extraen principalmente de las plantas y son polímeros renovables y biodegradables, siendo los más comunes los polisacáridos y las ligninas. La gran mayoría de estos agropolímeros muestran similitudes, como su característica hidrófila, o que pueden ser procesados directamente, plastificados o modificados químicamente. [1]

### 3.2.1. Polisacáridos.

Esta familia está representada por diferentes productos como el almidón o la celulosa, basados en unidades de glucosa unidas en cadenas macrocelulares. La celulosa es el agropolímero más común en la biosfera. La Tabla 2 muestra las cantidades de celulosa, ligninas y hemicelulosa de distintas fibras presentes en distintos agropolímeros. Los polisacáridos son un material cristalino que se usa principalmente en la producción de papel, aunque también sirve como elemento de refuerzo en matrices poliméricas. Para obtener un termoplástico, la celulosa se modifica con un tratamiento ácido para eliminar las partes amorfas de las microfibrillas, y así se obtienen unos monocristales que son los que se usan para el desarrollo de materiales con nanocompuestos. [1]

Fibras	Contenido de celulosa (%)	Contenido de ligninas (%)	Contenido de hemicelulosa (%)	Ceniza (silicio, ...) (%)
<b>Fibras de paja</b>				
Trigo	29-35	16-21	27	5-9
Arroz	28-36	12-16	13-28	15-20
Centeno	33-35	16-19	27-23	2-5
<b>Fibras de madera</b>				
Conífera	40-45	26-34	7-14	<1
Follaje	38-49	23-30	19-26	<1
<b>Otros</b>				
Lino	43-47	21-23	16	5
Yute	45-53	21-26	15	0.5-2
Algodón	80-85	-	1-3	0.5-2

Tabla 2. Composición de fibras de celulosa, ligninas y hemicelulosas, de diversos orígenes botánicos.

### 3.2.2. Ligninas y lignocelulosa.

Las ligninas son, después de la celulosa, el polímero más abundante en la tierra. Son polímeros aromáticos amorfos, teniendo unas estructuras químicas muy diversas, dependiendo de las funciones que tengan y son obtenidos prácticamente de todas las plantas junto con la celulosa (lignocelulosa). La arquitectura del tejido vegetal se basa en una estructura de material compuesto complejo, en el que la matriz se basa en ligninas, y los elementos de refuerzo son fibras de celulosa.

Las ligninas son subproductos de la pulpa y el papel y son tratados convencionalmente como un material de desecho que tiene una baja utilización económica. Las ligninas se separan de la celulosa ya sea por soluciones alcalinas o ácidos fuertes, o por un tratamiento con vapor de alta presión, seguido de extracción con disolvente. [1]

### 3.2.3. Almidón natural.

El almidón es el suministro principal de almacenamiento de los recursos botánicos (cereales, leguminosas y tubérculos), esto es un material muy común en la tierra. Presenta diferentes aplicaciones industriales en campos tales como la alimentación, el papel, el textil y los adhesivos. Los gránulos de almidón se pueden aislar a partir de plantas y las principales fuentes provienen del trigo, la patata, el maíz, el arroz, la yuca, los guisantes, etc.

Después de que las distintas etapas industriales de aislamiento y refinación concluyen, el almidón por lo general muestra algunas trazas de lípidos, gluten o fosfato, que pueden interferir con las propiedades del almidón, por ejemplo, por la formación de complejos de lípidos. [1]

#### 4. MATERIALES.

En este apartado se tratarán los materiales que se han utilizado en este proyecto: el ácido poliláctico (PLA), los nanotubos de Halloysita y el acetato de polivinilo (PVA), agente compatibilizante usado para asegurar la unión de los dos primeros materiales.

##### 4.1. Ácido Poliláctico (PLA).

El ácido poliláctico es un poliéster termoplástico que forma parte de los  $\alpha$ -hidroxi-ácidos cuyo precursor es el ácido láctico (molécula quiral). Puede ser semi-cristalino o totalmente amorfo dependiendo de la pureza de la cadena principal del polímero. El láctico, molécula del ácido poliláctico, es una molécula que existe bajo 4 formas: *L*, *D*, *meso* y *racémica*. El PLA es un polímero único, ya que puede tener comportamientos tan diferentes como los del PET (Tereftalato de Polietileno) o los del PP (Polipropileno). Esto convierte al PLA en uno de los polímeros con el rango de aplicaciones y usos más grande, debido a su capacidad de ser cristalizado mediante altas temperaturas, a su capacidad de ser procesado en la gran mayoría de equipos. Tiene también excelentes propiedades de conservación de alimentos, lo que hace que pueda ser usado en paquetes de comidas o en envases de bebidas.[3]

Los polímeros basados en el ácido láctico pueden producirse en diferentes rutas de polimerización (Ilustración 5).

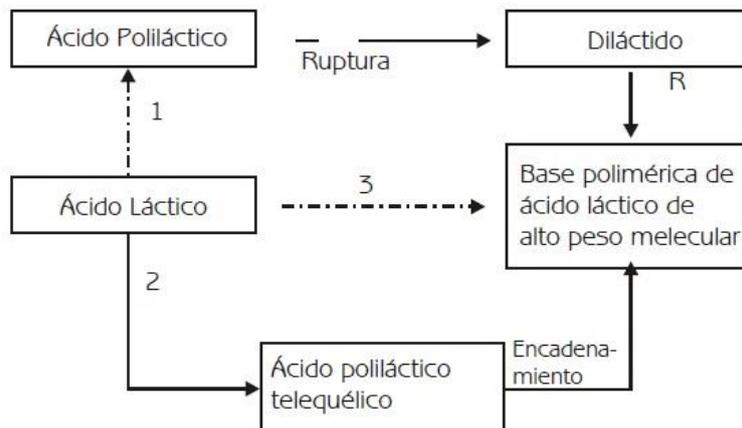


Ilustración 5. Diferentes rutas de polimerización del PLA.

La primera ruta incluye una policondensación del ácido láctico seguido por una depolimerización hacia el dímero diláctico, el cual puede polimerizarse abriendo el anillo en polímeros de alto peso molecular. En la segunda ruta, el ácido láctico es policondensado en presencia de un monómero difuncional produciendo un polímero telequérico (polímero con grupos finales reactivos capaz de entrar en polimerizaciones adicionales), el cual puede unirse a otro para producir polímeros de alto peso molecular. En la tercera ruta el ácido láctico es policondensado directamente en polímeros de alto peso molecular, manipulando el equilibrio

entre ácido láctico, agua y ácido poliláctico en solvente orgánico. Estas reacciones se producen por simple calentamiento o por la acción de catalizadores. [4]

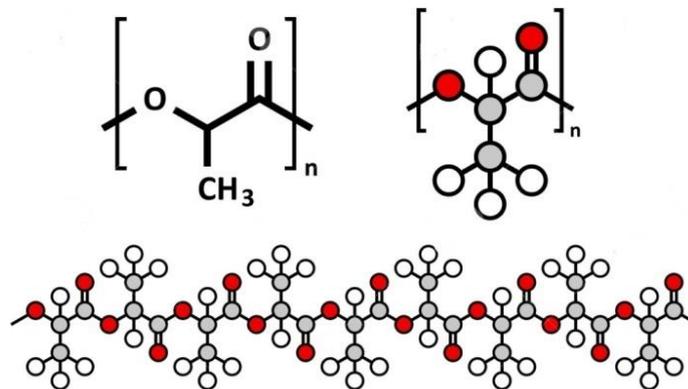


Ilustración 6. Estructura interna del PLA.

Hasta ahora, el PLA está disfrutando de mucho éxito dentro de la industria de los plásticos ya que se está utilizando en gran medida para reemplazar los que tienen un origen petroquímico para aplicaciones de uso cotidiano. En el mundo actual de química verde y preocupación por el medio ambiente, el PLA es muy importante ya que su precursor (el ácido láctico) se produce a partir de un proceso de fermentación natural. Además, el material se degrada rápidamente en el medio ambiente con una toxicidad prácticamente nula, convirtiéndose en dióxido de carbono y agua.[3]

La demanda global de ácido poliláctico para el 2013 fue de 320.000 toneladas (se espera que llegue al millón de toneladas para el año 2020), dominando el mercado la industria del cuidado personal y el sector de bebidas y alimentos.

Las propiedades físicas y mecánicas dependen de la composición del polímero, de su peso molecular y de su cristalinidad. Sin embargo es excelente como barrera al agua y al  $\text{CO}_2$  y es bastante bueno como barrera al  $\text{O}_2$ . [4]

Las resinas de PLA pueden ser sometidas a esterización con rayos gamma y es estable cuando se expone a los rayos ultravioleta. Aunque el PLA es similar al PP o al PET, tiene un módulo de elasticidad superior al del polipropileno (PP), una resistencia a los alimentos con grasa y productos lácteos similar al PET, es una excelente barrera contra olores y tiene una buena estabilidad térmica.

Dentro de sus usos más frecuentes se diferencian dos grandes sectores: industria alimenticia (botes, envases o embalajes) e industria farmacéutica o médica (implantes, capsulas, prótesis, suturas, etc.). Como el PLA es un material respetuoso con el medio ambiente, que se puede *diseñar* para tener una degradación controlada, es ideal sobre todo donde la recuperación de dicho material no es necesaria.[3]

Dentro de la industria alimentaria, el PLA fue un objeto de estudio debido a la migración que se encontró del ácido láctico con la conclusión final del F.D.A. (La agencia de Administración de

Alimentos y Medicamentos) de que podía usarse para empaquetar alimentos y bebidas no alcohólicas de forma segura. Es utilizado sobre todo para envases de yogurt, mantequilla, margarina y quesos de untar, cumpliendo como barrera frente a humedad, luz, grasas y gases.



Ilustración 7. Objetos fabricados con PLA utilizados en la industria alimenticia.

Donde más se usa dentro de la medicina es en cirugía como material de sutura reabsorbible, en cirugía ortopédica, en tornillos, placas, grapas, cirugía reconstructiva craneofacial o para la creación de matrices para la regeneración guiada de tejidos como la piel, cartílagos, huesos, estructuras cardiovasculares, etc. En la industria farmacéutica es utilizado para la liberación lenta de medicamentos, ya sea en cápsulas o en tejidos tipo gasas adheridos a la zona afectada.[4]

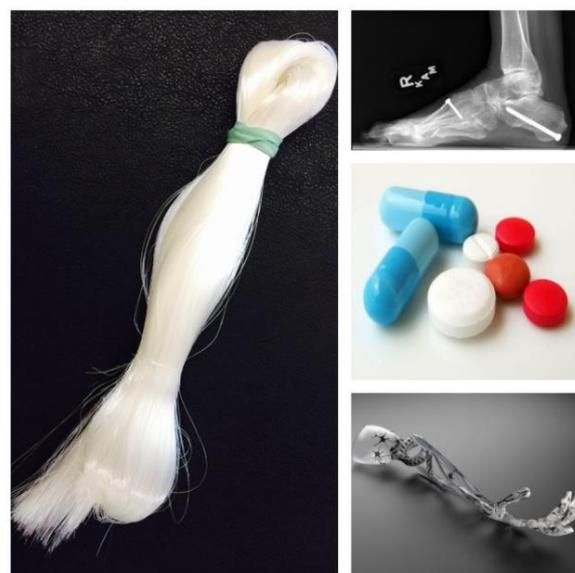


Ilustración 8. Objetos fabricados en PLA utilizados en la industria farmacéutica o médica

#### 4.2. Halloysita (HNT).

La Halloysita es un mineral de arcilla tipo 1:1 dioctaédrico con una amplia distribución en suelos tropicales muy húmedos y regiones subtropicales como China, Japón, Corea del Sur o Nueva Zelanda, aunque también está presente en Francia, América, Brasil, Turquía o Bélgica. Fue descubierto por primera vez en 1826 por Berthier, que lo incluyó dentro del grupo de la caolinita. La principal diferencia entre la caolinita y la Halloysita radica en que la primera tiene, al microscopio, forma de pequeñas placas, mientras que la estructura observada de la Halloysita es de nanotubos, como se puede observar en la Ilustración 9.

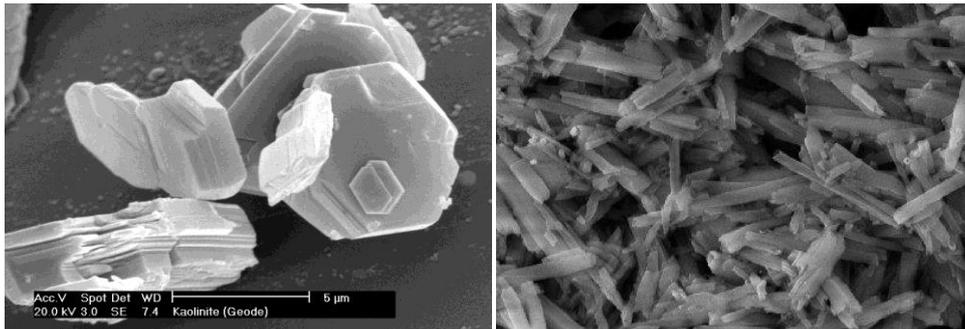


Ilustración 9. Vista microscópica de la Caolinita (izquierda) y Halloysita (derecha).

La Halloysita se puede encontrar en dos formas: hidratada o deshidratada. Dicha deshidratación se produce entre 70 y 100°C y tiene que ver simplemente por la capacidad que tienen los nanotubos de almacenar moléculas de agua en su interior. El colapso del material suele darse en temperaturas cercanas a los 400°C.[5-7]

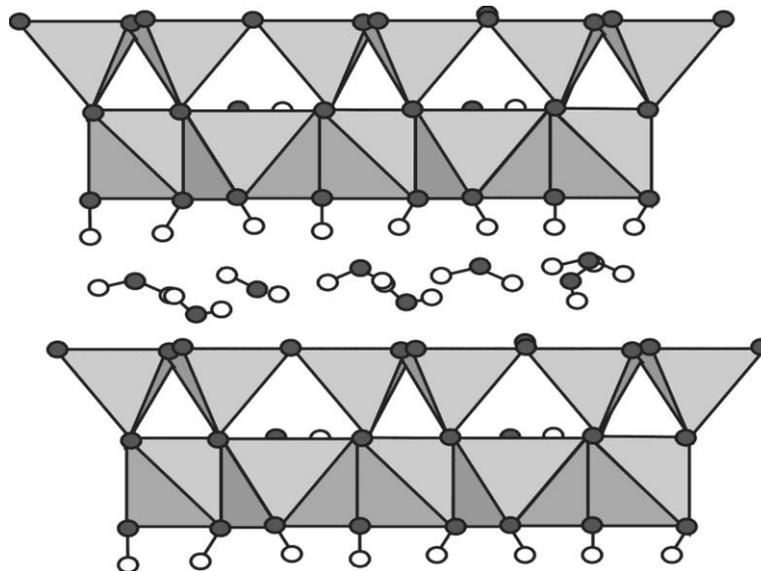


Ilustración 10. Estructura interna de la Halloysita.

Es precisamente esta capacidad de almacenamiento lo que le da importancia a este material, siendo muy investigado en este aspecto debido al aumento de la necesidad de crear nanocontenedores para aplicaciones muy específicas. Dichos nanotubos suelen tener unas dimensiones de 1 a 30 nm de diámetro interior, 30 a 50 nm de diámetro exterior y 100 a 2000

nm de largo.[5] La cara exterior e interior de los tubos está cargada negativamente, trabajando como un anión polivalente, mientras que sus bordes tienen cargas positivas en pH bajos y cargas negativas en pH altos. Esta inusual forma y carga hace que sea fácil una unión cara-borde en soluciones acuosas por debajo de pH 6 y la unión de cationes a las caras que no han reaccionado.[6]

Es interesante comparar la Halloysita con los nanotubos de carbono (Tabla 3). Se puede ver que tiene ciertas ventajas en aplicaciones que requieran un contenedor biocompatible. Además, la Halloysita es mucho más barata y la oferta mundial es superior a 50 000 toneladas por año. Por lo tanto, se pueden conseguir una gran cantidad de aplicaciones industriales para la Halloysita en un futuro muy cercano.[8]

	nanotubos de Halloysita	nanotubos de carbono
Diámetro interior/longitud	15 nm x 1000 nm	2 nm x 1000 nm
Biocompatibilidad	biocompatible	toxico
Precio	200-300 \$ por kg	500 \$ por kg
Disponibilidad	miles de toneladas	gramos

Tabla 3. Comparación entre los nanotubos de carbono y la Halloysita

Debido a su capacidad para la liberación de medicamentos, sus costes de producción bajos y a su similitud con la caolinita, sus usos en la industria farmacéutica se están evaluando. Dichas investigaciones están dando un mayor entendimiento de la Halloysita para poder usarla en otras áreas como la química agrícola, el mundo de los cosméticos, detergentes o en veterinaria.[6]

### 4.3. Acetato de polivinilo (PVA).

El acetato de polivinilo (PVA) es un agente compatibilizante. Los agentes compatibilizantes son sustancias usadas para mezclar polímeros de carácter inmisible, actuando independientemente con cada una de las partes. También se emplea para compatibilizar cargas con polímeros. El resultado final de dicha mezcla es homogéneo. Dichos agentes se clasifican según si son reactivos o no reactivos. Esto es, si forman enlaces químicos con uno de los polímeros en la mezcla o si no forman enlaces de carácter químico, pero sí son miscibles con los componentes.

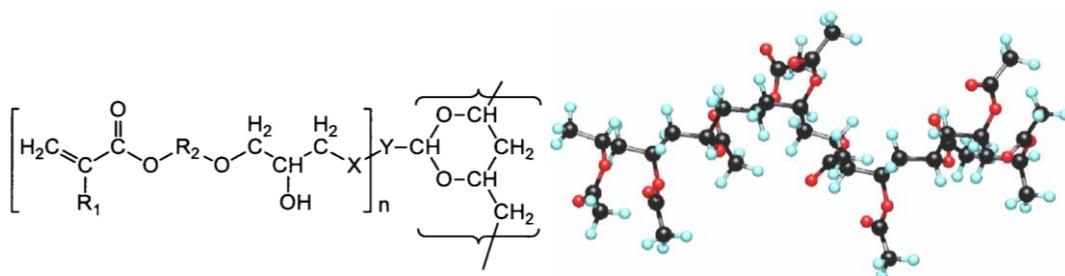


Ilustración 11. Estructura interna del acetato de polivinilo.

El acetato de polivinilo es usado comúnmente para adhesivos de encuadernación, bolsas de papel, cartones de leche, sobres, calcomanías, etc. Para este estudio se ha seleccionado debido a su disponibilidad en el mercado y a su buena propiedad como adhesivo.

## 5. SECUENCIACIÓN DEL TFG.

1. Selección de la mezcla de material óptimo.
2. Diseño del filtro mediante SolidWorks®.
3. Análisis mediante software de elementos finitos.
4. Estudio de la viabilidad económica.

### 5.1. Selección de la mezcla de material óptimo.

- a) Preparación de la mezcla del compuesto (granza).

En esta fase se prepara el Ácido Poliláctico (PLA) que actuará como matriz y la Halloysita que actuará como refuerzo. Posteriormente se mezclan manualmente en cuatro porcentajes distintos:

	PLA	Halloysita	PVA
PLA	100%	0%	0%
PLA-3HNT	96,7%	3%	0,3%
PLA-6HNT	93,4%	6%	0,6%
PLA-9HNT	90,1%	9%	0,9%

Tabla 4. Conjunto de muestras del estudio.

- b) Procesado del material mediante extrusión e inyección.

Una vez mezclados los cuatro materiales se pasan por la extrusora para el correcto mezclado en fundido de los materiales y posteriormente se tritura el material para conseguir así una granza del material mezclado. Esta granza se introduce en la inyectora para obtener probetas normalizadas para trabajar con ellas.

- c) Caracterización mecánica.

Obtenidas las probetas normalizadas de material compuesto, se procede a caracterizarlas mecánicamente mediante ensayos que aportan información de las propiedades mecánicas y físicas. Dichos ensayos serán: ensayo de tracción, ensayo de flexión, ensayo de impacto, ensayo de dureza y análisis mecánico dinámico. Con estos ensayos se obtiene información valiosa sobre el límite de elástico, deformación máxima, capacidad de absorción de energía, límite de rotura, etc. con la finalidad de evaluar desde el punto de vista mecánico cuál de los materiales compuestos preparados nos dará mejores prestaciones para nuestro proyecto.

- d) Caracterización térmica.

Mediante una caracterización térmica del material se obtienen parámetros importantes como el punto de fusión, la temperatura de degradación o la transición vítrea del material. Para obtener dichos parámetros se realizan los ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), un Análisis Mecánico Dinámico (DMA) y

Análisis termomecánico (TMA). Estos datos son necesarios para el procesado de las mezclas.

- e) Caracterización microscópica de las zonas de rotura.  
Realizado el ensayo Charpy, se analiza mediante un microscopio electrónico (FE-SEM) la zona de rotura del material para así comprobar la correcta adhesión del material y en caso negativo, utilizar otro agente compatibilizante o añadir más.
- f) Biodegradabilidad y absorción de agua.  
Se realizan los ensayos de biodegradabilidad y de absorción de agua para así tener más datos sobre el material. Estos dos ensayos son de elevada relevancia ya que el este trabajo trata básicamente de esto: un material biodegradable que está en constante contacto con el agua.
- g) Selección del material.  
Realizados todos los ensayos, se analizan los resultados uno a uno justificándolos para finalmente seleccionar la mezcla que tenga los mejores rendimientos en función de la aplicación que se vaya a desarrollar.

## 5.2. Re-diseño del filtro mediante SolidWorks®.

- a) Pruebas de diseño.  
Ya que el filtro ha de encajar en jarras de uso doméstico, se pretende diseñar un filtro de similares características y medidas. Para ello se han tomado medidas de los filtro de jarras de marca Brita® y en base a dichas medidas se han llevado a cabo modificaciones para poder fabricar el propuesto. Una vez se han realizado los bocetos pertinentes se acota la pieza para su posterior diseño final.
- b) Diseño final.  
Tras realizar el boceto y obtener las cotas, se realiza un diseño y modelado 3D de la pieza mediante la herramienta de diseño 3D SolidWorks®.

## 5.3. Análisis mediante software de elementos finitos.

- a) Análisis de caída o impacto.  
Ya que no se trata de una pieza que vaya a estar sometida ni a tensiones, ni a deformaciones en su uso, ni a temperaturas elevadas, ni a productos corrosivos, se ha tomado la decisión de realizar solo un análisis de caída del producto (o análisis de impacto) para ver así como se comporta ante una caída a una altura normal de uso, con el fin de que siga manteniendo su consistencia estructural.

#### 5.4. Estudio de la viabilidad económica.

- a) Estudio económico del coste del material.  
Se detalla la relación de precios de cada material así como el coste asociado a cada pieza del filtro.
- b) Estudio económico del coste del molde.  
En este apartado se realiza un estudio económico en el que se detalla el coste del molde asociado a cada pieza.
- c) Estudio económico del coste del operario (mano de obra).  
Se detalla el estudio económico de la mano de obra, en la que se incluye el coste del operario en la elaboración de las piezas.
- d) Montaje del molde, preparación y puesta en marcha.  
Se realiza un estudio económico del coste que conlleva el montaje del molde en la inyectora, así como de su preparación y posterior puesta en marcha.
- e) Estudio económico del alquiler de la maquinaria.  
Se procede a detallar el coste que lleva relacionado cada pieza sobre el alquiler de la maquinaria necesaria para su fabricación.
- f) Estudio económico total.  
Finalmente se realizará un estudio económico final del coste total de la fabricación del producto.

#### 6. EXPERIMENTAL.

En este apartado se trata la parte experimental del proyecto. Se explican los materiales utilizados así como los diferentes ensayos realizados con ellos, se comentarán los distintos resultados obtenidos y se justificará la selección del material.

Más adelante se explicará el diseño del producto, así como el análisis realizado sobre la pieza.

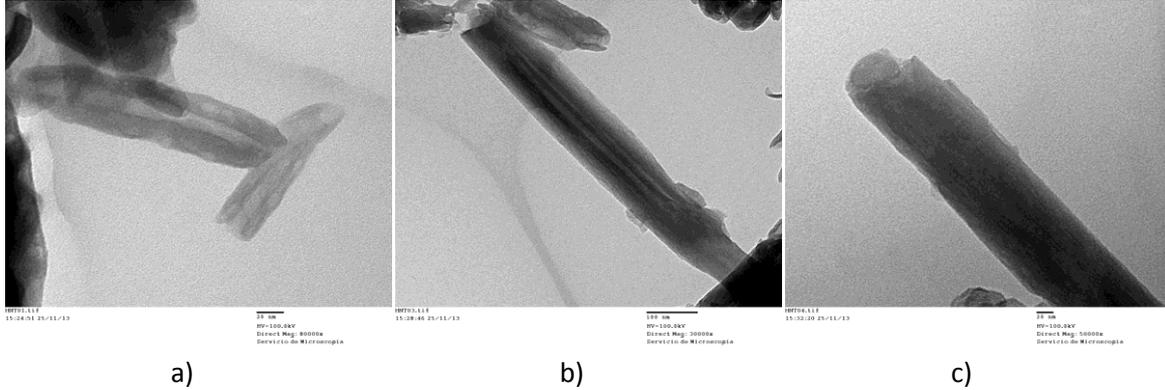
##### 6.1. Selección de material.

En esta parte se tratan los materiales utilizados para la creación del biocompuesto usado en el proyecto, así como los procedimientos que se llevan a cabo para su caracterización.

##### 6.1.1. Materiales y procedimientos.

El PLA utilizado es el biopolímero comercial en forma de pellet Ingeo 6201D, suministrado por NatureWorks LLC (Minnesota, USA). Tiene una densidad de  $1,24 \text{ g/cm}^3$  y un índice de fluidez entre 15 y 30 g/10 min a  $210^\circ\text{C}$ . Los nanotubos de Halloysita (a partir de ahora HNTs),  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{2H}_2\text{O}$ , son suministrados por Sigma Aldrich (Madrid, España). Tienen un peso molecular de 294,19 g/mol y CAS 1332-58-7, con un tamaño medio de la partícula de 30 a 70

nm de diámetro y 1 a 3  $\mu\text{m}$  de longitud. La morfología de los nanotubos se puede observar en la Ilustración 12, donde se pueden ver las formas alargadas y tubulares, e incluso la zona hueca interior. El PVA empleado se obtiene de Sigma Aldrich (Madrid, España), con una viscosidad en agua a 20°C de 3.5-4.5 mPa.s.



**Ilustración 12. Micrografías TEM de HTNs: a) 80.000X, b) 30.000X, c) 50.000X.**

Tanto el PLA como lo HNTs fueron secados durante 24 horas en una estufa para eliminar la humedad. A continuación fueron mezclados en distintas cantidades:

- 97 % PLA + 3% HNTs.
- 94% PLA + 6% HNTs.
- 91% PLA + 9% HNTs.

Seguidamente, las tres muestras fueron extruidas utilizando una extrusora de doble husillo corrotante DUPRA S.L. (Alicante, España) con una temperatura en cada una de sus cuatro zonas de calentamiento de 176, 180, 185 y 192°C respectivamente y a una velocidad de husillo de 40 rpm utilizando un 60% de la capacidad de la extrusora. El material extruido ha sido triturado para obtener pellet para la inyección. Mediante una máquina de inyección Meteor (Meteor 270/75, Mateu and Solé, Barcelona, España) y a una temperatura de inyección de 190°C, se obtuvieron las probetas para su posterior caracterización.

## 6.2. Caracterización.

Para lograr una caracterización adecuada de los diferentes biocompuestos, se realizaron numerosos ensayos sobre éstos. Para la caracterización mecánica se efectuaron los ensayos de tracción, flexión, impacto y dureza. Para la caracterización térmica se ejecutaron los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y un análisis termomecánico (TMA). La caracterización térmica se completará con un análisis mecánico dinámico (DMA). Adicionalmente, se llevó a cabo un estudio para conocer la absorción del agua y la biodegradabilidad del material. También se analizó la estructura interna mediante el microscopio FE-SEM.

A continuación se explican las condiciones de cada uno de ellos.

### 6.2.1. Caracterización mecánica.

La caracterización mecánica de los compuestos fue estudiada, como se ha dicho antes, mediante ensayos de tracción, flexión, impacto y dureza.

Los ensayos de tracción y flexión se llevaron a cabo según las normas ISO 527 e ISO 178 en una máquina universal ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España). La célula de carga, en ambos casos, fue de 5 kN, con una velocidad de aplicación de 5 mm/min.

La resistencia al impacto fue determinada según la norma ISO 179, usando un péndulo Charpy (Macrotec S.A., San Sebastián, España) con una energía de 6 J y una probeta sin entalla. La caracterización de la dureza Shore fue medida según la norma UNE-EN ISO 868. El equipo utilizado fue un durómetro Shore D de JBA S.A. modelo 673-D (J. Bot, S.A., Barcelona, España). En todos los ensayos mecánicos fueron realizadas 5 mediciones de cada material para determinar un valor medio.

### 6.2.2. Caracterización térmica.

La caracterización térmica de los distintos biocomponentes fue efectuada empleando un calorímetro diferencial de barrido DSC modelo 821 Mettler-Toledo INC. (Schwerzenbach, Suiza). Para el estudio de estos materiales fue empleado un ciclo dinámico de temperatura con la siguiente secuencia:

- 1<sup>er</sup> ciclo: de 30 a 200 °C a una velocidad de 10 °C/min
- 2<sup>o</sup> ciclo: de 200 a -50 °C a una velocidad de -10 °C/min.
- 3<sup>er</sup> ciclo: de -50 a 350 °C a una velocidad de 10 °C/min.

Los ciclos se realizaron en una atmosfera de nitrógeno con un caudal de 66 ml/min. El grado de cristalinidad (%X<sub>c</sub>) de los distintos materiales se calculó con los datos de los termogramas obtenidos del DSC, utilizando la expresión:

$$X_{cPLA} (\%) = \left[ \frac{|\Delta H_m| - |\Delta H_{cc}|}{|\Delta H_{100\%}| \cdot \omega_{PLA}} \right] \times 100$$

Donde  $\Delta H_m$  es la entalpía de fusión,  $\Delta H_{cc}$  es la entalpía de cristalización en frío,  $\Delta H_{100\%}$  es la entalpía de fusión del PLA 100% cristalino (93,7 J/g) y  $\omega_{PLA}$  es la fracción en peso de PLA de la muestra.

El coeficiente lineal de expansión térmica (CLTE por sus siglas en ingles) fue determinado mediante un equipo de análisis termomecánico (TMA) de la marca TA Instruments (modelo Q400, Delaware, USA). El rango de calentamiento fue realizado entre -100 y 800°C a una velocidad de 3°C/min y una carga constante de 0,02 N.

La caracterización mecánica fue completada a su vez con un análisis mecánico dinámico (DMA). El equipo empleado fue un reómetro oscilatorio modelo AR-G2 de TA Instruments (New Castle, EEUU). Las muestras ensayadas presentaban unas dimensiones de 4x10x40 mm. Los módulos de almacenamiento y de pérdidas y el factor dinámico de pérdida (tan  $\delta$ ) se

determinaron a una frecuencia de 1 Hz, con una velocidad de calentamiento de  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$  desde  $30^{\circ}\text{C}$  hasta  $140^{\circ}\text{C}$  y bajo una tensión controlada de 0,1%.

### 6.2.3. Water uptake.

El estudio de absorción de agua se realizó según el método de la norma ISO 62:2008, con agua destilada a  $30\pm 1^{\circ}\text{C}$  durante 98 días. Las probetas tenían unas dimensiones de 80 mm de largo, 10 mm de ancho y 4 mm de espesor. Antes de iniciar la inmersión, las muestras se secaron a  $60^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas en una estufa DIGI-HEAT (modelo 2001245, J.P. Selecta, S.A., Barcelona, España) para eliminar toda la humedad.

Las muestras se extrajeron del agua según los periodos de tiempo planificados, se secaron y se pesaron en una balanza analítica de precisión Mettler-Toledo (modelo AG245, Schwerzenbach, Suiza). Después se volvieron a sumergir en el baño de agua destilada.

La cantidad de agua absorbida durante el proceso de degradación hidrolítica se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta m_t (\%) = \left( \frac{W_t - W_0}{W_0} \right) \times 100$$

Donde  $W_t$  es la masa de la muestra tras un periodo de tiempo  $t$  de inmersión y  $W_0$  es la masa inicial de la muestra seca, antes del proceso de inmersión. Transcurrido un tiempo de inmersión determinado (denominado Tiempo de Saturación) ya no se observan mayores aumentos de agua absorbida al aumentar el tiempo de ensayo. Este valor de incremento de masa es el valor de saturación o masa de saturación ( $\Delta mass_{\infty}$ ).

### 6.2.4. Biodegradabilidad.

El estudio de biodegradabilidad en condiciones de compostaje se realizó según la norma ISO 20200. Estas especificaciones determinan una temperatura de ensayo de  $58^{\circ}\text{C}$  y una humedad relativa del suelo del 55%. Las muestras utilizadas tienen unas dimensiones de 20 mm de largo, 20 mm de ancho y 1 mm de espesor. A cada periodo de tiempo especificado, las muestras se desenterran, se lavan con agua destilada y se secan en una estufa a  $50^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente, se pesan en una balanza analítica de precisión Mettler-Toledo (modelo AG245, Schwerzenbach, Suiza).

La pérdida de peso por la biodegradación se calcula según la expresión:

$$\text{Pérdida de peso } (\%) = \left( \frac{W_0 - W_t}{W_0} \right) \times 100$$

Donde  $W_t$  es la masa de la muestra tras un tiempo  $t$  de enterramiento y  $W_0$  es la masa inicial de la muestra seca, antes del proceso de biodegradación en condiciones de compostaje.

### 6.2.5. Otros ensayos.

Mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM por sus siglas en inglés) se analizan los cambios superficiales de las muestras degradadas. El FE-SEM utilizado

es un PHENOM de FEI Company (Eindhoven, Países Bajos). El voltaje de aceleración fue de 5 kV. Antes del análisis, las muestras fueron metalizadas con un metalizador (sputtering) de Oro/Pd EMITECH (modelo SC7620, Quorum Technologies Ltd, UK).

### 6.3. Resultados y discusión.

A continuación se va a tratar de dar sentido a los resultados obtenidos tras la caracterización del material. El primer objetivo planteado tras la caracterización de los materiales propuestos, es el de determinar la influencia que presenta la cantidad de nanopartículas de Halloysita adicionadas al biopolímero PLA. Para ello, se va a seguir la misma estructura que el apartado anterior (Caracterización).

#### 6.3.1. Resultados de la caracterización mecánica.

En la Tabla 5 se observan los principales parámetros de la caracterización mecánica de los materiales compuestos PLA-HNT en función del contenido de HNTs.

El módulo elástico del PLA aumenta al incrementar el porcentaje (% en peso) de HNTs. Con un 3% en peso de HNTs sólo hay un ligero aumento del módulo elástico. Para mayores contenidos, 6% en peso y 9% en peso, el incremento del módulo elástico es del 3,5% y 11%, respectivamente. La adición de HNTs provoca una mayor rigidez del compuesto. La rigidización de los materiales compuestos de PLA y HNTs puede deberse a un aumento de la rigidez estructural de las cadenas de polímero PLA, por la interacción entre los nanotubos y la estructura interna del PLA.

Por otro lado, los valores de la resistencia a la tracción disminuyen ligeramente cuando se adiciona HNTs al PLA. La mezcla con mayor resistencia a la tracción es la del 3% en peso (con 59,2 MPa), con un 9% en peso ésta disminuye sólo hasta 57,7 MPa. La variación del alargamiento (%) indica una enfragilización del material con el aumento del porcentaje de HNTs adicionado. El PLA sin nanotubos presenta muy poca capacidad de alargamiento, 6%, debido a su intrínseco carácter frágil. La adición de HNTs, que forma una fase dispersa de nanopartículas en la matriz del PLA, disminuye la continuidad del PLA. Esto hace que haya una interrupción en la transmisión de tensiones a través de la matriz continua de PLA debido a la fase dispersa de HNTs, reduciendo así su capacidad de alargamiento. Con sólo 3% en peso HNTs, la disminución del valor de alargamiento a la rotura es del 39% respecto al PLA. Para mayores cantidades de HNTs, como 9% en peso, este parámetro prácticamente se reduce a la mitad respecto al de la matriz.

TRACCIÓN			
Muestras	Módulo elástico (MPa)	Resistencia a la rotura (MPa)	Alargamiento (%)
PLA	2086,3	64,6	6,1
PLA-3HNT	2097,4	59,2	3,7
PLA-6HNT	2157,7	58,7	3,9
PLA-9HNT	2310,8	57,7	3,3

Tabla 5. Principales parámetros del ensayo de tracción.

En segundo lugar se analiza la respuesta de estos materiales frente a esfuerzos de flexión. En la Tabla 6 se observan los principales parámetros de la caracterización mecánica a flexión de los materiales compuestos PLA-HNT en función del contenido en HNTs.

Respecto a las características de flexión de las mezclas PLA-HNT, el comportamiento es el mismo que en el caso de tracción. Todas las composiciones de los biocompuestos presentan mayor módulo de flexión que el PLA puro. Para cantidades del 9% en peso de HNTs, el módulo de flexión es de 3927 MPa respecto a 3569 MPa del PLA puro, que es un incremento de alrededor del 10%. La adición de nanotubos naturales provoca una mayor rigidez estructural de las cadenas poliméricas del PLA.

Por el contrario, la resistencia a la flexión disminuye con la adición de HNTs. La máxima resistencia a flexión fue para el PLA con 116 MPa y disminuyó hasta 107 MPa para la mezcla con 9% en peso de HNTs.

En la Tabla 6 también se observan los valores de la dureza Shore respecto a cantidad de HNTs adicionada al PLA. Hay muy poca variación de la dureza, sólo aumenta hasta 83,2HS<sub>D</sub> para el 9% en peso de HNTs respecto a 81,7HS<sub>D</sub> del PLA sin nanotubos.

Muestras	Flexión			Dureza Shore D
	Alargamiento (%)	Módulo (MPa)	Resistencia a flexión (MPa)	
PLA	6,1	3569,5	116,1	81,7
PLA-3HNT	3,7	3701,1	105,5	81,0
PLA-6HNT	3,9	3917,7	110,4	82,0
PLA-9HNT	3,3	3926,9	107,6	83,2

Tabla 6. Principales parámetros del ensayo de flexión.

En la Ilustración 13 se observa la variación de la resistencia al impacto Charpy del PLA puro y de las mezclas con diferentes cantidades de HNTs. Gráficamente se observa como la resistencia al impacto del PLA es más alta, con 1,46 kJ/m<sup>2</sup>, y disminuye hasta prácticamente la mitad, 0,71 kJ/m<sup>2</sup>, para 9% en peso de HNTs.

Hay una alta pérdida de resistencia al impacto cuanto mayor es el contenido (% en peso) en nanotubos. El material compuesto se vuelve más frágil. Este importante descenso en la resistencia al impacto es debido a que existe una mala interacción entre la carga natural y la matriz PLA. Este fenómeno facilita el crecimiento de microgrietas por acumulación de tensiones durante el ensayo de impacto. La rotura de los biopolímeros ocurre con mayor facilidad y con un marcado carácter frágil.

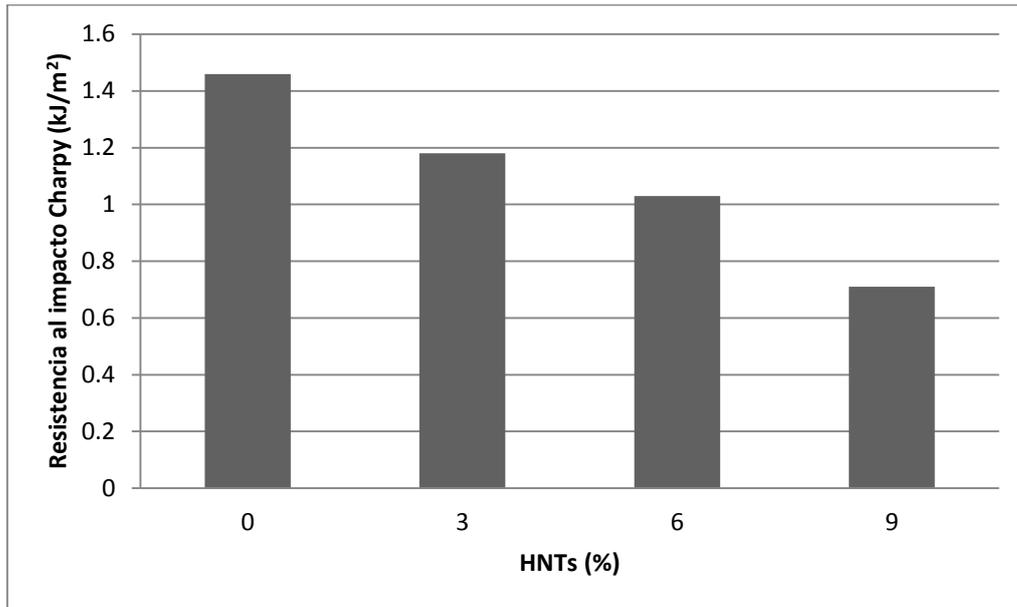


Ilustración 13. Variación de la resistencia al impacto Charpy de los materiales compuestos con diferentes cantidades de HNTs, y del PLA puro.

La morfología de las superficies de fractura por impacto se observan en la Ilustración 14. El PLA sin HNTs presenta una morfología típica de un comportamiento frágil, con crecimiento de grietas, poca rugosidad y superficie polimérica lisa. Al añadir cantidades variables de HNTs, aumenta la densidad de grietas en las superficies de fractura por impacto. La presencia de nanotubos enfragiliza el comportamiento frente a impacto de estos materiales compuestos favoreciendo la aparición de grietas en la morfología de la fractura.

Además, a mayores aumentos (1.000X), se observa una fina dispersión de HNTs en la matriz de PLA que limita la continuidad de la fase matriz favoreciendo la concentración de tensiones en la superficie de los nanotubos dispersos. Así, se forman más fácilmente grietas al aplicarle un esfuerzo al material compuesto de PLA-HNTs que lo convierte en un material más frágil, cuanto mayor es el contenido en peso de HNTs.

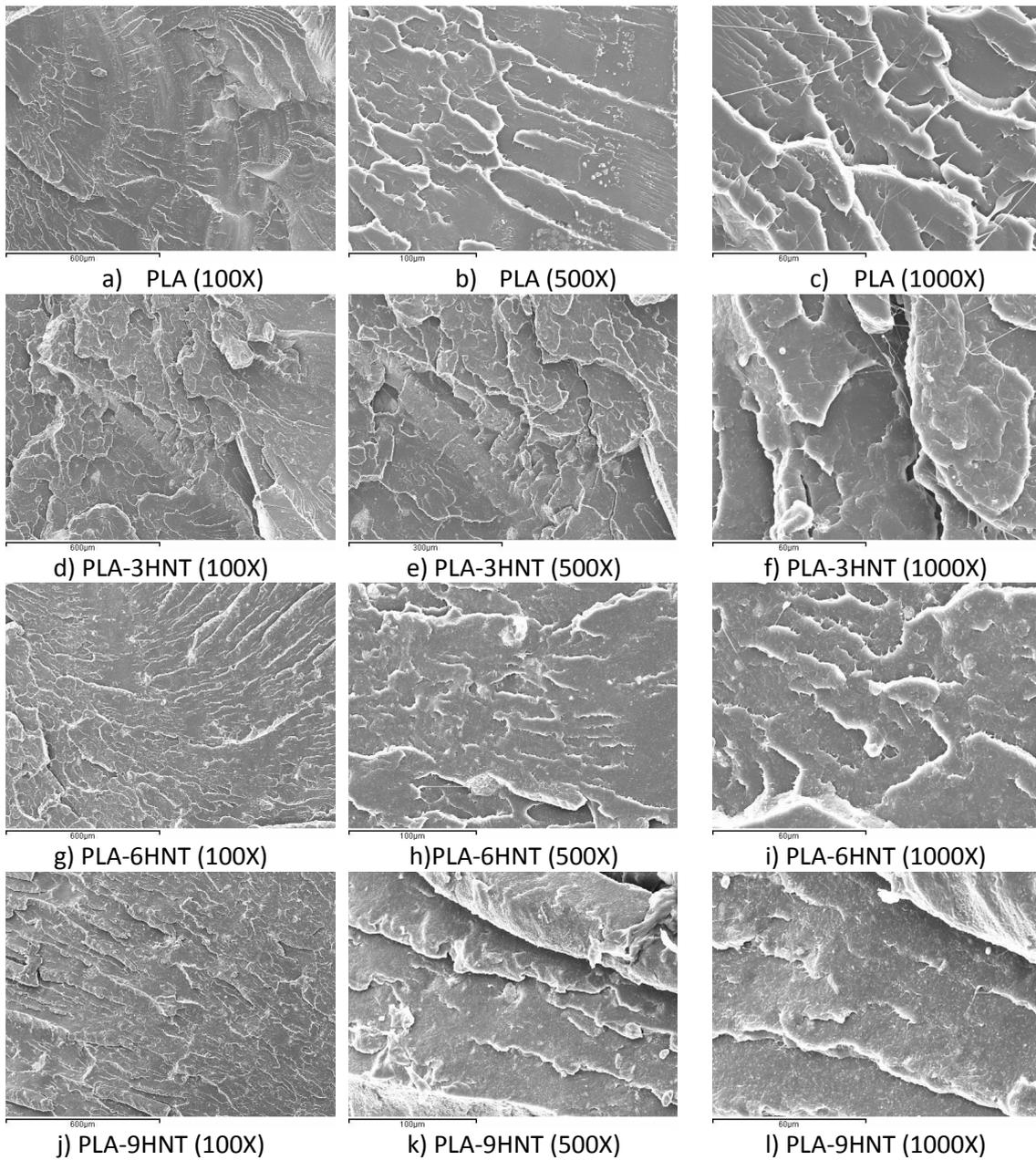


Ilustración 14. Imágenes FE-SEM de la superficie de fractura de los diferentes materiales compuestos PLA-HNTs en distintos aumentos.

### 6.3.2. Resultados de la caracterización térmica.

Una vez analizados los principales parámetros del comportamiento mecánico de los materiales compuestos PLA-HNTs, se analiza la influencia de contenidos crecientes de nanotubos de Haloycita respecto a la caracterización térmica de los mismos.

Para ello se ha realizado un estudio mediante calorimetría diferencial de barrido con el fin de establecer las principales transiciones térmicas de los distintos materiales y analizar con detalle las posibles variaciones de las mismas. Hay que tener en cuenta que han sido sometidas a tres ciclos térmicos.

Se ha efectuado un primer ciclo de calentamiento para eliminar la historia térmica de los polímeros, y que procede de su proceso de fabricación, entre el intervalo de temperaturas [30°C, 200°C] a 10°C/min. Un segundo ciclo de enfriamiento controlado para llevar el material compuesto a temperatura de inicio del estudio térmico, en un intervalo de temperaturas de [200°C, -50°C] a -10°C/min. Y finalmente, un tercer ciclo de calentamiento [-50°C, 350°C] a la misma velocidad que el de enfriamiento, del que se tomarán los datos más significativos respecto a las distintas transiciones térmicas de los materiales ensayados, así como el cálculo correspondiente a sus porcentajes de cristalinidades.

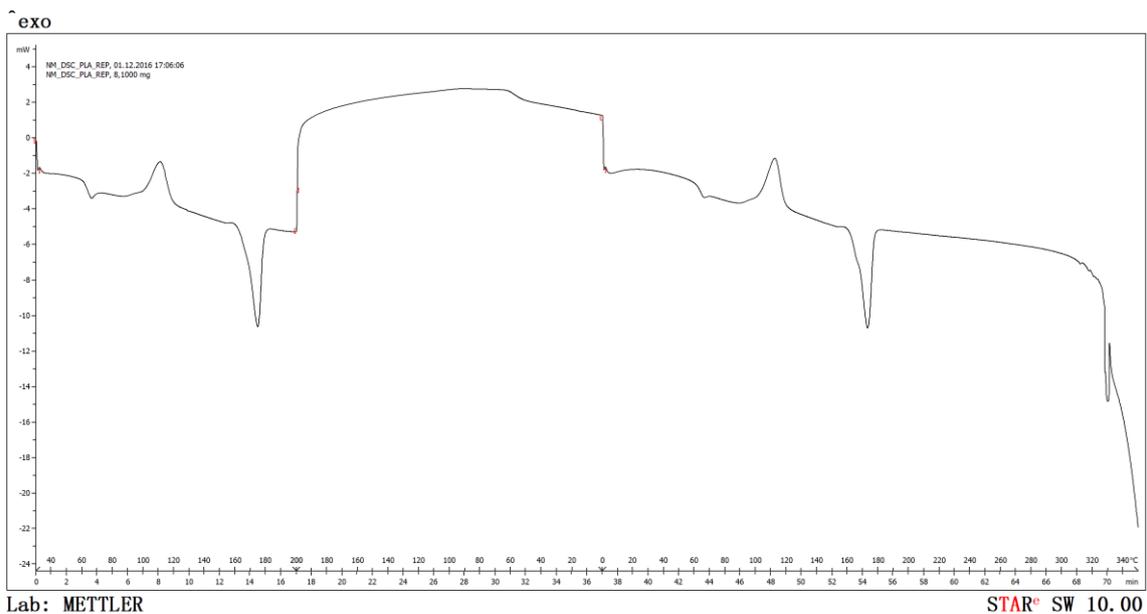


Ilustración 15. Gráfica del DSC para el PLA puro.

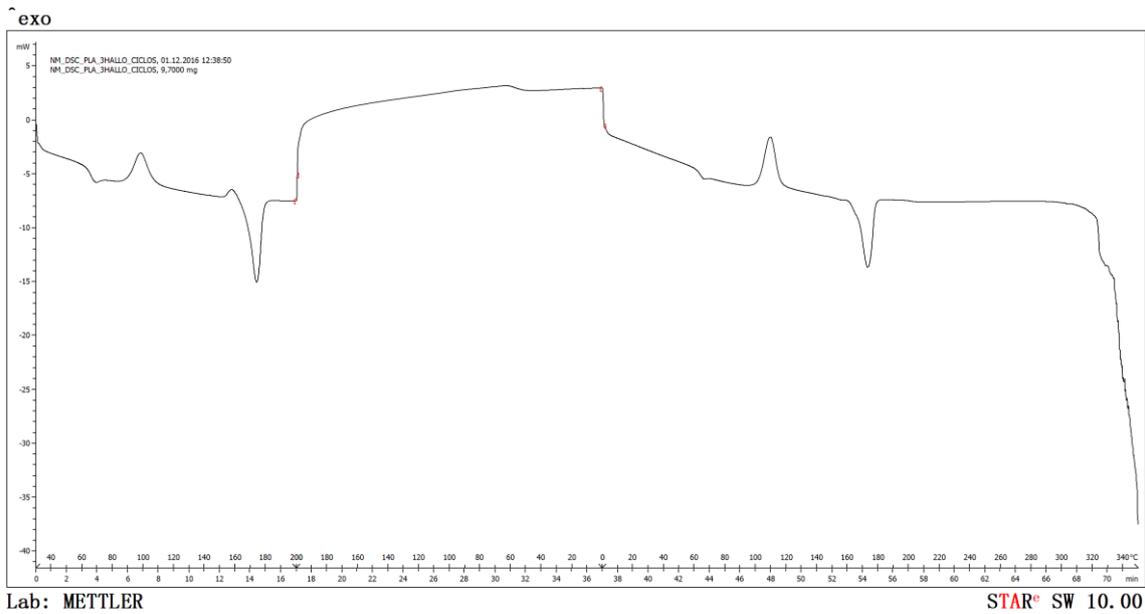


Ilustración 16. Gráfica del DSC para el PLA-3HNT.

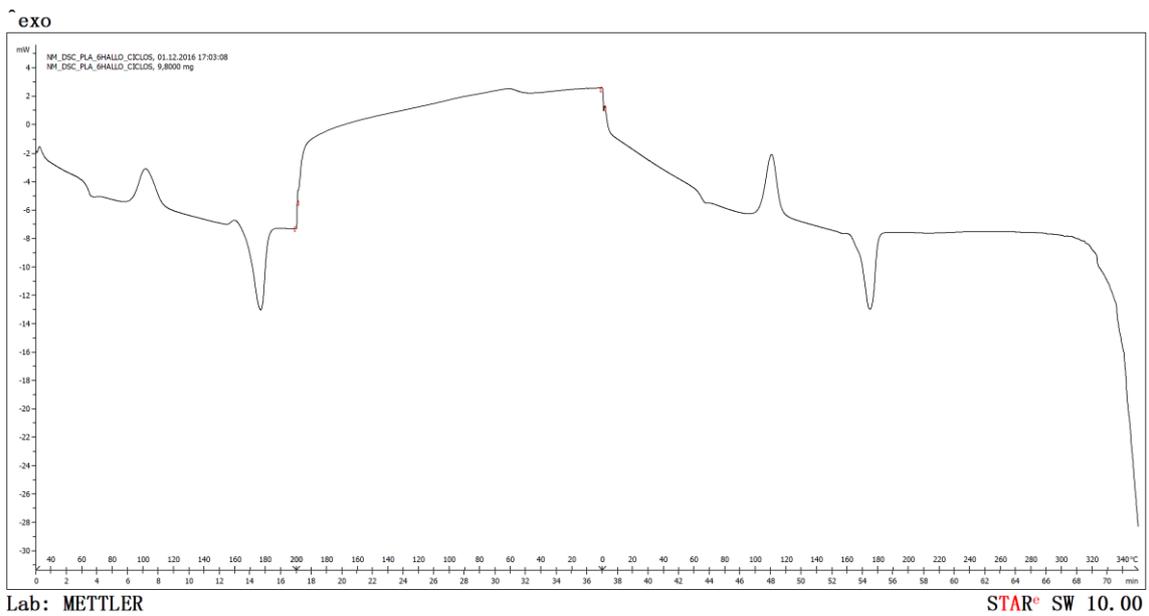


Ilustración 17. Gráfica del DSC para el PLA-6HNT.

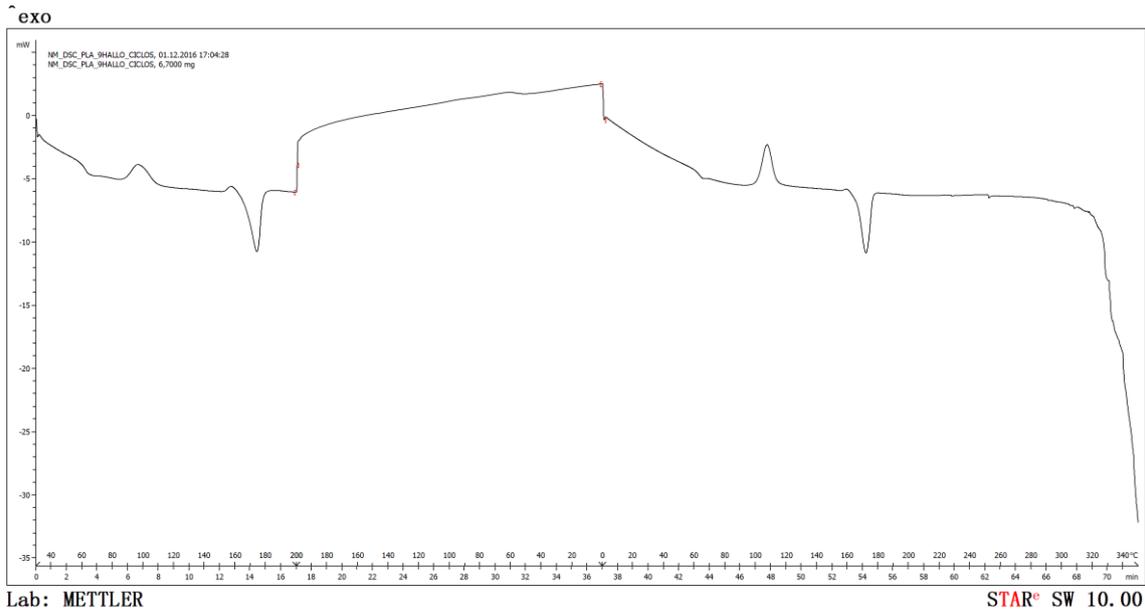


Ilustración 18. Gráfica del DSC para el PLA-9HNT.

En la Tabla 7 se observan los principales parámetros de análisis térmico del segundo calentamiento, de los compuestos naturales de PLA con diferentes cantidades de HNT (% en peso), y del PLA puro, donde  $T_g$  corresponde a la temperatura de transición vítrea,  $T_{cc}$  corresponde a la temperatura de cristalización fría del material,  $\Delta H_{cc}$  es la entalpía del proceso de cristalinización fría,  $T_m$  corresponde a la temperatura de fusión de los polímeros,  $\Delta H$  es la entalpía del proceso de fusión,  $T_d$  corresponde a la temperatura de inicio de degradación de los distintos polímeros estudiados y  $X_c$  representa el porcentaje de fase cristalina presente en los materiales analizados.

Muestras	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$T_d$ (°C)	$X_c$ (%)*
PLA	64,2	112,4	25,1	172,6	-33,7	326,2	9,2
PLA-3HNT	64,0	109,6	24,8	172,6	-32,3	328,1	8,2
PLA-6HNT	64,6	110,2	23,4	174,0	-29,2	332,6	6,6
PLA-9HNT	64,6	107,4	22,7	171,6	-29,1	327,1	7,5

\*El cálculo de % $X_c$  se realiza en función del contenido de PLA en cada mezcla para tener en cuenta el efecto diluyente de la adición de otro tipo de material, ya que no sería 100% en peso de PLA.

Tabla 7. Propiedades térmicas de los materiales compuestos con diferentes cantidades de HNTs, y del PLA puro.

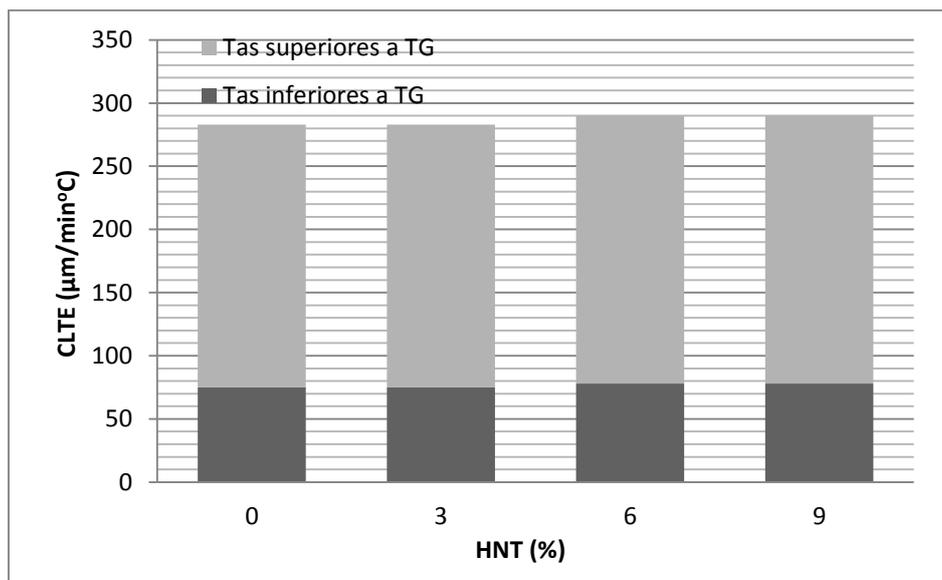
Los resultados obtenidos permiten observar que la adición de nanotubos de HNT no influye en la temperatura de transición vítrea de los materiales estudiados. Todos los valores de  $T_g$  se mantienen alrededor de 64°C que corresponden a la  $T_g$  del PLA matriz. El mismo efecto se observa en la temperatura de cristalinización fría con muy poca variación, hay una ligera tendencia a que la presencia de HNT disminuya ligeramente el pico de temperatura  $T_{cc}$ , indicativo de que los nanotubos tienden a facilitar el proceso de cristalinización, pero muy ligeramente. Si se tiene en cuenta que el proceso de fusión de los materiales termoplásticos ocurre durante un intervalo de temperaturas, las temperaturas correspondientes al pico de fusión ( $T_m$ ) también se mantiene en los mismos rangos de valores aunque aumente la cantidad de HNT adicionada al PLA. Además, este mismo efecto se observa sobre los valores

de  $T_d$  indicativos del inicio de degradación de los materiales compuestos del sistema analizado PLA-HNT.

La cuantificación de los valores de las entalpías que intervienen en los procesos de cristalización fría (exotérmico) y de fusión (endotérmico), permiten el cálculo del grado de cristalización inicial de los distintos materiales,  $X_c$ . Los cálculos obtenidos muestran un grado de cristalinidad ligeramente superior para el PLA sin adiciones de HNT. La adición de Halloysita provoca una pequeña disminución del grado de cristalinidad.

Estos análisis de calorimetría diferencial de barrido ponen de manifiesto la prácticamente nula influencia de la presencia de nanotubos de Halloysita en contenidos entre el 3% y el 9% en peso, sobre la caracterización térmica del PLA usado como matriz. Estos resultados indicarían que los parámetros de procesamiento de los materiales experimentales analizados, no sufrirán variaciones ni sería necesario aumentar las energías implicadas en dichos procesos.

En el mismo estudio del comportamiento térmico de los materiales del sistema analizado PLA-HNT, se analiza si el coeficiente de expansión térmica lineal del biopolímero PLA sufre variaciones importantes cuando se incorporan distintos contenidos en Halloysita.



**Ilustración 19.** Variación del coeficiente de expansión térmica lineal CLTE para el PLA puro y los materiales compuestos PLA-HNT con diferentes cantidades de HNT (%).

La Ilustración 19 muestra la variación del coeficiente de expansión térmica lineal, CLTE, a temperaturas por debajo y por encima de la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , para el PLA puro y los materiales compuestos PLA-HNTs con diferentes cantidades de HNT. La gráfica muestra como el CLTE obtenido para temperaturas inferiores a  $T_g$  es mucho menor que el CLTE a temperaturas superiores a  $T_g$ , en todos los materiales estudiados. Esto es debido a la menor dilatación del material a bajas temperaturas al comportarse como un sólido rígido y elástico. Por el contrario, a altas temperaturas, por encima de  $T_g$ , la dilatación del material es mayor al comportarse como un sólido viscoso, con mayores valores de CLTE. La adición de cantidades variables de HNTs al PLA matriz, prácticamente no tiene influencia sobre los valores de CLTE obtenidos, tanto a temperaturas inferiores como superiores a  $T_g$ . Para composiciones

de 0%, 3%, 6% y 9% en peso de HNTs, el CLTE varía entre 76,1 y 78,7  $\mu\text{m}/\text{min}^\circ\text{C}$ , y entre 130,5 y 133,7  $\mu\text{m}/\text{min}^\circ\text{C}$ , para temperaturas inferiores y superiores a  $T_g$ , respectivamente.

Finalmente se ha realizado un análisis mecánico dinámico, DMA, de las mezclas PLA-HNT con diferentes cantidades de HNT, para evaluar el comportamiento viscoelástico de los diferentes biocompuestos estudiados. En las figuras siguientes se observan los termogramas obtenidos para el PLA, PLA-3HNT, PLA-6HNT y PLA-9HNT, con las variaciones del Módulo de Almacenamiento  $G'$ , Módulo de Pérdidas  $G''$  y la tangente de  $\delta$ , respecto a la temperatura.

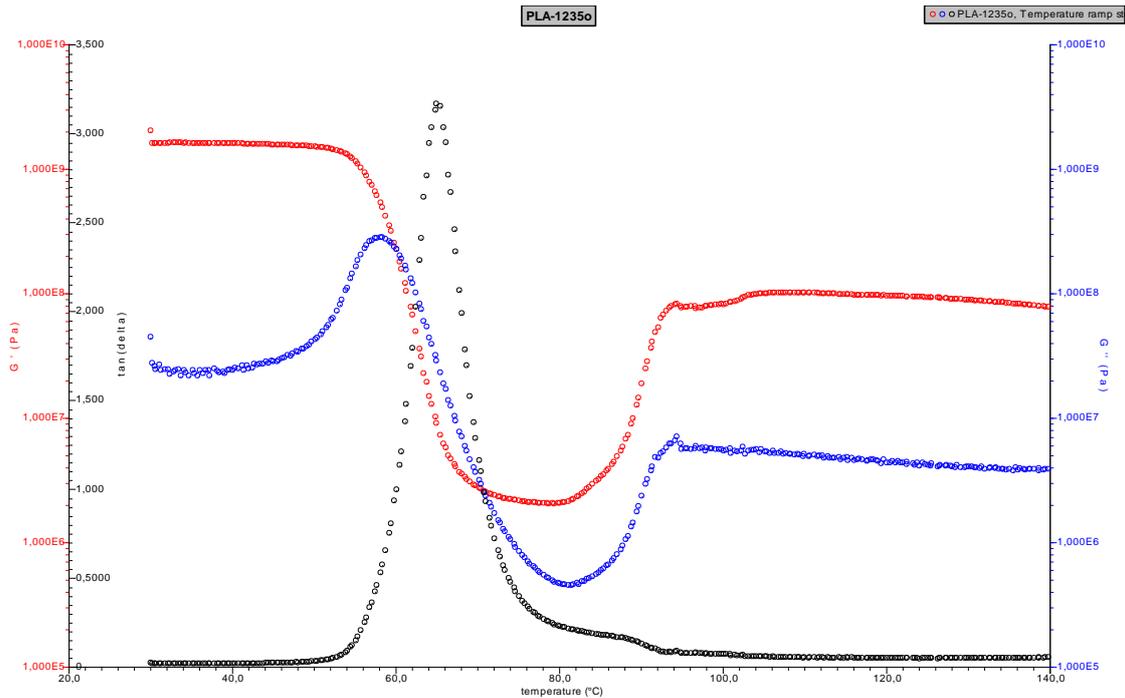


Ilustración 20. Gráfica del DMA para el PLA puro.

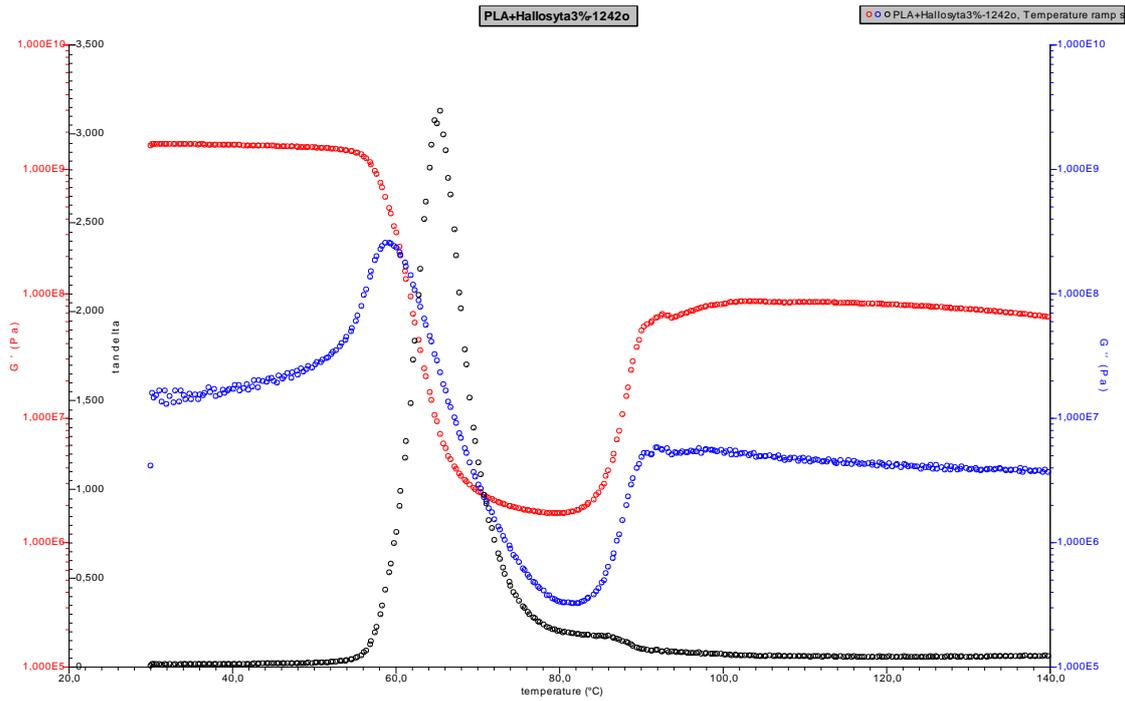


Ilustración 21. Gráfica del DMA para el PLA-3HNT.

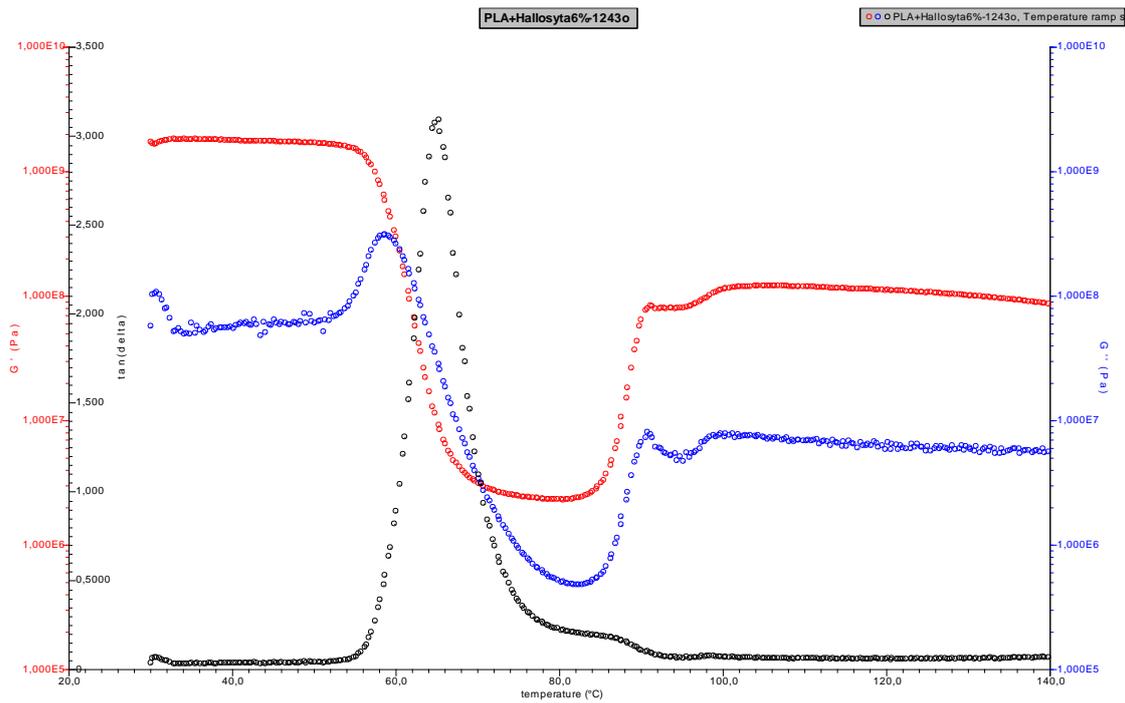


Ilustración 22. Gráfica del DMA para el PLA-6HNT.

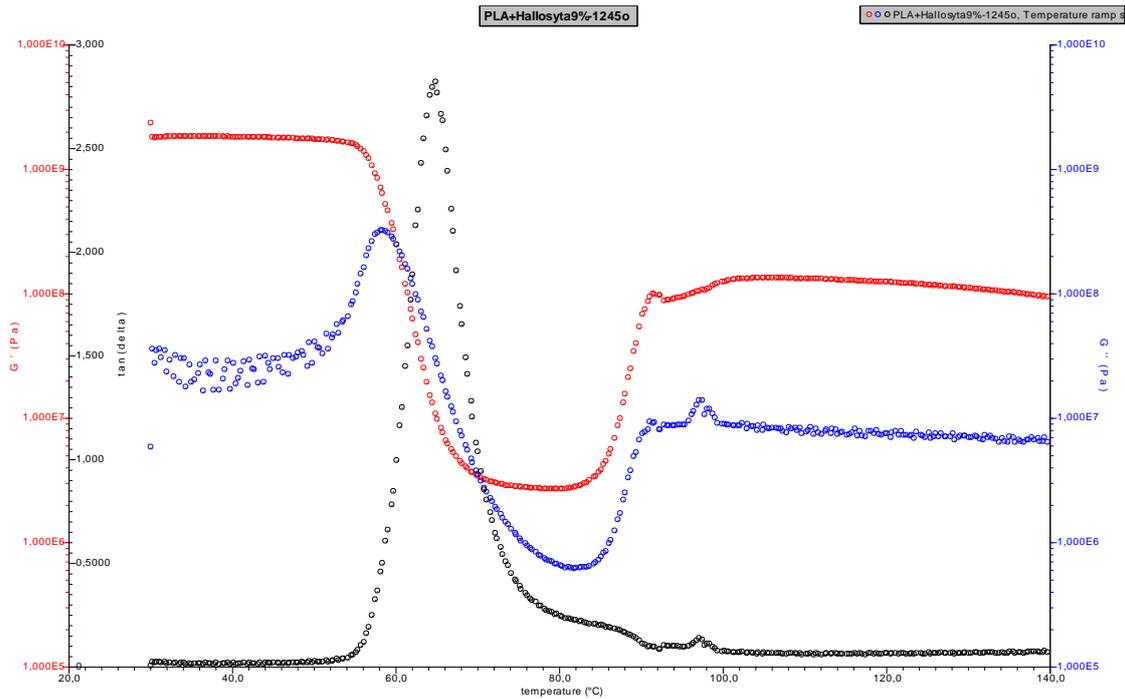


Ilustración 23. Gráfica del DMA para el PLA-9HNT.

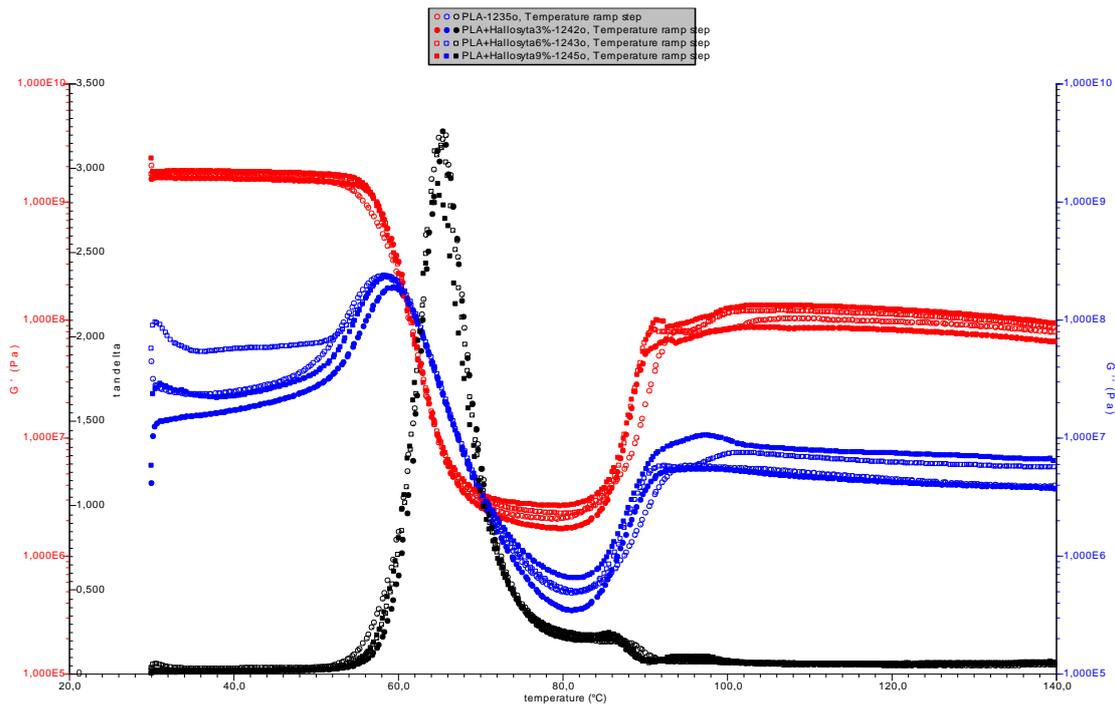


Ilustración 24. Gráfica comparativa del DMA que muestra tanto el PLA como los compuestos de HNTs con distintos % en peso.

En primer lugar se analiza la variación del Módulo de Almacenamiento,  $G'$ , con la temperatura como parámetro representativo de esta técnica DMA. En los termogramas anteriores, correspondientes a las 4 muestras ensayadas con contenido de 0%, 3%, 6% y 9% en peso de nanotubos de Halloysita, se observa la dependencia de la variación de  $G'$  con la temperatura de calentamiento. A temperaturas por debajo de  $T_g$ , los valores de  $G'$  son muy elevados en todas

las muestras. Se mantienen más o menos constantes desde la temperatura de inicio de análisis, 30°C, hasta la temperatura  $T_g$ . Estos altos valores de  $G'$  corresponden al comportamiento elástico-rígido de los biocompuestos. En la Tabla 8 se observan a modo de ejemplo los valores exactos de  $G'$  para los distintos materiales y distintas temperaturas. A temperatura ambiente  $G'$  se mantiene en torno a 1,8 GPa; la adición de cantidades crecientes en peso de HNTs no influye significativamente. A 50°C se observa un ligero aumento de  $G'$  al aumentar el contenido en HNTs alrededor de décimas de GPa, poco significativo, pero en general a esta temperatura todos los materiales mantienen su rigidez.

<b>Módulo de Almacenamiento (<math>G'</math>) (MPa)</b>				
<b>Muestras</b>	<b>A 30°C</b>	<b>A 50°C</b>	<b>A 80°C</b>	<b>A 120°C</b>
<b>PLA</b>	1990	1490	2,05	95,15
<b>PLA-3HNT</b>	1530	1470	1,68	80,61
<b>PLA-6HNT</b>	1702	1679	2,29	109,3
<b>PLA-9HNT</b>	1785	1718	2,25	122,0

Tabla 8. Efecto del contenido (% en peso) de HNTs sobre el Módulo de Almacenamiento,  $G'$ , del material biocompuesto.

Al aumentar la temperatura,  $G'$  disminuye drásticamente al superar la temperatura de reblandecimiento de los materiales, debido al cambio de comportamiento elástico-viscoso que sufre. En la tabla anterior se observan los resultados de  $G'$  para 80°C, que presentan valores muy bajos alrededor de 2 MPa. Al igual que en el caso de la temperatura anterior,  $G'$  no presenta cambios importantes con las adiciones de HNTs.

A temperaturas superiores a 80°C, se observa un ligero incremento en las curvas  $G'$  provocado por el proceso de cristalización fría que presenta el PLA matriz de los biocompuestos. El comportamiento del material pasa de ser totalmente viscoso, a presentar cierta elasticidad. Al aumentar la temperatura, la movilidad que adquieren las cadenas poliméricas permite que se reordenen sobre ellas mismas y formen cristalitas en el PLA. Este proceso de cristalización fría aumenta la densidad del material y su rigidez, por lo que también aumenta su Módulo de Almacenamiento. En la tabla anterior, se observan los valores de  $G'$  para una temperatura superior a los 120°C, por encima de la temperatura de cristalización fría del PLA.

El mismo cambio de comportamiento de elástico a viscoso, alrededor de la temperatura  $T_g$ , se aprecia en la variación de los valores obtenidos en el Módulo de Pérdidas,  $G''$ , respecto a la temperatura. Inicialmente, para bajas temperaturas los valores de  $G''$  son pequeños, y se corresponden a un comportamiento elástico-rígido de los biocompuestos. Por encima de 50°C, empieza un ligero crecimiento de  $G''$  alcanzando un pico alrededor de 60°C. A partir de esta temperatura hay un marcado descenso en los valores de  $G''$  en todos los materiales ensayados. Este punto de inflexión en  $G''$  es indicativo de un marcado cambio de comportamiento mecánico del material, a estas temperaturas pasa a adquirir un comportamiento viscoso. A partir de 80°C se puede volver a apreciar el efecto de cristalización fría comentada anteriormente, y que representa un ligero aumento de los valores de  $G''$ .

En los termogramas anteriores, también se observa la variación de tangente  $\delta$ , que representa la relación entre  $G''$  y  $G'$ . Todos los distintos biomateriales analizados presentan el mismo comportamiento de la tangente  $\delta$  frente a la temperatura de calentamiento. El dato más

significativo es el marcado pico que presenta gráficamente la tangente  $\delta$ , alrededor de 65°C. Este pico o punto de inflexión es exactamente el cambio de comportamiento de elástico a viscoso de los materiales poliméricos. Debido a esto, el valor de temperatura del pico de la tangente  $\delta$  es el valor más exacto de la  $T_g$  de un polímero.

En el caso que nos ocupa significa que el valor de  $T_g$  para el PLA es 65°C; para la mezcla PLA-3HNT es 65,4°C; en el caso de PLA-6HNT es 65,2°C, y finalmente para el PLA-9HNT es 64,9°C.

De la misma forma que en los parámetros analizados con anterioridad, estos resultados ponen de manifiesto la poca influencia que presenta la adición de cantidades crecientes de HNTs en la caracterización termomecánica de este tipo de biocompuestos objetos del presente estudio.

### 6.3.3. Resultados de Water uptake y biodegradabilidad.

A partir de aquí, se va a tratar el proceso de biodegradación, una parte muy importante de este proyecto ya que determinará la viabilidad de las piezas. El objetivo de este apartado es estudiar la cinética de absorción de agua por inmersión, y el proceso de biodegradación por enterramiento en condiciones de compostaje, de los materiales ecoeficientes de PLA-HNT del presente trabajo.

Se pretende analizar el efecto de la adición de distintas cantidades de nanotubos de Halloysita adicionadas al PLA (3, 6 y 9% en peso) sobre la degradación. Este tipo de compuestos totalmente biobasados son un material muy interesante como sustituto de polímeros convencionales o de origen petroquímico, para aplicaciones de corto ciclo de vida, por el bajo impacto ambiental que presentarán al finalizar su vida en servicio. Para evaluar este comportamiento se analiza en primer lugar el proceso de degradación hidrolítica de los distintos materiales PLA-HNT y, en segundo lugar, el proceso de degradación en condiciones de compostaje por enterramiento.

El análisis del proceso de degradación hidrolítica, de los biocompuestos de PLA y nanotubos de Halloysita, se representa en la Ilustración 25. El incremento de la masa en función del tiempo de inmersión en agua, presenta un comportamiento muy similar al indicado por la Ley de Fick. Hay una primera etapa con un rápido aumento de peso ( $\Delta$ masa) por absorción de agua; en la segunda etapa el aumento de peso es más lento, observando al final del periodo de inmersión una tendencia hacia un comportamiento asintótico.

En la Ilustración 25 se observa que los menores valores de absorción de agua se obtienen en la muestra de PLA sin partículas de nanotubos. El valor de saturación es 0,96% en peso, se alcanza tras 14 semanas de inmersión y se mantiene constante durante el tiempo de ensayo. La adición de cantidades variables en peso, de partículas de Halloysita, aumenta considerablemente los valores de saturación, manteniendo el tiempo de saturación en 14 semanas.

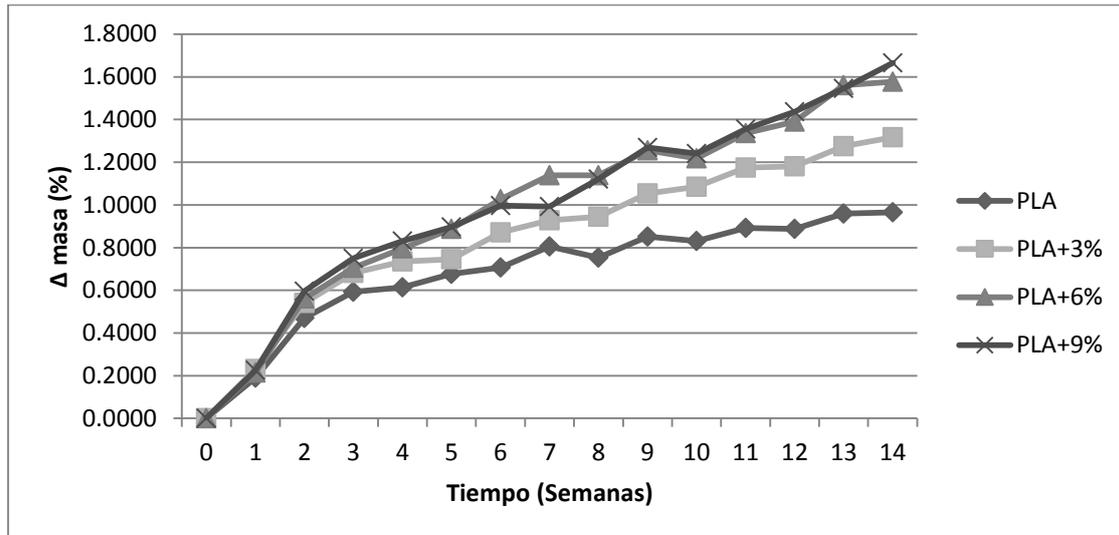


Ilustración 25. Incremento de masa (%) por absorción de agua de los distintos compuestos, y del PLA puro.

En el caso del material compuesto PLA-HNT con un 3% de HNTs, presenta una saturación de 1,3% en peso, lo que significa un 35% más que el PLA matriz. Con un 6% y 9% de HNTs, la máxima absorción de agua es 1,6% en ambos casos, que es un 67% más que el PLA sin cargas. La naturaleza hidrofílica de los nanotubos de arcilla natural justifica este comportamiento.

La pérdida de peso durante el proceso de biodegradación con cantidades variables de nanotubos de HNT, se puede ver en la Ilustración 26. Para todos los materiales analizados, se observa un primer periodo de incubación de alrededor de 9 días. A partir de este tiempo, los materiales compuestos, cualquiera que sea su contenido en HNT, empiezan a enfragilizarse y a presentar una pérdida de peso rápida. La degradación hidrolítica del PLA depende de la temperatura y de la humedad del medio. Este ensayo se ha realizado a  $58\pm 2^{\circ}\text{C}$  manteniendo la humedad del suelo al 55%, lo que favorece una rápida degradación.

El PLA sin nanotubos de arcilla natural HNT es el material que presenta la más rápida degradación. Tras 35 días de enterramiento en condiciones de compostaje ya ha perdido un 30% de su peso inicial, y que alcanza el 86% después de 42 días. Transcurrido este tiempo el PLA no presenta consistencia física, está desintegrado.

Al añadirle partículas de Halloysita natural al PLA, el proceso de biodegradación se retrasa ligeramente. Gráficamente se observa cómo tras 35 días las pérdidas de peso en todos los materiales son inferiores al 60% de su peso inicial, lo que representa sólo un 2%-7% menos de pérdida de peso por degradación que para el PLA matriz sin cargas.

Tras 42 días de enterramiento, las muestras de los biocomposites con nanotubos de Halloysita alcanzan pérdidas de peso alrededor del 80%. La evolución del proceso de degradación del sistema PLA-HNT cuantificada por la pérdida de peso de las muestras respecto a su peso inicial, no presenta diferencias significativas con cantidades variables de HNT (3%, 6% y 9% en peso).

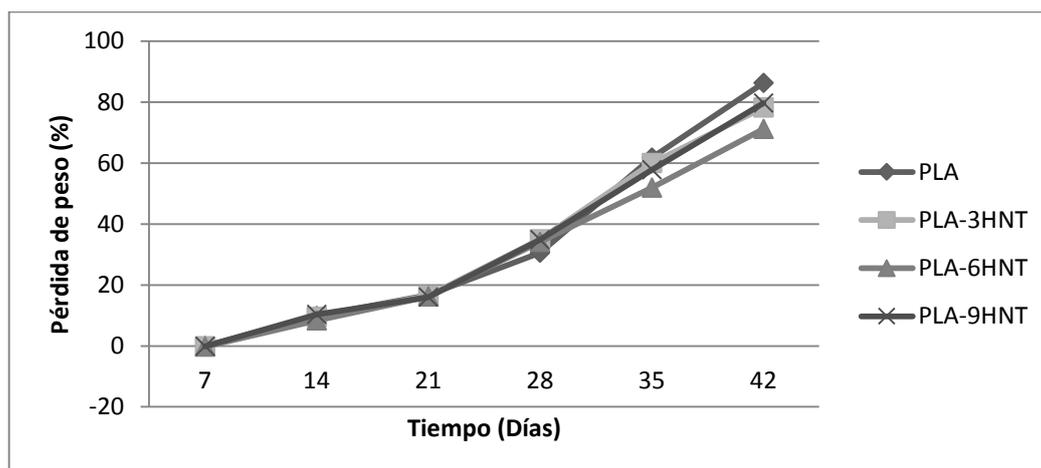


Ilustración 26. Pérdida de peso durante el proceso de biodegradación con cantidades variables de nanotubos de HNT, y del PLA puro.

En la Ilustración 27 se observa el aspecto macroscópico de diversas etapas de degradación, de los biocompuestos PLA-HNT para distintas cantidades de nanotubos HNTs, a diferentes tiempos de enterramiento. A partir de segunda semana ya se aprecia un cambio superficial en todos los materiales indicativo de la enfragilización por degradación de los mismos. Después de la cuarta semana de enterramiento todas las muestras ensayadas se empiezan a desintegrar, perdiendo casi totalmente su consistencia. El PLA sin nanotubos HNTs es el que presenta menor tamaño y número de fragmentos a este tiempo de ensayo.



Ilustración 27. Aspecto macroscópico de las diversas etapas de degradación de los compuestos PLA-HNT, y del PLA puro, a distintos tiempos de enterramiento.

Al añadir cantidades variables de HNT a la matriz de PLA, el proceso de degradación se retrasa, como se ha visto anteriormente. Después de seis semanas de enterramiento, las muestras de

los biocomposites no tienen consistencia física y en la séptima semana se finaliza el ensayo, pero no se aprecian diferencias en función del porcentaje en peso de HNTs de los materiales biocompuestos analizados.

#### **6.4. Justificación de la selección.**

A continuación se hace una breve justificación de la elección de uno de los materiales anteriormente caracterizados. El compuesto seleccionado será el utilizado en lo sucesivo para el resto del estudio de trabajo.

Teniendo en cuenta que el producto no va a estar sometido ni a tensiones, ni deformaciones, ni a torsiones en su uso cotidiano, el hecho de que la adición de HNTs enfragilice ligeramente nuestro compuesto no es un factor determinante en su elección. Tampoco lo es su comportamiento a altas temperaturas, recordemos que en su uso normal, este producto va a estar en contacto directo con el agua de una jarra (agua proveniente principalmente del grifo) y por lo tanto su temperatura no diferirá mucho de la temperatura ambiente. Por ello, debido a la poca influencia que tiene la adición de los nanotubos de Halloysita en el comportamiento térmico, este factor tampoco es discriminatorio. No obstante, los valores de  $\Delta H$  son menores para el 9% en peso de HNT, esto significa que se necesita una menor cantidad de energía para procesar el material, lo que influye en el coste final.

A la vista de lo anteriormente comentado, viendo que el estudio de la degradación tampoco se puede usar como posible criba ante la selección de material, dado que el objeto del presente proyecto es la posibilidad de la biodegradación del filtro, se ha escogido el PLA con un 9% en peso de HNTs debido a ser el que se degrada con mayor rapidez. También se tiene en cuenta para esta elección una futura posibilidad de “rellenar” los nanotubos con principios activos, para lo cual es mejor que haya un mayor porcentaje en peso de HNT. Dicho esto, se continúa con el estudio utilizando a partir del siguiente punto el PLA-9HNT.

#### **6.5. Re-diseño del producto.**

El diseño de la pieza se ha realizado mediante la herramienta de diseño 3D SolidWorks®. Para su boceto, se han utilizado las cotas previamente cogidas en el apartado 5.2. Para poder realizar la pieza de la mejor manera, se ha diseñado el envase que llevará el carbón activo para filtrar el agua y la tapa por separado. Una vez fabricados, se sellarán mediante calor para que el envase sea hermético. Con esto se pretende evitar que las diminutas partículas que forman el filtro dentro del envase pasen a través de los agujeros de éste hacia la jarra, lo que podría provocar problemas de salud por atragantamiento. Así, solamente pasa el agua a través del envase (cuyo filtro está en el interior) directamente a la jarra. A continuación se detalla el diseño de cada una de las partes.

### 6.5.1. Re-diseño del envase.

Se empieza realizando una forma vasta similar al de la pieza final:

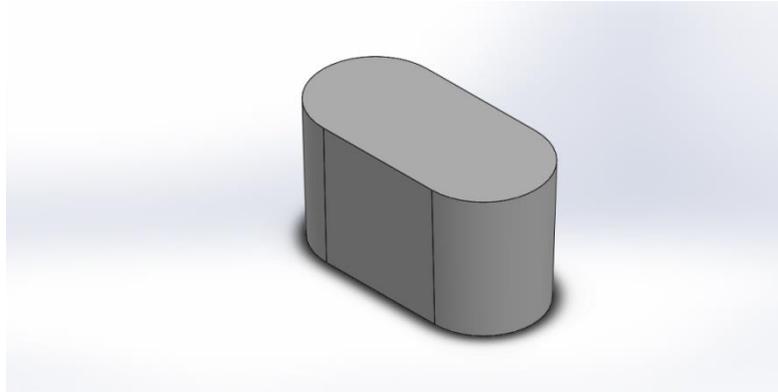


Ilustración 28. Croquis inicial del envase.

Posteriormente, se realiza un vaciado. En la primera imagen (Ilustración 29) se puede apreciar el vaciado, y en la segunda (Ilustración 30), una sección de la pieza para ver la parte interna:

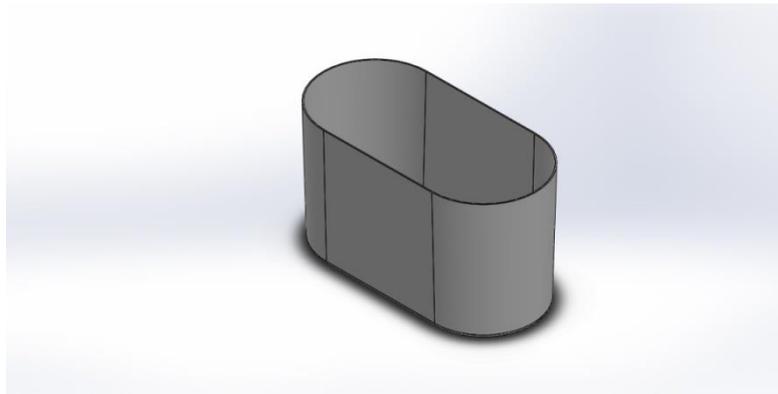


Ilustración 29. Envase en su fase inicial del diseño.

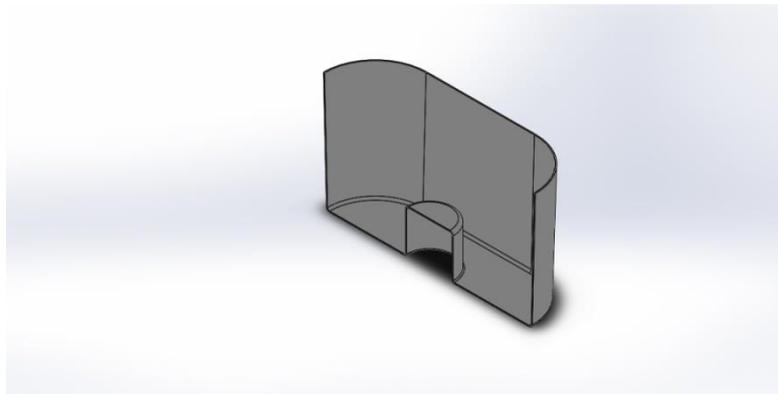


Ilustración 30. Corte en sección del envase en su fase inicial del proceso.

Seguidamente se taladran los agujeros que servirán para hacer pasar el agua ya filtrada. Éstos se realizan en círculos concéntricos de mismo tamaño (en este caso, la pieza está vista desde abajo):

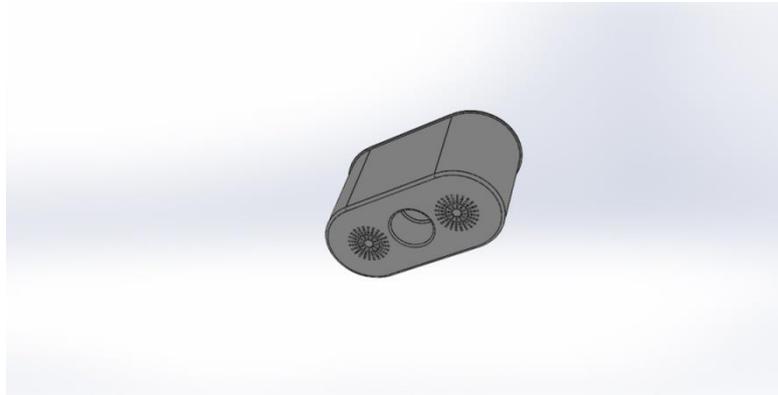


Ilustración 31. Envase en la fase final del diseño vista desde abajo.

Para finalizar, se generan unos refuerzos para el saliente interno del envase:

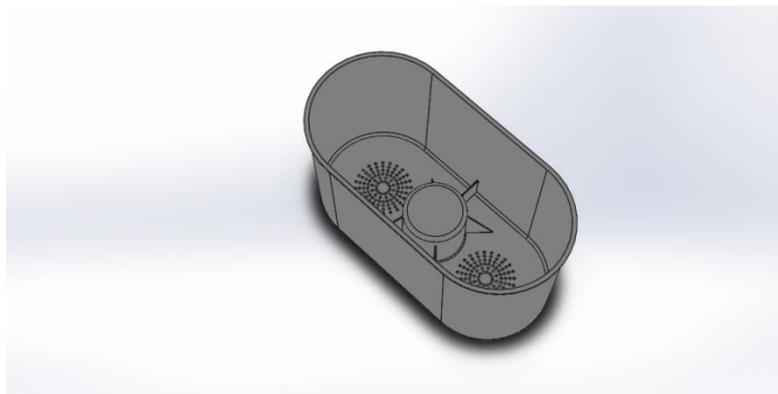


Ilustración 32. Envase en la fase final del diseño vista desde arriba.

### 6.5.2. Re-diseño de la tapa.

Primero se realiza un aproximamiento a lo que será la pieza y se le da forma:

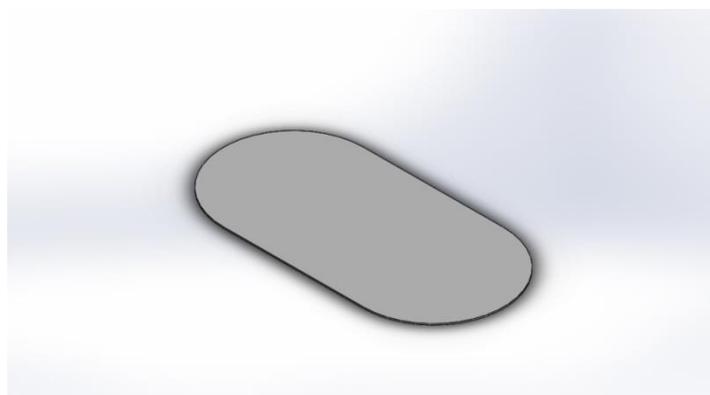


Ilustración 33. Croquis inicial del diseño de la tapa.

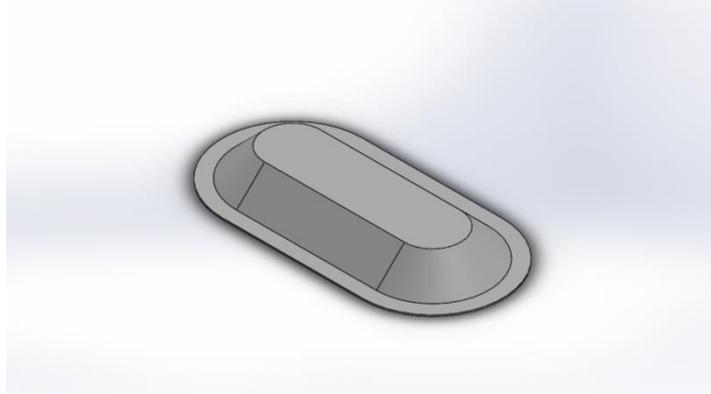


Ilustración 34. Tapa en su fase inicial del diseño vista desde arriba.

Después se procede a su vaciado interior (vista desde debajo de la tapa):

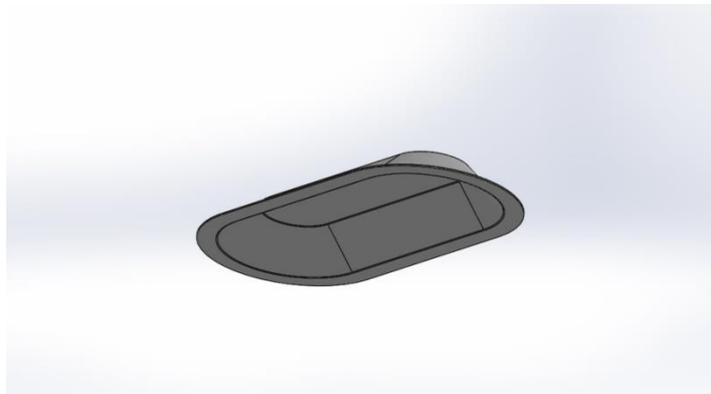


Ilustración 35. Tapa en su fase inicial del diseño vista desde abajo.

Seguidamente se le da forma a la lengüeta que nos facilitará en un futuro la extracción del filtro cuando ya no nos sea útil:

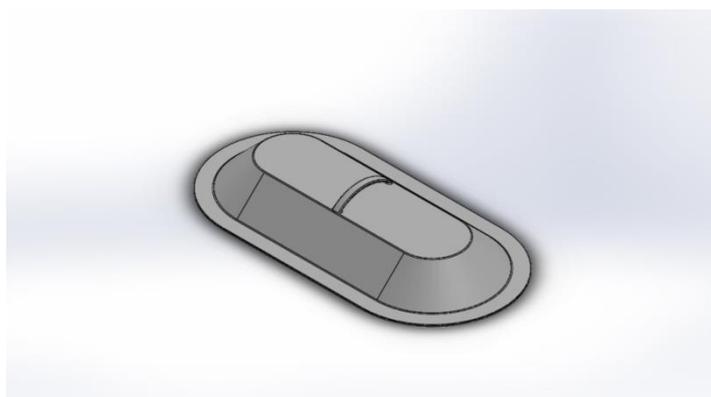


Ilustración 36. Tapa sin los orificios de drenaje.

A continuación se abren varias filas de agujeros que servirán para hacer pasar el agua hacia el interior del filtro:



**Ilustración 37. Tapa inacabada.**

Por último, con el fin de drenar la mayor cantidad de agua y que no se quede nada de agua entre la parte más alta de la tapa y la más baja, se procede a realizar un par de agujeros más de drenaje en los laterales de la tapa:



**Ilustración 38. Tapa en su fase final de diseño.**

Cabe recordar que la fabricación de estos dos elementos se realiza por separado y una vez introducido en el interior del envase el filtro adecuado, se procede a sellar herméticamente todo el conjunto, quedando de la siguiente manera:



**Ilustración 39. Conjunto del producto (envase y tapa).**

### 6.5.3. Planos.

A continuación se pueden ver los planos tanto del envase como de la tapa. Éstos se pueden observar con mayor resolución en tamaño DIN A3 en el ANEXO al final del proyecto.

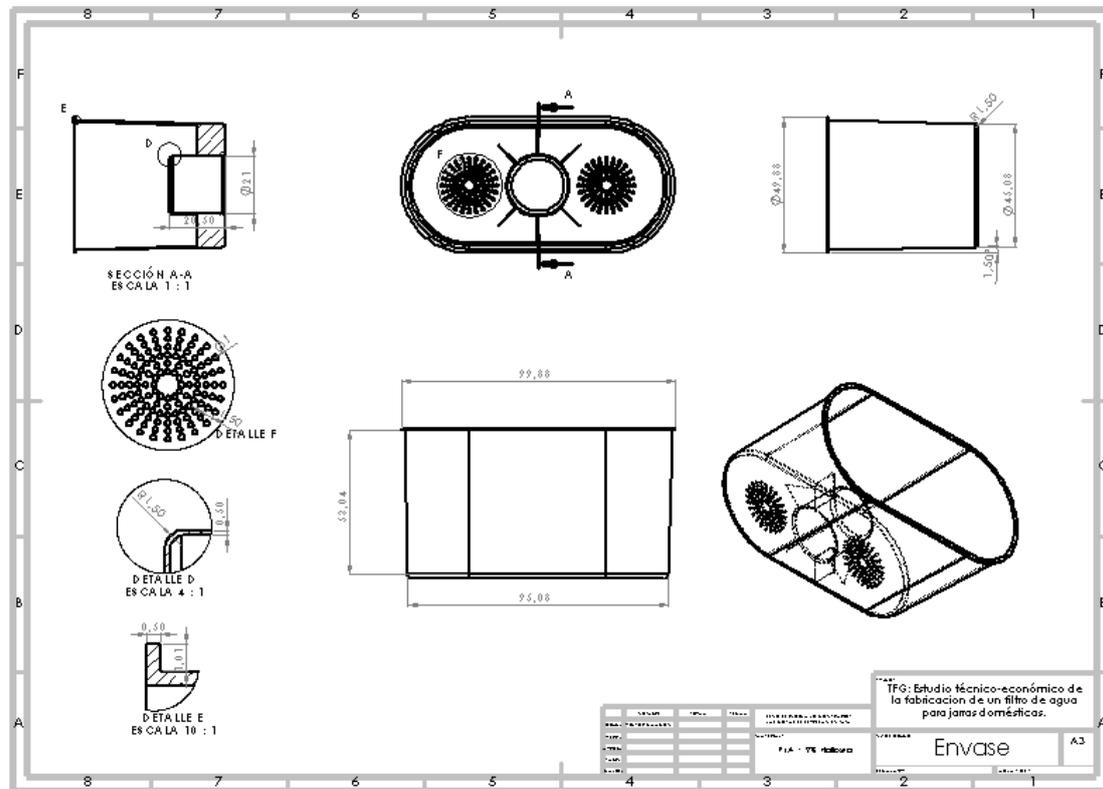


Ilustración 47. Plano del envase.

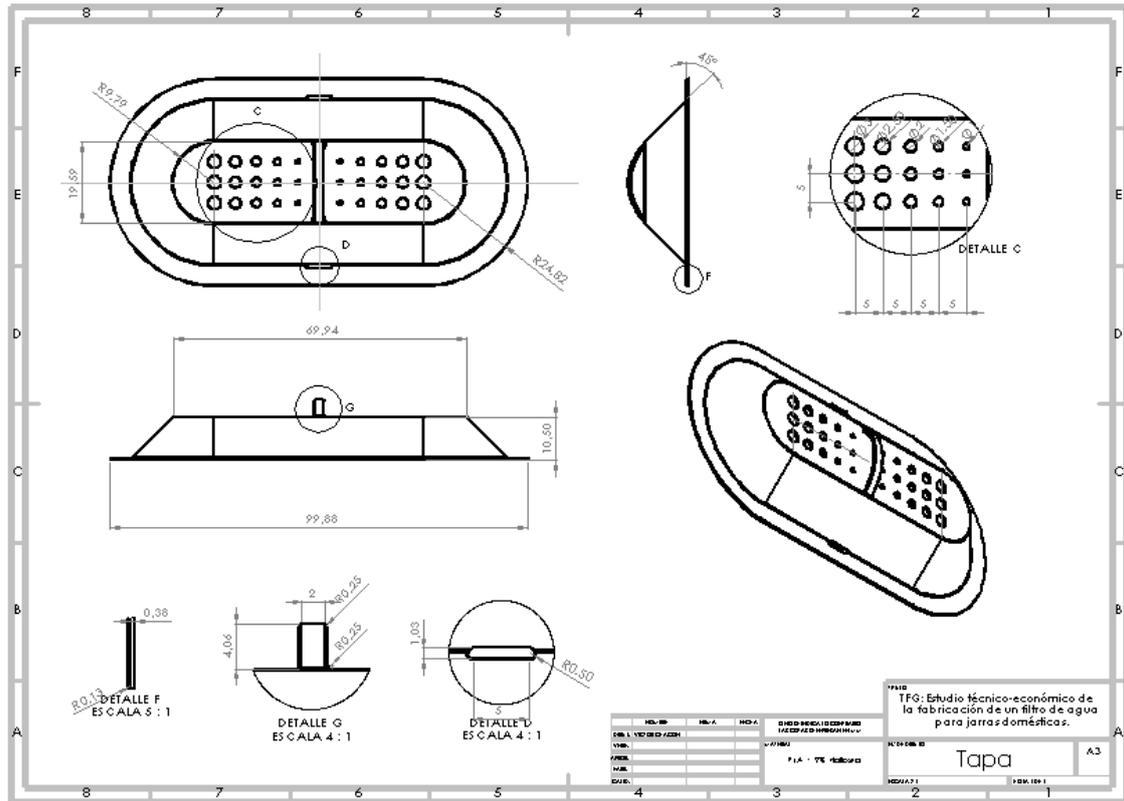


Ilustración 48. Plano de la tapa.

#### 6.5.4. Simulación por elementos finitos.

Dada la complejidad de la pieza, se ha optado por realizar un estudio de caída de cada una de las partes (envase y tapa) por separado desde una altura de 1 metro y medio, supuesta altura de uso de la pieza. Este estudio ha arrojado 3 distintos resultados, los cuales se dan a conocer más adelante: tensiones de Von Mises (en  $N/m^2$ ), desplazamientos (en mm) de la pieza y deformaciones unitarias.

Los datos del material utilizados para la simulación son los siguientes:

PROPIEDAD	VALOR	UNIDADES
Módulo elástico	2310,82	$N/mm^2$
Coefficiente de Poisson	0,333	N/D
Módulo cortante	318,9	$N/mm^2$
Densidad de masa	1260	$Kg/m^3$
Límite de tracción	57,69	$N/mm^2$
Límite elástico	53,44	$N/mm^2$
Conductividad térmica	0,2256	$W/mK$
Calor específico	1386	$J/kgK$

Tabla 9. Datos del material utilizados para la simulación.

Las condiciones de la simulación son: 1500 mm de altura (comenzando a medir desde la parte más baja de la pieza), aceleración de caída igual a la gravedad ( $9,81 m/seg^2$ ), sin amortiguamiento de contactos y en suelo rígido.

Primero se ha simulado el envase y los resultados obtenidos son los siguientes:

- Von Mises (N/m<sup>2</sup>):

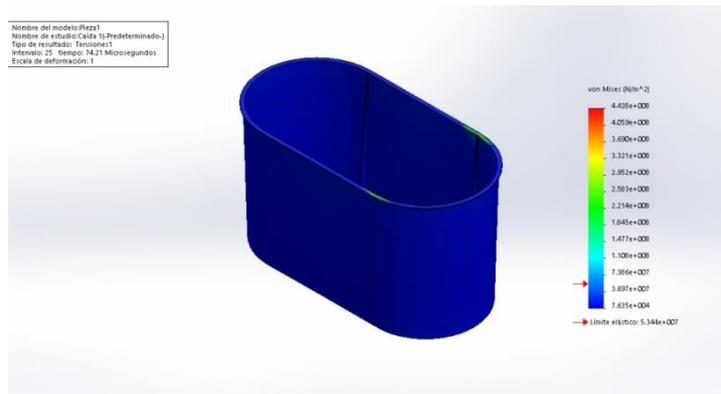


Ilustración 40. Tensiones de Von Mises (en N/m<sup>2</sup>) del envase

- Desplazamientos (mm):

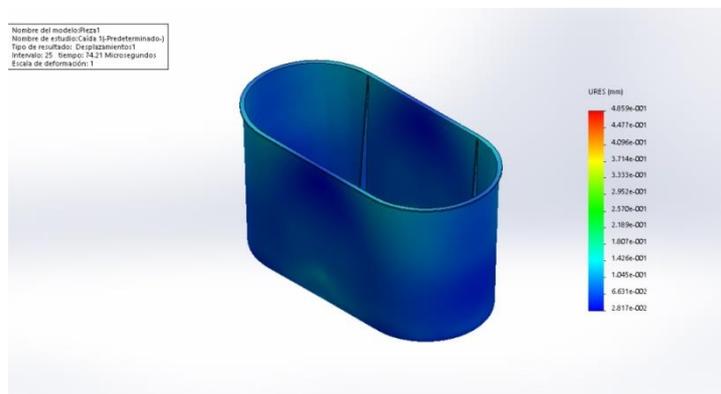


Ilustración 41. Desplazamientos (en mm) del envase visto desde el lateral.

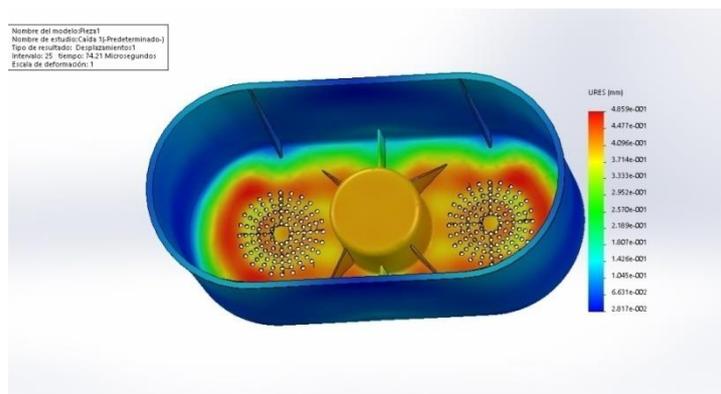


Ilustración 42. Desplazamientos (en mm) del envase visto desde arriba.

- Deformaciones unitarias:

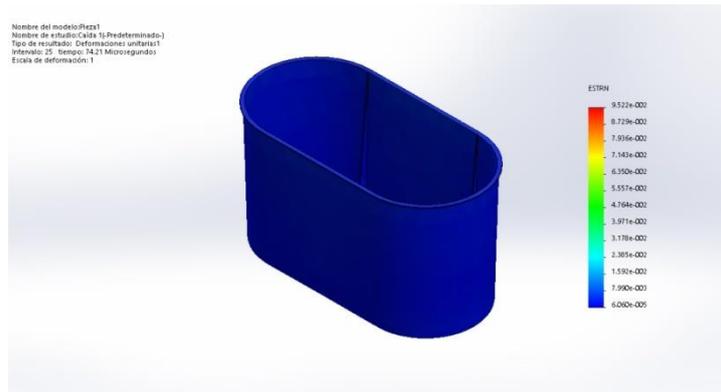


Ilustración 43. Deformaciones unitarias del envase.

A la vista de estos resultados, se puede concluir que no sufre ningún tipo de deformación exagerada que ponga en riesgo la rigidez estructural del envase ya que las tensiones que se muestran no son lo suficientemente elevadas como para llegar a fracturar el material.

A continuación, se ha realizado el mismo estudio para la parte de la tapa. Los resultados son los siguientes:

- Von Mises (N/m<sup>2</sup>):

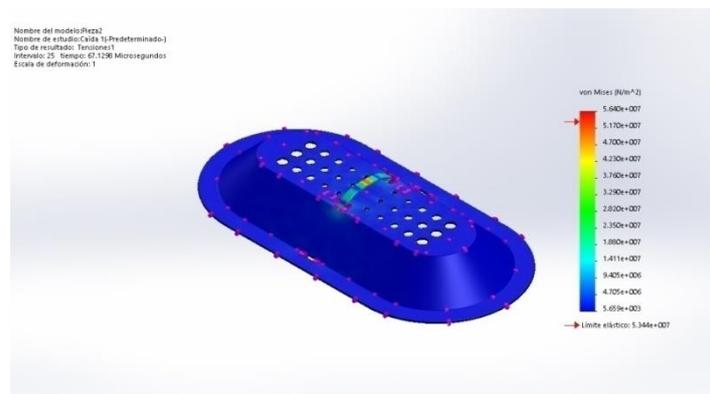


Ilustración 44. Tensiones de Von Mises (en N/m<sup>2</sup>) de la tapa.

- Desplazamientos (mm):

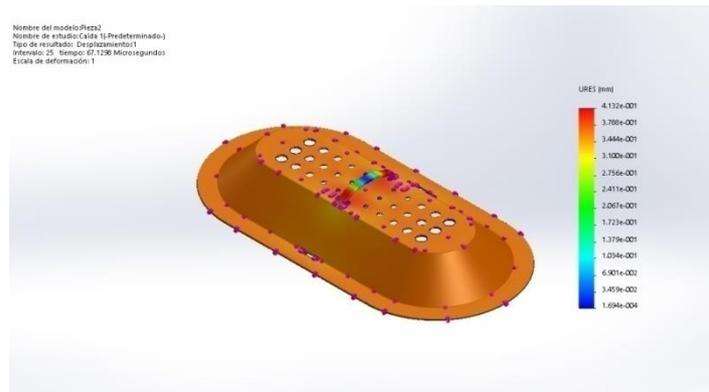


Ilustración 45. Desplazamiento (en mm) de la tapa.

- Deformaciones unitarias:

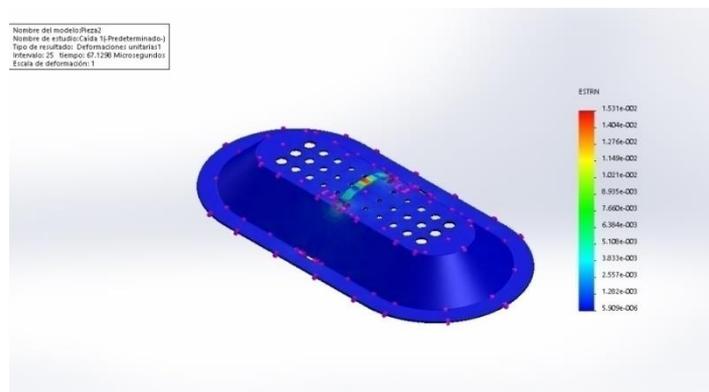


Ilustración 46. Deformaciones unitarias de la tapa.

Los resultados observados en la tapa son similares a los observados en el envase, con lo cual se puede llegar a la misma conclusión de que no presenta ningún problema en cuanto a rigidez estructural.

## 7. ESTUDIO ECONÓMICO.

Para el cálculo de la viabilidad económica de la carcasa se van a tener en cuenta aspectos como el coste del material, del molde, de la mano de obra del operario, del montaje, preparación y puesta en marcha del molde y el alquiler de la maquinaria necesaria.

### 7.1. Estudio económico del coste de material.

Para esta sección habrá que tener en cuenta el coste de cada uno de los materiales por separado y se ha de calcular cuánto material se usa para cada una de las piezas.

Para ello, se ha obtenido tanto la masa, como el volumen de las piezas, a partir de la herramienta de diseño y análisis 3D SolidWorks® arrojando los siguientes datos:

	<b>Masa (g)</b>	<b>Volumen (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidad (mg/mm<sup>3</sup>)</b>
<b>Envase</b>	12,07	9.577,90	1,26
<b>Tapa</b>	3,28	2.601,46	1,26

Tabla 10. Masa, volumen y densidad del envase y la tapa del filtro.

Con estos datos, se calculará la cantidad necesaria de material (PLA, HNT y PVA) para realizar una fabricación inicial de medio millón de piezas. Con esta primera fabricación se espera observar la tasa de aceptación de mercado del nuevo producto y así realizar una posterior fabricación a mayor escala.

En la siguiente tabla se puede observar la cantidad necesaria de cada uno de los materiales que componen tanto el envase como la tapa. En estas cantidades estimadas ya se han sumado las mermas, bebederos y el material sobrante una vez finalizada la inyección. Se ha estimado un 5% más de material para tener este apartado contabilizado.

	<b>Masa (g)</b>			
	Total	PLA	HNT	PVA
<b>Envase</b>	6.336.751	5.709.412	570.308	57.031
<b>Tapa</b>	1.722.000	1.551.522	154.980	15.498
<b>TOTAL</b>	<b>8.058.751</b>	<b>7.260.934</b>	<b>725.288</b>	<b>72.529</b>

Tabla 11. Masa, en gramos, de cada uno de los materiales necesarios para la inyección de medio millón de piezas.

Una vez obtenidas las cantidades necesarias para la fabricación, se calcula el coste del material completo. Así se podrá averiguar el coste de material por pieza fabricada. Los precios de los materiales son orientativos.

	<b>PVP (€/g)</b>	<b>Masa (g)</b>	<b>TOT (€)</b>
<b>PLA</b>	0,0018	7.260.934	<b>13.070</b>
<b>HNT</b>	0,2590	725.288	<b>187.849</b>
<b>PVA</b>	0,0013	72.529	<b>91</b>

Tabla 12. Coste por material.

Juntando todos estos datos se puede calcular el coste total de material, así como también el coste de material por pieza. Siendo éstos:

- Coste total de material: 201.010 €.
- Coste de material por pieza: 0,40202 €/pieza.

## 7.2. Estudio económico del coste del molde.

Será necesaria la fabricación de un molde para la producción de las piezas de las que consta el producto. Ha de contar, también, con dos cavidades distintas: una para la tapa y otra para la pieza.

Se ha estimado un coste aproximado de 5.000 € para el molde. Esto hace que el coste asociado del molde a cada una de las piezas sea de:

- Coste del molde por pieza: 0,01 €/pieza.

### **7.3. Estudio económico del coste de operario (mano de obra).**

En este apartado se tratará de aproximar un coste asociado a la mano de obra utilizada en la producción de las piezas. Para ello se estima que el coste de operario es de 30 €/hora. Sabiendo que un operario suele estar al cargo de un número aproximado de 4 inyectoras, el coste por máquina y hora será de 7,5 €/maq/h.

Se estima una fabricación aproximada de 10.000 piezas por día de trabajo (16 horas, como se verá más adelante). Ergo, se fabrican entorno a 600 piezas por cada hora de trabajo.

Esto hace que tengamos un coste total asociado a cada pieza de:

- Coste de operario: 0,0125 €/pieza.

### **7.4. Montaje del molde, preparación y puesta en marcha.**

Se estima que para el montaje del molde en la inyectora, la preparación de la máquina y su puesta en marcha se emplean un máximo de 4 horas y un solo operario es capaz de hacerlo. Tomando en cuenta el coste de operario del apartado anterior (30 €/h), el coste de esas 4 horas sería de 120 €.

Dándonos un resultado para 500.000 piezas de:

- Coste de montaje, preparación y puesta en marcha: 0,00024 €/pieza.

### **7.5. Estudio económico del alquiler de la maquinaria.**

Para este apartado, se presupone que las máquinas no son de la empresa que ha diseñado las piezas y que se han de inyectar en una compañía especializada en ello. Se estima que el alquiler de una inyectora trabajando en dos turnos de 8 horas al día, a 100 €/h de alquiler, costaría unos 1600 €/día.

Fabricando 600 piezas/h, en 52 días (aproximadamente 830 horas de trabajo) habría acabado la producción de 500.000 piezas. El coste acumulado total sería de 83.000 € para la producción completa.

Calculando para el total de piezas a fabricar:

- Coste asociado a cada pieza por el alquiler de la maquinaria: 0,166 €/pieza.

### **7.6. Estudio económico total.**

Obtenidos los diferentes costes (material, molde, operario, alquiler, montaje, puesta en marcha y preparación) como se refleja en la Tabla 12, se puede proceder al cálculo del coste total por pieza.

Coste de Material	Coste del Molde	Coste de Operario	Montaje, Preparación y Puesta en marcha	Coste de Alquiler de Maquinaria	Coste total por Pieza
0,40202 €/pieza	0,01 €/pieza	0,0125 €/pieza	0,00024 €/pieza	0,166 €/pieza	<b>0,59076</b> <b>€/pieza</b>

Tabla 13. Relación de los diferentes costes asociados a la fabricación de las piezas. En la parte derecha se muestra el coste total por pieza.

En conclusión, la viabilidad económica de la fabricación de estas piezas es positiva ya que el precio por pieza aproximadamente de 60 céntimos de euro. Puesto que el precio en la calle del producto acabado ronda los 4 €/filtro, el coste de fabricación del envase y la tapa en 0,60 € deja un margen más que viable para su comercialización.

## 8. CONCLUSIONES.

El presente estudio técnico-económico de la fabricación de un recipiente de uso doméstico, como es el filtro para jarras de agua “tipo Brita®”, ha puesto de manifiesto la posibilidad real de sustituir el polímero tradicional de procedencia petroquímica utilizado en la actualidad, por otro compuesto de naturaleza biodegradable.

El estudio experimental llevado a cabo sobre un nuevo material compuesto de PLA y HNT, determina que se trata de un material adecuado técnica y económicamente para la aplicación planteada. Además es muy importante tener en cuenta su carácter sostenible, en tanto en cuanto, las materias primas utilizadas son de procedencia natural. Esta característica, junto con la fácil biodegradación que presenta (se desintegra en 6 semanas en condiciones de compostaje), le aporta un interesante valor añadido desde el punto de vista medioambiental y ecológico.

El biomaterial compuesto optimizado 91% PLA y 9% HNT (más un pequeño porcentaje de PVA) es un material con un alto carácter renovable, respetuoso con el medioambiente y con propiedades mecánicas y térmicas adecuadas para sustituir a polímeros tradicionales procedentes de fuentes no renovables y altamente dañinos para el medioambiente. Además, el presente trabajo pone de manifiesto que desde el punto de vista técnico y económico, su utilización es adecuada y viable para el producto propuesto.

## 9. REFERENCIAS.

1. Averous L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. 2004;44(3):231-74.
2. NNFCC N. *Biopolymers: A Renewable Resource for the Plastic Industry*. 2006.
3. Henton DE, Gruber P, Lunt J, Randall J. *Poly(lactic acid) technology. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. 2005:527-77.
4. Serna C. L, Rodríguez de S. A, Albán A. F. *Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones*. 2011. 2011;5(1):11.
5. Du M, Guo B, Jia D. Newly emerging applications of Halloysite nanotubes: a review. *Polymer International*. 2010;59(5):574-82.
6. Levis S, Deasy P. Characterisation of Halloysite for use as a microtubular drug delivery system. *International Journal of Pharmaceutics*. 2002;243(1):125-34.
7. Carrillo A, Urruchurto C, Carriazo J, Moreno S, Molina R. Caracterización estructural y textural de una Halloysita colombiana. *Revista mexicana de ingeniería química*. 2014;13(2):563-71.
8. Lvov YM, Shchukin DG, Mohwald H, Price RR. Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. *Acs Nano*. 2008;2(5):814-20.
9. S. Kalpakjian, S. R. Schmid. *Manufactura, Ingeniería y Tecnología.*; J. Espinosa (trad), F. J. Sandoval, U. Figueroa (rev. téc.). 5a ed. Mexico: Pearson Educación, 2008. p. 64-102, 191-219. ISBN 978-970-26-1026-7.
10. Martin, O; Avérous, L (2001). "Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems". *Polymer*. 42 (14): 6209–6219.
11. Murray, G. T. (1997), *Handbook of materials selection for engineering applications*, CRC Press, p. 242, ISBN 978-0-8247-9910-6.
12. J. García, A. García. *La haloisita, materia prima cerámica*. 1962. p. 531-537.
13. A. M. Carrillo, C. M. Urruchurto, J. G. Carriazo, S. Moreno, R. A. Molina. Caracterización estructural y textural de una haloisita colombiana. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 13, No. 2. 2014. p. 563-571.

## ANEXOS:

### - Planos:

A continuación se detallan los planos de las dos piezas con mayor resolución. El tamaño en el que muestran es DIN A3.