

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

ITM



INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES

## TESIS DOCTORAL

“Desarrollo y caracterización de WPCs basados en ácido poliláctico (PLA) y refuerzos derivados de la cáscara de avellana”

**Autor:**

Javier Fco. Balart Gimeno

**Directores:**

Dra. Lourdes Sánchez Nácher

Dr. Teodomiro Boronat Vitoria

**Fecha:**

Junio 2017



## “Desarrollo y caracterización de WPCs basados en ácido poliláctico (PLA) y refuerzos derivados de la cáscara de avellana”

### RESUMEN

La actual sensibilidad por el medio ambiente, el desarrollo sostenible y las limitaciones de los recursos fósiles, están propiciando que la tecnología de materiales dirija sus investigaciones al desarrollo de materiales de alto rendimiento ambiental. En las últimas décadas se han conseguido grandes avances en polímeros de origen renovable y/o biodegradables, aunque todavía encuentran ciertas limitaciones a nivel industrial. Por otro lado, la protección de las áreas forestales, desde el plano legislativo, está impulsando el desarrollo de materiales plásticos y compuestos que imitan el acabado de la madera. Estos materiales, conocidos como *Wood Plastic Composites* (WPC), combinan una matriz polimérica, fundamentalmente de origen petroquímico, con un refuerzo procedente de residuos de la industria maderera. Actualmente, el concepto de WPCs se ha ampliado y contempla cualquier tipo de matriz polimérica (independientemente de su origen y/o biodegradabilidad) y cualquier componente de tipo lignocelulósico procedente de diversas industrias.

El presente trabajo se ha centrado en el desarrollo, formulación, análisis y optimización de WPCs basados en matrices poliméricas de origen renovable, ácido poliláctico (PLA) y refuerzos lignocelulósicos procedentes de la cáscara de avellana en forma de harina. Dada la fragilidad intrínseca del PLA y su baja resistencia al impacto se han desarrollado formulaciones con plastificantes de alto rendimiento medioambiental derivados de aceite de linaza epoxidado (ELO). Los resultados obtenidos indican que la harina de cáscara de avellana permite obtener materiales más rígidos cuanto mayor es su contenido. A medida que se incrementa el contenido de harina de cáscara de avellana, la energía de impacto del compuesto disminuye con respecto a la del PLA virgen. Los resultados demuestran que el plastificante de aceite de linaza epoxidado (ELO) ofrece un efecto dual: por un lado, actúa como plastificante, con la consiguiente reducción de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) e incremento de movilidad de cadenas poliméricas. Por otro lado, los resultados sugieren un efecto compatibilizante, resultado de la interacción de los grupos

oxirano del ELO con los grupos hidroxilo del refuerzo lignocelulósico y con grupos terminales de la cadena de PLA. La incorporación de aceite de linaza epoxidado mejora sustancialmente las propiedades globales de los biocompuestos. Esta investigación también revisa el efecto de la humedad en los procesos de absorción de agua, así como la biodegradación o desintegración en condiciones de compostaje, ofreciendo un grupo de formulaciones con alto potencial de transferencia a escala industrial.

# “Desenvolupament i caracterització de WPCs basats en àcid polilàctic (PLA) i reforços derivats de la corfa d'avellana”

## RESUM

L'actual sensibilitat pel medi ambient, el desenvolupament sostenible i les restriccions lligades als recursos fòssils, estan propiciant que la tecnologia de materials dirigeixi les seues recerques cap al desenvolupament de materials d'alt rendiment ambiental. En les últimes dècades s'han aconseguit importants avanços en polímers d'origen renovable i/o biodegradables, malgrat que encara troben certes limitacions a nivell industrial. D'altra banda, amb l'objectiu de protegir les àrees forestals, la legislació està, també, propiciant el desenvolupament de materials plàstics i compòsits que imiten l'aparença de la fusta. Aquests materials, coneguts com *Wood Plastic Composites* (WPC), combinen una matriu polimèrica, fonamentalment d'origen petroquímic, amb un reforç procedent de residus de la indústria de la fusta. Actualment, el concepte de WPCs s'ha ampliat i contempla qualsevol tipus de matriu polimèrica (independentment del seu origen i/o biodegradabilitat) i qualsevol component de tipus lignocel·lulòsic procedent de diverses indústries.

El present treball s'ha centrat en el desenvolupament, formulació, anàlisi i optimització de WPCs basats en matrius polimèriques d'origen renovable, àcid polilàctic (PLA) i reforços lignocel·lulòsics procedents de la corfa d'avellana en forma de farina. Donada la fragilitat intrínseca del PLA i la seua baixa resistència a l'impacte, s'han desenvolupat formulacions amb plastificants d'alt rendiment mediambiental derivats de l'oli llinós epoxidat (ELO). Els resultats obtinguts indiquen que la corfa d'avellana, en forma de farina, permet obtenir materials més rígids, tant més quan major és la quantitat de farina de corfa d'avellana. A mesura que s'incrementa el contingut en farina de corfa d'avellana, l'energia d'impacte disminueix en comparació amb el PLA verge. Els resultats obtinguts demostren que el plastificant d'oli llinós epoxidat (ELO) ofereix un efecte dual: per una banda, actua com a plastificant, amb la associada disminució de la temperatura de transició vítria ( $T_g$ ) i l'increment de la mobilitat de les cadenes. Per altra banda, els resultats

suggereixen un efecte compatibilitzant, resultat de les interaccions entre els grups oxirà de l'ELO amb els grups hidroxil del reforç lignocel·lulòsic i els grups terminals en les cadenes polimèriques de PLA. La incorporació d'oli llinós epoxidat millora substancialment les propietats globals dels biocompòsits. Aquest recerca també revisa l'efecte de la humitat en els processos d'absorció d'aigua així com la biodegradació o desintegració en condicions de compostatge, oferint un grup de formulacions amb alt potencial de transferència a escala industrial.

## **“Development and characterization of WPCs based on polylactic acid (PLA) and reinforcements derived from hazelnut shell”**

### **SUMMARY**

The current sensitiveness about environment, sustainable development and petroleum depletion restrictions, are promoting new research in the field of high environmental efficiency materials and technologies. In the last decades, important advances in the field of renewable and/or biodegradable polymers have been reached; nevertheless, these polymers still find some restrictions at industrial scale. On the other hand, with the aim of protecting forests areas, legislation is promoting the development of polymer materials and composites that could potentially substitute wood. These materials, called Wood Plastic Composites (WPC), combine a polymeric matrix, mainly from petroleum-based polymers, with a reinforcement that comes from the wastes generated by the wood industry. Currently, the concept of WPCs has been widened including any polymer (independently from its origin and/or biodegradability) and any lignocellulosic component coming from industry.

The present work has been focused on the development, formulation, analysis and optimization of WPCs from a renewable polymer matrix, polylactic acid (PLA) and lignocellulosic reinforcements from hazelnut shell flour wastes (HSF). Due to the intrinsic fragility of PLA and its low impact resistance, new formulations containing epoxidized linseed oil (ELO) have been developed. The obtained results show that the hazelnut shell flour allows obtaining stiffer materials, as much as stiffer as the hazelnut shell flour content increases. On the other hand, the impact strength decreases with increasing hazelnut shell flour with regard to neat PLA. The results also suggest that epoxidized linseed oil (ELO) provides a dual effect: on one hand its plasticization effect is evident as the glass transition temperature ( $T_g$ ) is reduced due to increased polymer chain mobility. On the other hand, the obtained results also suggest a compatibilizing effect, due to the interactions between the oxirane groups in ELO and the hydroxyl groups in both lignocellulosic filler and terminal groups in PLA chains. Addition of ELO improves in a remarkable way the overall properties of these biocomposites. This research

also assesses the effect of the water uptake and the biodegradation or disintegration in compost conditions, to offer a range of formulations with high potential technology transfer to industry.

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo agradecer de manera especial y sincera a la Dra. Lourdes Sánchez Nácher y al Dr. Teodomiro Boronat Vitoria como directores de este trabajo y por su capacidad para guiar la realización del mismo. También quiero destacar su gran disponibilidad y paciencia para resolver las dudas que han ido apareciendo. Les agradezco también el haberme formado como investigador facilitando siempre los medios necesarios para el desarrollo de la tesis.

Quiero expresar también mi más sincero agradecimiento al Dr. Rafael Balart Gimeno, mi hermano pequeño, por su importante aporte y participación activa en el desarrollo de esta tesis gracias a su experiencia, consejos y amplios conocimientos.

A mis compañeros de departamento por su ayuda prestada en algún momento, en especial a Sandra Colomina, Octavio Fenollar, Vicente Fombuena, David García, Juan López, Rafael Guarinos y Matías Monzó.

A mis compañeros doctorandos, Alfredo, Daniel, Néstor, José Miguel y Luis con los cuales he debatido larga y profundamente sobre la marcha de nuestros trabajos.

Finalmente, mi más profundo y sentido agradecimiento a mi familia. A mis padres Amparo y Paco por los valores y espíritu de esfuerzo y sacrificio que nos han transmitido. A mi hermano mayor Menna por los ánimos proporcionados para terminar este trabajo. A mi mujer Luisa por su comprensión y paciencia y a mi hija Marta, por la gran cantidad de horas que hemos pasado uno enfrente del otro, cada uno concentrado en sus tareas, sin apenas decirnos nada.



## TABLA DE CONTENIDOS

<b>I.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>21</b>
<b>1.</b>	<b>Antecedentes.</b> .....	<b>23</b>
<b>2.</b>	<b>Materiales compuestos de matriz polimérica y refuerzos lignocelulósicos, “Wood Plastic Composites”</b> .....	<b>26</b>
<b>3.</b>	<b>Polímeros biodegradables.</b> .....	<b>28</b>
3.1.	Biopolímeros con estructuras de polisacáridos.....	31
3.2.	Biopolímeros con estructuras proteicas.....	33
3.3.	Biopolímeros con estructuras de poliésteres.....	34
3.4.	Polímeros bacterianos. ....	37
<b>4.</b>	<b>Ácido poliláctico.</b> .....	<b>40</b>
4.1.	Plastificación del PLA. ....	46
4.2.	Plastificantes naturales del PLA, aceites vegetales. ....	49
<b>5.</b>	<b>Fibras naturales.</b> .....	<b>51</b>
<b>6.</b>	<b>Agentes compatibilizantes.</b> .....	<b>56</b>
<b>II.</b>	<b>OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN</b> .....	<b>61</b>
<b>1.</b>	<b>Objetivos</b> .....	<b>63</b>
<b>2.</b>	<b>Planificación de la investigación</b> .....	<b>65</b>
2.1.	Caracterización de los materiales de partida. ....	65
2.1.1.	Caracterización de la matriz de PLA. ....	65
2.1.2.	Caracterización del refuerzo/carga de HCA. ....	66
2.2.	Efecto de la adición de partículas de HCA en los biocompuestos PLA/HCA. ....	66
2.2.1.	Preparación de los biocompuestos. ....	67
2.2.2.	Caracterización mecánica de los biocompuestos PLA/HCA. ....	67
2.2.3.	Caracterización de las superficies de fractura.....	67
2.2.4.	Caracterización térmica de los biocompuestos PLA/HCA. ....	68
2.2.5.	Caracterización termomecánica. ....	69

2.3.	Efecto de la adición de ELO, en los biocompuestos PLA/HCA/ELO.....	69
2.3.1.	Preparación de las muestras.....	70
2.3.2.	Caracterización mecánica de los biocompuestos PLA/HCA/ELO.....	70
2.3.3.	Caracterización de las superficies de criofractura.....	71
2.3.4.	Caracterización térmica de los biocompuestos PLA/HCA/ELO.....	71
2.3.5.	Caracterización termomecánica.....	72
2.4.	Caracterización de la degradación por inmersión en agua y en condiciones de compost de los biocompuestos PLA/HCA y PLA/HCA/ELO.....	72
2.4.1.	Degradación hidrolítica.....	73
2.4.2.	Degradación en condiciones de compost.....	74
2.5.	Modelización del comportamiento viscoelástico.....	75
2.6.	Flujograma de trabajo.....	75
<b>III.</b>	<b>EXPERIMENTAL .....</b>	<b>77</b>
<b>1.</b>	<b>Materiales.....</b>	<b>79</b>
1.1.	Ácido poliláctico (PLA).....	79
1.2.	Cáscara de avellana.....	80
1.3.	Aceite de linaza epoxidado (ELO).....	81
<b>2.</b>	<b>Preparación de los compuestos.....</b>	<b>82</b>
<b>3.</b>	<b>Técnicas experimentales.....</b>	<b>85</b>
3.1.	Técnicas de análisis térmico.....	85
3.1.1.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	85
3.1.2.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	86
3.1.3.	Análisis termomecánico (TMA).....	87
3.1.4.	Análisis termomecánico dinámico (DMTA).....	88
3.2.	Técnicas microscópicas.....	89
3.2.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	89
3.2.2.	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	89
3.3.	Otras técnicas experimentales.....	90
3.3.1.	Ensayo de tracción y flexión.....	90
3.3.2.	Ensayo de dureza.....	91

3.3.3. Ensayo de impacto. ....	91
3.3.4. Temperatura de reblandecimiento y temperatura de flexión bajo carga.....	92
3.3.5. Análisis capacidad antioxidante. ....	93
3.3.6. Ensayo de inmersión en agua. ....	95
3.3.7. Ensayo de desintegración en condiciones de compost. ....	95
3.3.8. Análisis colorimétrico. ....	96
3.4. Modelos de comportamiento viscoelástico de materiales poliméricos. ....	97
3.4.1. Modelos físicos. ....	101
3.4.2. Modelos matemáticos. ....	116
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>119</b>
<b>1. Caracterización inicial de materiales utilizados para la obtención de compuestos de termoplásticos biobasados de ácido poliláctico y residuo de cáscara de avellana.....</b>	<b>121</b>
1.1. Caracterización de la matriz de PLA.....	121
1.2. Caracterización de la HCA. ....	129
<b>2. Efecto de la adición de partículas de HCA sobre las propiedades de compuestos termoplásticos biobasados de PLA. ....</b>	<b>135</b>
2.1. Efecto de la adición de partículas de HCA sobre las propiedades mecánicas de los compuestos biobasados de PLA.....	135
2.2. Morfología de las superficies de fractura por impacto de los compuestos biobasados de PLA/HCA.....	139
2.3. Efecto de la adición de partículas de HCA sobre el comportamiento térmico de los compuestos biobasados de PLA.....	147
2.4. Efecto de la adición de partículas de HCA sobre el comportamiento termomecánico de los compuestos biobasados de PLA. ....	158
2.5. Conclusiones parciales.....	171
<b>3. Efecto de la adición de ELO sobre las propiedades de biocompuestos de PLA con partículas de HCA.....</b>	<b>175</b>
3.1. Efecto de la adición de ELO sobre las propiedades mecánicas de los biocompuestos de PLA y partículas de HCA.....	177
3.2. Análisis de las morfologías de criofractura de los biocompuestos de PLA/HCA con distintas cantidades de ELO.....	185

3.3.	Efecto de la adición de ELO sobre el comportamiento térmico de los biocompuestos de PLA y partículas de HCA.....	197
3.4.	Efecto de la adición de ELO sobre el comportamiento termomecánico de los biocompuestos de PLA y partículas de HCA. ....	205
3.5.	Conclusiones parciales.....	216
<b>4.</b>	<b>Degradación de biocompuestos PLA/HCA y PLA/HCA/ELO por absorción de agua y en condiciones de compost.....</b>	<b>221</b>
4.1.	Procesos de degradación hidrolítica de biocompuestos PLA/HCA y PLA/HCA/ELO. ....	222
4.2.	Proceso de desintegración en condiciones de compost de los biocompuestos PLA/HCA y PLA/HCA/ELO. ....	256
4.3.	Conclusiones parciales.....	286
<b>5.</b>	<b>Comportamiento viscoelástico del sistema PLA/HCA/ELO en función del contenido en plastificante.....</b>	<b>289</b>
5.1.	Modelo e Maxwell. ....	289
5.2.	Modelo de Kelvin-Voigt.....	291
5.3.	Modelo de Burgers. ....	293
5.4.	Modelo de Findley. ....	295
5.5.	Modelo de Bailey-Norton.....	297
5.6.	Conclusiones parciales.....	299
<b>V.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>303</b>
<b>VI.</b>	<b>LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS.....</b>	<b>311</b>
<b>VII.</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>315</b>
<b>VIII.</b>	<b>APÉNDICES .....</b>	<b>327</b>



## ABREVIATURAS Y TÉRMINOS

$\delta$	Parámetro de solubilidad
$\xi$	Constante de proporcionalidad elástica
$\eta$	Constante de proporcionalidad viscosa
$\varepsilon$	Elongación producida, alargamiento
$\gamma$	Máxima deformación en ensayo DMTA
$\sigma$	Tensión aplicada
$A_F$	Primer coeficiente del modelo de Findley
$C_{BN1}$	Primer coeficiente del modelo de Bailey-Norton
$C_{BN2}$	Segundo coeficiente del modelo de Bailey-Norton
$C_{BN3}$	Tercer coeficiente del modelo de Bailey-Norton
$E_F$	Módulo de fluencia o de plastodeformación según el modelo de Findley generalizado
$E_{KV}$	Módulo de fluencia o de plastodeformación según el modelo de Kelvin-Voigt
$E_M$	Módulo de fluencia o de plastodeformación según el modelo de Maxwell
$E_{Mi}$	Módulo de fluencia o de plastodeformación según el modelo de Maxwell generalizado
$n_F$	Segundo coeficiente del modelo de Findley
$\varepsilon_0$	Capacidad de deformación instantánea del material en el modelo de Findley
$\eta_{KV}$	Constante viscosa del émbolo en el modelo de Kelvin-Voigt
$\eta_M$	Constante viscosa del émbolo en el modelo de Maxwell
$\eta_{Mi}$	Constante viscosa del émbolo en el modelo de Maxwell generalizado
$\xi_{KV}$	Constante elástica del resorte en el modelo de Kelvin-Voigt
$\xi_M$	Constante elástica del resorte en el modelo de Maxwell
$\xi_{Mi}$	Constante elástica del resorte en el modelo de Maxwell generalizado
$\sigma_b$	Tensión de rotura
$\sigma_f$	Esfuerzo a flexión
$\tau_{KV}$	Constante de tiempo en el modelo de Kelvin-Voigt
$\tau_M$	Constante de tiempo en el modelo de Maxwell
$\tau_{Mi}$	Constante de tiempo en el modelo de Maxwell generalizado
$\Delta H_{cf}$	Entalpía de cristalización fría
$\Delta H_{cf}^*$	Entalpía de cristalización fría normalizada
$\Delta H_m$	Entalpía de fusión
$\Delta H_m^*$	Entalpía de fusión normalizada

<b>a*</b>	Coordenada colorimétrica que indica la posición entre rojo y verde
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>b*</b>	Coordenada colorimétrica que indica la posición entre amarillo y azul
<b>BioPA</b>	Poliamida de origen renovable
<b>BioPC</b>	Policarbonato de origen renovable
<b>BioPE</b>	Polietileno de origen renovable
<b>BioPET</b>	Polietilén tereftalato de origen renovable
<b>BioPP</b>	Polipropileno de origen renovable
<b>BioPUR</b>	Poliuretano de origen renovable
<b>CA</b>	Acetato de celulosa
<b>CDTL</b>	Coefficiente de dilatación térmica lineal
<b>C<sub>f</sub></b>	Proceso de cristalización fría
<b>CIE</b>	Espacio de color
<b>CMC</b>	Carboximetil-celulosa
<b>D</b>	Coefficiente de difusión
<b>D<sub>c</sub></b>	Coefficiente de difusión corregido
<b>DMTA</b>	Análisis térmico dinámico-mecánico
<b>DOA</b>	Dioctil adipato
<b>DPPH</b>	Técnica de captación de radicales libre con Difenilpicrilhidrazilo
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b>E<sub>f</sub></b>	Módulo de flexión
<b>EPO</b>	Aceite de palma epoxidado
<b>ESFO</b>	Aceite de girasol epoxidado
<b>ESO</b>	Aceite de soja epoxidado
<b>E<sub>t</sub></b>	Módulo elástico
<b>ETC</b>	<i>Environment test camera</i> (cámara para ensayos ambientales)
<b>FAO</b>	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
<b>FESEM</b>	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo
<b>FRAP</b>	<i>Ferric Reducing Antioxidant Power</i>
<b>G'</b>	Módulo de almacenamiento
<b>G''</b>	Módulo de pérdidas
<b>HCA</b>	Harina de cáscara de avellana
<b>HDT</b>	Temperatura de flexión térmica
<b>HPC</b>	Hidroxipropil-celulosa
<b>HPMC</b>	Hidroxipropilmetil-celulosa
<b>HS<sub>D</sub></b>	Unidades de dureza Shore D
<b>INTI</b>	Instituto Nacional de Tecnología Industrial

<b>L*</b>	Coordenada colorimétrica que indica luminancia o claridad
<b>MC</b>	Metil-celulosa
<b>M<sub>s</sub></b>	Masa de saturación
<b>M<sub>t</sub></b>	Incremento de masa en función del tiempo
<b>M<sub>w</sub></b>	Peso molecular
<b>n</b>	Unidades de repetición de cadenas macromoleculares
<b>NFRP</b>	Natural Fiber Reinforced Plastics
<b>OLA</b>	Oligómero de ácido láctico
<b>PA</b>	Poliamida
<b>PAni</b>	Polianilinas
<b>PBAT</b>	Poli(butilén adipato-co-tereftalato)
<b>PBS</b>	Poli(butilén succinato)
<b>PBSA</b>	Poli(butilén succinato-co-adipato)
<b>PBT</b>	Poli(butilén tereftalato)
<b>PC</b>	Policarbonato
<b>PCL</b>	Policraprolactona
<b>PDLA</b>	Ácido poliláctico con enantiómero D
<b>PDO</b>	Polidioxanona
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PEA</b>	Poliesteramida
<b>PEG</b>	Polietilenglicol
<b>PGA</b>	Ácido poliglicólico
<b>PHA</b>	Polihidroxialcanoato
<b>PHB</b>	Poli(hidroxibutirato)
<b>PHBH</b>	Polihidroxibutirato-co-hidroxihexanoato
<b>PHBO</b>	Polihidroxibutirato-co-hidroxioctonato
<b>PHBOd</b>	Polihidroxibutirato-co-hidroxiocadecanoato
<b>PHBV</b>	Poli(hidroxibutirato-co-valerato)
<b>phr</b>	Partes por cien partes de muestra
<b>PLA</b>	Ácido poliláctico
<b>PLA-co-GA</b>	Copolímeros de ácido poliláctico-co-ácido glicólico
<b>PLLA</b>	Ácido poliláctico con enantiómero L
<b>POM</b>	Polióxido de metileno
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PPG</b>	Polipropilén glicol
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PVA</b>	Polialcohol vinílico
<b>PVC</b>	Policloruro de vinilo

<b>ROP</b>	<i>Ring Opening Polymerization</i>
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>tan <math>\delta</math></b>	Factor de amortiguamiento
<b>T<sub>cf</sub></b>	Temperatura de cristalización fría
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transición vítrea
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>T<sub>m</sub></b>	Temperatura de fusión
<b>TMA</b>	Análisis termomecánico
<b>TPS</b>	Almidón termoplástico
<b>TPTC</b>	Molécula tripiridil s-triazina
<b>t<sub>s</sub></b>	Tiempo de saturación
<b>UV</b>	Radiación Ultra Violeta
<b>UVCB</b>	Sustancias de composición desconocida o variable, productos de reacción complejos o materiales biológicos
<b>VST</b>	Temperatura de reblandecimiento Vicat
<b>WPCs</b>	<i>Wood Plastic Composites</i>
<b>X<sub>c</sub>(%)</b>	Grado de cristalinidad



# I. Introducción



## 1. Antecedentes.

En la última década se ha producido un fuerte crecimiento de la conciencia social en temas de protección medioambiental ligados al reciclado, revalorización, sostenibilidad, bajo impacto ambiental, limitación de los recursos fósiles, minimización de la huella de carbono, etc. El gran volumen de residuos generados en la sociedad consumista actual se ha convertido en un importante problema a nivel global. Muchos países están desarrollando normativas y legislación al respecto para minimizar el daño ambiental que este tipo de residuos genera. En este marco hay que tener en cuenta que la mayor parte de este tipo de residuos sólidos está formado por materiales poliméricos que proceden de la transformación del petróleo como materia prima, lo que hace que el sector del plástico tenga mucha dependencia de fuentes fósiles, los cuales son un recurso limitado. Todo ello ha actuado como fuerza impulsora para el desarrollo de nuevos materiales de bajo impacto medioambiental y de no dependencia de fuentes fósiles.

Esta necesidad de disponer de nuevos materiales ecoeficientes, ha repercutido notablemente en el sector de los materiales compuestos, y más concretamente en los materiales compuestos de matriz polimérica. Tradicionalmente, estos materiales han utilizado matrices poliméricas de origen petroquímico, principalmente termoestables, difíciles de reciclar y, por lo tanto, negativos para el medioambiente, junto con refuerzos de fibras de naturaleza inorgánica como fibra de vidrio, y otras derivadas de polímeros sintéticos como la fibra carbono, aramida, etc., muy complejas de separar en un proceso de reciclado. La reutilización o reciclado de los materiales compuestos es, en muchos casos, inviable desde un punto de vista económico, por la complejidad de separación de sus componentes y por la naturaleza de los mismos.

En este ámbito, los investigadores han mostrado un especial interés en el desarrollo de nuevos materiales poliméricos procedentes de fuentes renovables y/o biodegradables, para utilizarlos como matrices en estos nuevos materiales compuestos ecoeficientes. Este hecho ha provocado que el sector de los materiales

compuestos de matriz polimérica haya asistido, en los últimos años, a un rápido crecimiento en el desarrollo y uso de nuevos polímeros y refuerzos con connotaciones medioambientales.

Estos nuevos materiales compuestos son denominados ecocompuestos, biocompuestos o “*Green Composites*”, por su naturaleza ecoeficiente y/o origen renovable. Principalmente deben estar constituidos por una matriz polimérica biodegradable y una fibra o refuerzo natural [1-3]. Esta circunstancia ha favorecido, por una parte, la obtención de interesantes materiales poliméricos de carácter biodegradable o biopolímeros que ya se están comercializando industrialmente. Los biopolímeros de origen natural presentan propiedades fisicoquímicas y termoplásticas iguales a las de los polímeros fabricados a partir del petróleo, pero una vez depositados en condiciones favorables (compostaje) al finalizar su ciclo de vida, experimentan una desintegración prácticamente total. Por otra parte, la utilización de fibras naturales de bajo impacto ambiental aporta interesantes ventajas como ligereza, buena resistencia específica, tenacidad, baja abrasión sobre útiles de proceso de conformado, bajo coste (suelen ser residuos de la industria agroalimentaria), abundancia y biodegradabilidad. Precisamente la procedencia natural de los refuerzos utilizados en los materiales ecocompuestos, da nombre a una familia de materiales denominada “*Wood Plastic Composites*” (WPCs) o plásticos compuestos con aspecto de madera.

Actualmente existe una amplia demanda de WPCs en aplicaciones estructurales como, cubiertas, barandillas, mobiliario de exterior, suelos, interior de vehículos, vivienda, aislamiento acústico, etc., pero los principales WPCs comercializados utilizan matrices termoplásticas convencionales de procedencia petroquímica como polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo, etc., (incluso procedentes del reciclado) que podría ser sustituida por polímeros más ecoeficientes.

Hay que tener en cuenta que, de forma general, se suele hablar de polímeros biodegradables, cuando en realidad debería hablarse de “bioerosionables” o “oxobiodegradables” (polímeros que presentan una degradación controlada mediante la incorporación de *masterbatches* o concentrados de aditivo prodegradante), “hidrobiodegradables” (polímeros que presentan una reacción de

hidrólisis previa a la degradación por microorganismos), o “fotobiodegradables” (polímeros que presentan una degradación por acción de la radiación UV). Todos ellos se agrupan bajo la denominación de “polímeros degradables en condiciones ambientales”. La biodegradabilidad de los materiales poliméricos depende de su estructura química y de la constitución del producto final, y no del origen. De hecho, los denominados polímeros biodegradables pueden proceder de fuentes renovables o naturales, o de fuentes no renovables o petroquímicas <sup>[4]</sup>.

Es conveniente analizar con detalle qué se entiende por material biodegradable. Según la RAE “*Dicho de una sustancia: Que puede ser degradada por acción biológica.*”; no obstante, se trata de un concepto más complejo a la hora de calificar el comportamiento de un material. Según la normativa ASTM (D-5488-94d) biodegradable significa tener la capacidad de descomponerse en dióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos o biomasa mediante la acción enzimática de microorganismos. Pero dentro de esta misma norma, se establece el término compostabilidad, que es la biodegradabilidad de un material orgánico en un medio de compost o humus <sup>[5]</sup>. A este respecto, el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), define como “plástico compostable” al polímero biodegradable, que genera tras su degradación en un medio con acción de microorganismos, dióxido de carbono, agua y humus, a una velocidad similar a la de los materiales orgánicos sencillos y naturales como la celulosa, y que no deja ningún tipo de residuo, ni tóxicos ni visibles. Mohanty y col. definen los materiales biodegradables como aquellos en que, por acción microbiana, se produce rotura de cadenas poliméricas, que conllevan la mineralización, fotodegradación, oxidación e hidrólisis, que modifican al propio polímero durante el proceso de degradación <sup>[3]</sup>.

## 2. Materiales compuestos de matriz polimérica y refuerzos lignocelulósicos, “*Wood Plastic Composites*”.

Actualmente se ha visto incrementado el interés por los materiales compuestos de matriz polimérica, reforzados con fibras naturales, por las ventajas que estas aportan y que se han mencionado anteriormente. Algunos investigadores han estudiado la optimización del uso de fibras naturales en este tipo de materiales como el yute [6, 7], fibras de cáñamo [8], kenaf [9-11], bambú [12, 13], lino [14, 15], piña [16], cáscara de arroz [17], abacá [13], sisal [18, 19], madera [20], banana [21], arce [22, 23], álamo [24], pino [25-27], tallo de girasol [28], etc.

Sin embargo, los WPCs fabricados con polímeros convencionales, de origen petroquímico como el polietileno (PE), polipropileno (PP) y el policloruro de vinilo (PVC), tienen impactos ambientales negativos durante su ciclo de vida. Es cierto que parte de la producción de WPCs utiliza estos polímeros petroquímicos procedentes del reciclado, aportando un mayor rendimiento medioambiental. No obstante, continúan ofreciendo una clara dependencia de fuentes fósiles, lo que influye de manera drástica en la huella de carbono, y después de su vida en servicio se convierten en residuos sólidos dañinos para el medioambiente si no se reciclan de forma adecuada, entre otras desventajas [29-34].

Actualmente este tipo de materiales compuestos ya se están utilizando como sustitutivos de la madera de forma óptima debido a que los WPCs presentan fácil procesado al tratarse de una matriz termoplástica (inyección, extrusión, laminado, etc.). Presentan mucha versatilidad de formas, se trata de materiales ligeros, baratos, resistentes a la humedad, la climatología extrema (incluidas tormentas), no se pudren, ofrecen buena resistencia a la sal, la arena, etc. El acabado superficial es muy bueno, con apariencia de madera natural y con un mantenimiento mínimo. En EEUU presentan una amplia cuota de mercado, principalmente en el sector de construcción como cubiertas, difusores solares, fachadas, suelos interiores, perfilera, elementos estructurales, mesas, pérgolas, barandas, tarimas de exterior, suelos de

terrazas, vallas, etc. [22, 35]. En Europa los WPCs son más utilizados en el sector automoción como partes interiores de vehículos [3, 13, 36-38].

La nueva generación de WPCs son los denominados “*Green Composites*” o “*Biobased Thermoplastic Composites*”. La utilización de un polímero termoplástico biodegradable de procedencia natural, junto con una carga celulósica natural y procedente de residuos industriales, permite la obtención de WPCs totalmente biodegradables y ecoeficientes [2, 3, 25, 39-43]. Su principal atractivo es su fácil degradación, biodegradabilidad y/o compostabilidad, junto con su origen natural o renovable. La sustitución de materiales termoplásticos tradicionales de origen petroquímico, por materiales de origen renovable y biodegradables en los materiales compuestos, les aporta un carácter totalmente ecoeficiente, al no generar residuos sólidos dañinos al final de su vida en servicio, tener un carácter sostenible, minimizar la huella de carbono, etc. Además, al emplear fibras, partículas o cargas de origen natural o “bio”, como fibras vegetales (yute, cáñamo, lino, sisal, *Posidonia oceánica*, etc.), partículas lignocelulósicas (serrín de madera, cáscara de cacahuete, cáscara de almendra, cáscara de arroz, café, etc.), partículas de celulosa, etc., se mantiene su naturaleza renovable. Además, se permite la revalorización de residuos de otros sectores como la agricultura, alimentación, farmacia, etc.

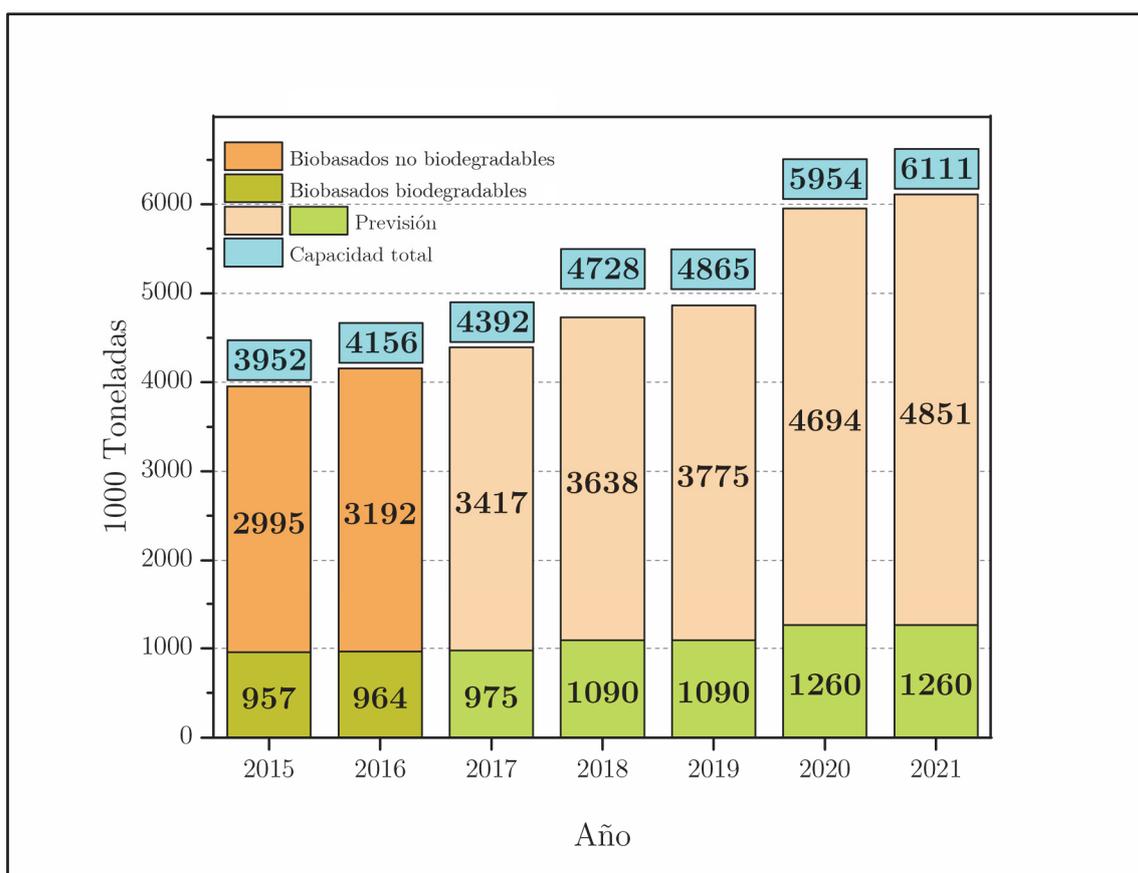
La incorporación de fibras procedentes de agrorresiduos, principalmente basadas en celulosa y lignocelulosa, mejoran considerablemente las propiedades mecánicas y térmicas de los biocompuestos, por ejemplo, con matrices de almidón termoplástico con contenidos en fibras naturales superiores al 30% en peso [1].

Aunque se trata de materiales potencialmente atractivos para aplicaciones tecnológicas y ecoeficientes, las investigaciones llevadas a cabo ponen de manifiesto algunas limitaciones a tener en cuenta. La principal desventaja que presentan estos biocompuestos es su fragilidad frente a sollicitaciones externas debido, fundamentalmente, a la falta de interacción carga/matriz [2, 20, 44, 45]. Otra de las limitaciones de los WPCs, es la degradación que presentan en contacto con el agua y/o acción enzimática. Las partículas lignocelulósicas tienen un intrínseco carácter hidrofílico. La celulosa amorfa y la hemicelulosa contenida en las partículas de origen vegetal presentan numerosos grupos hidroxilo que interaccionan

intensamente con las moléculas de agua. Esta absorción de agua favorece el proceso de degradación del WPC. Las partículas lignocelulósicas se hinchan, apareciendo microgrietas que debilitan el material [12, 14, 15, 37, 41, 46-48]. Esta circunstancia justifica la necesidad de minimizar estas limitaciones de los materiales biocompuestos con algunas acciones durante su formulación, como la incorporación de agentes compatibilizantes fibra natural/matriz polimérica.

### **3. Polímeros biodegradables.**

El sector de los materiales termoplásticos ha asistido en los últimos años a un rápido crecimiento en el desarrollo y uso de nuevos polímeros con connotaciones medioambientales. Según la *European Bioplastics - Institute of Bioplastics and Biocomposites* [49], la producción de bioplásticos, biodegradables y no biodegradables, en 2016 alcanzó casi 4,15 millones de toneladas, de las cuales 964.000 toneladas fueron de bioplásticos biodegradables. La previsión es que vaya en aumento hasta alcanzar en 2021 una producción total de 6,11 millones de toneladas, de las cuales se prevé que 1,26 millones de toneladas sea de bioplásticos biodegradables, tal y como se observa en la Figura I.1. Esto supone un incremento del 47% para los bioplásticos en general y un 30% para los bioplásticos biodegradables en particular. Este aumento de la demanda se debe, por una parte, a la gran concienciación de la sociedad actual respecto a la preservación del medio ambiente como ya se ha mencionado con anterioridad y, por otra parte, al buen equilibrio de propiedades/procesabilidad/coste que aportan los biopolímeros.

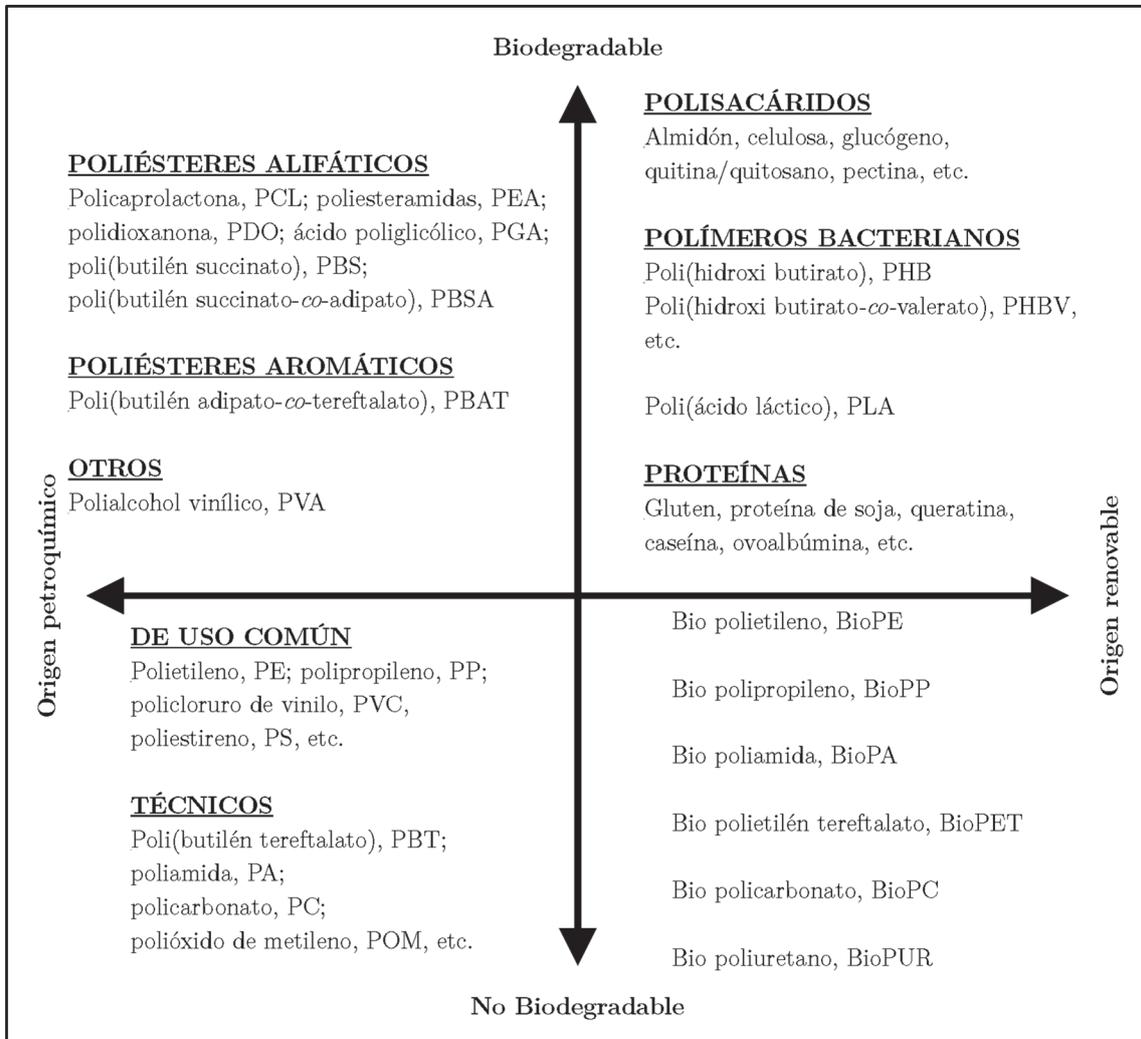


**Figura I.1.** Capacidad de producción global de bioplásticos hasta 2016 y previsión hasta 2021 (Fuente: *European Bioplastics – Institute of Bioplastics and Biocomposite* 2016).

La Figura I.2 muestra una clasificación de los termoplásticos según estas consideraciones derivadas del origen y de su naturaleza biodegradable. Destaca la amplia gama de materiales poliméricos que ofrecen un bajo impacto medioambiental tanto en origen como en final de ciclo de vida a través de biodegradación o biocompostaje.

Entre los polímeros de origen renovable y no biodegradables, destaca el creciente uso del polietileno (BioPE) obtenido a partir de etanol procedente de la industria de biodiesel, así como algunas poliamidas (BioPA) derivadas de aceite de ricino o policarbonatos (BioPC) en los que el bisfenol A se ha substituido por isosorbida. También es creciente el empleo de polietilén tereftalato (BioPET) obtenido por condensación con dioles de origen renovable <sup>[50-53]</sup>. Si bien estos materiales ofrecen gran interés por su mayor o menor contenido renovable, lo cierto es que no son biodegradables; es por ello que también se han intensificado los

desarrollos en polímeros de origen petroquímico, pero con la particularidad de la biodegradabilidad, más correctamente, biocompostabilidad en condiciones controladas.



**Figura I.2.** Clasificación de polímeros termoplásticos según su origen (petroquímico o procedente de recursos renovables) y su potencial biodegradación al final del ciclo de vida.

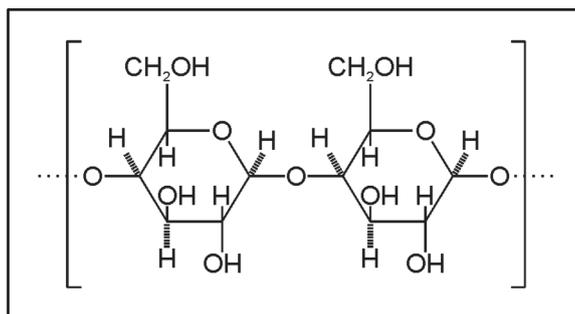
Por otra parte, los polímeros con propiedades de biodegradabilidad o biopolímeros, se dividen principalmente en tres familias. Los polímeros biodegradables procedentes de la biomasa: polisacáridos como almidón, celulosa, quitina, y proteínas como caseína, queratina, colágeno, gluten, proteína de soja, etc. Los biopolímeros producidos por síntesis química clásica utilizando monómeros biológicos de fuentes renovables como el ácido poliláctico (PLA) y el ácido poliglicólico (PGA). Y, por último, biopolímeros producidos por microorganismos y

bacterias productoras nativas: los polihidroxialcanoatos (PHAs) como el polihidroxibutirato (PHB), polihidroxibutirato-*co*-valerato (PHBV) [3, 5, 13]. Muchos de estos biopolímeros se están comercializando actualmente, aunque todavía a precios elevados que limitan su uso masivo. Presentan un amplio rango de propiedades que los hace adecuados para sustituir a los polímeros tradicionales de origen petroquímico en muchas de sus aplicaciones.

### 3.1. Biopolímeros con estructuras de polisacáridos.

Esta familia de biopolímeros se caracteriza por la procedencia natural de su materia prima, junto con su carácter biodegradable. Entre estos, destacan los materiales que se obtienen a partir de polisacáridos como almidón, celulosa, quitina y sus derivados [54]. En este grupo se considera también el PLA [55] ya que la fuente renovable para su obtención es a partir de la fermentación de almidones para su conversión en lactatos y posterior polimerización, así como otros poliésteres de origen renovable [56].

Uno de los biopolímeros con estructuras de polisacáridos más utilizados es el almidón procedente de la biomasa, más concretamente el denominado almidón termoplástico, TPS. Este biopolímero se obtiene a partir del almidón nativo en un proceso de extrusión, utilizando agua y polioles como plastificantes. Sus principales fuentes de obtención son trigo, patata, maíz, arroz, mandioca, guisantes, etc. Químicamente, el almidón está formado por macromoléculas de amilosa lineal (poli-1,4-D-glucopiranosido) y amilopectina ramificada (poli-1,4-D-glucopiranosido y -1,6-D-glucopiranosido), que forman la estructura del almidón, con entre 200 y 2000 unidades de glucosa. En la Figura I.3, se observa la estructura química del almidón; la amilosa forma el 20-30% de la estructura del almidón, y la amilopectina el resto. Como requiere agua para su correcta gelatinización, se forma una pasta viscosa por la destrucción de los enlaces de hidrógeno intermacromoleculares. Con contenidos de agua inferiores al 20% en peso, las temperaturas de fusión y degradación quedan muy cercanas, con valores alrededor de 220 °C ambas.



**Figura I.3.** Estructura química del almidón: amilosa y amilopectina.

La adición de plastificantes como el glicerol u otros alcoholes polihídricos/polioles (sorbitol, PEG, etc.) minimiza este problema al disminuir la  $T_m$ . Este TPS plastificado es el que se conoce comúnmente como “almidón termoplástico”. Aunque presente buenas características en general, se caracteriza por su alta hidrofiliidad y bajas propiedades mecánicas. Averous y col. han desarrollado mezclas de TPS con poliésteres biodegradables, concretamente poliesteramida (PEA) y policaprolactona (PCL) con buena afinidad, y con una interesante mejora de propiedades mecánicas y de resistencia al agua, sin efectos negativos sobre su estabilidad tras el procesado. Sus propiedades lo hacen un material interesante en aplicaciones del sector envase-embalaje y para elementos de ciclo de vida cortos como catering, agricultura, deporte, higiene, etc. <sup>[1, 2, 5]</sup>.

La celulosa es considerada el agropolímero más abundante en la naturaleza al ser sintetizada por plantas y bacterias. Mediante un proceso químico de acetilación, se obtiene celulosa termoplástica (acetato de celulosa, CA) con largas cadenas macromoleculares lineales, en las que se repite la misma unidad de  $\beta$ -D-glucosa ( $(C_6H_{10}O_5)_n$ , con un valor mínimo de  $n=200$ ). En la Figura I.4 se observa la estructura del monómero de la celulosa. La celulosa termoplástica se utiliza como materia de partida en la obtención de metil-celulosa (MC), hidroxipropilmetil-celulosa (HPMC), hidroxipropil-celulosa (HPC) y carboximetil-celulosa (CMC). Se pueden conformar en forma de film, inyectarse, extruirse, aunque en el campo de los biocompuestos, la celulosa se utiliza más como fibra que como matriz polimérica <sup>[2]</sup>. Aunque su naturaleza química es derivada de la glucosa, como el almidón termoplástico, la celulosa termoplástica presenta mayor resistencia a la hidrólisis <sup>[5]</sup>.

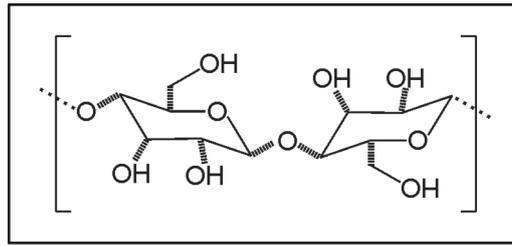


Figura I.4. Estructura química de la celulosa.

### 3.2. Biopolímeros con estructuras proteicas.

De la misma forma que en el caso anterior, esta familia de biopolímeros se caracteriza por la procedencia natural de su materia prima, junto con su carácter biodegradable. Este tipo de polímeros naturales, no destaca por su aplicación como matrices de materiales compuestos; industrialmente se utilizan como polímero natural biodegradable en sectores como medicina, farmacia, alimentación, membranas, etc. De esta familia destacan los polímeros de estructura proteicas procedentes de las plantas como el gluten de trigo, la proteína de soja, la zeína, etc. Pero entre ellas el único que presenta cierto comportamiento viscoelástico es el gluten.

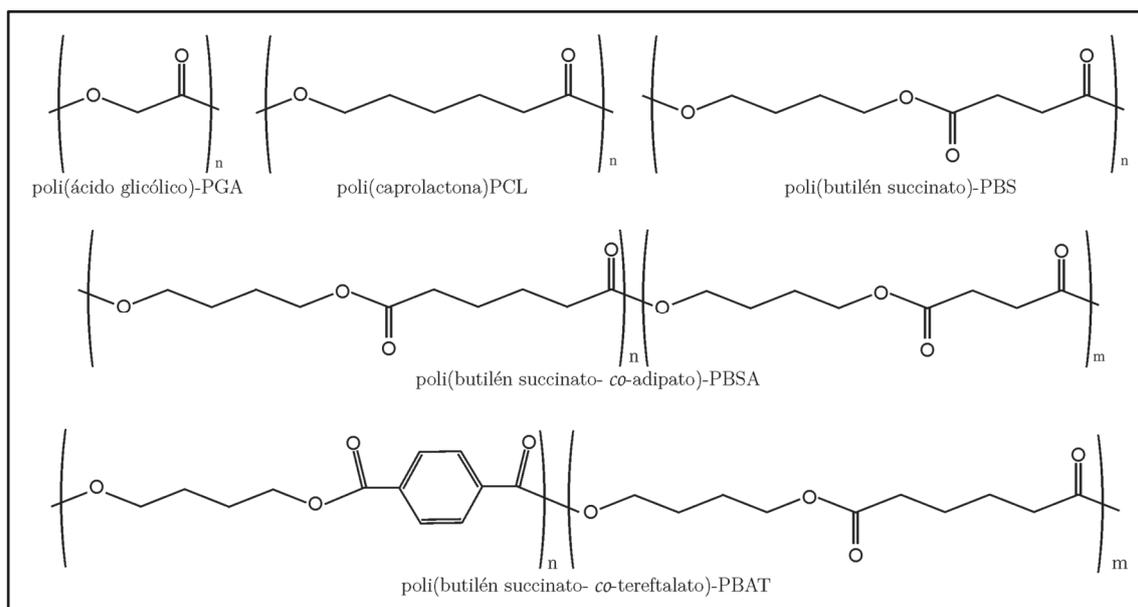
El gluten se obtiene de numerosos cereales, principalmente del trigo, y como subproducto de industrias de alimentación, por lo que su coste es bajo y su accesibilidad es alta. Principalmente está compuesto por dos proteínas: gliadina y glutéina. Las gliadinas son proteínas monoméricas, mientras que las glutéinas son macromoléculas estructuralmente similares a una cadena polimérica. Durante un proceso de calentamiento, se produce un entrecruzamiento en las cadenas poliméricas por reacciones químicas, que dan lugar a una estructura reticulada con alta fragilidad. Para mejorar esta fragilidad, la proteína vegetal de gluten se convierte en polímero termoplástico mediante la adición de un plastificante (agua, glicerol, sorbitol, ácidos grasos, etc.) y su posterior procesado mediante extrusión, moldeado, etc. Hay que tener en cuenta que las aplicaciones del gluten termoplástico son muy limitadas debido a su alta hidrofiliidad, y bajas características mecánicas y térmicas. Para mejorar estas características, se está investigando en la incorporación de fibras lignocelulósicas en la obtención de materiales compuestos

como fibra de coco, yute, lino, maderas, etc. Los films de gluten presentan buenas propiedades barrera frente al oxígeno y dióxido de carbono, y alta permeabilidad al agua <sup>[57-59]</sup>.

Otra proteína natural de procedencia vegetal es la proteína de soja. Principalmente está formada por estructuras proteicas insolubles en agua: globulinas, concretamente 7S o conglucina, que representa el 30%, y 11S o glicina que representa el 70% de la proteína de soja. De la misma forma que en el caso anterior, las estructuras proteicas pueden entrecruzarse al calentarlas dando lugar a una estructura interna de red tridimensional con alta fragilidad. Estas proteínas de soja pueden convertirse en material termoplástico al mezclarlas con un plastificante, y procesarlas de la misma forma que los polímeros termoplásticos tradicionales. Algunas de sus aplicaciones industriales son la fabricación de cucharas, juguetes, envases de alimentos, etc. Presentan bajas propiedades mecánicas y alta absorción de humedad <sup>[60, 61]</sup>.

### **3.3. Biopolímeros con estructuras de poliésteres.**

Esta familia de biopolímeros se caracteriza por su capacidad de biodegradabilidad, pero su procedencia es petroquímica, es decir, la materia prima es de origen no renovable y mediante procesos químicos tradicionales, se consiguen estructuras químicas fácilmente biodegradables por la facilidad de hidrólisis que presentan las mismas. En concreto, cabe destacar las estructuras de los poliésteres ya que el grupo éster es fácilmente hidrolizable y, en consecuencia, contribuye en gran medida a la biodegradabilidad y/o compostabilidad <sup>[50-53, 62, 63]</sup>.



**Figura I.5.** Polímeros biodegradables con estructuras químicas de poliésteres y copolímeros.

Entre estos poliésteres, destaca el uso creciente de la policaprolactona (PCL), ácido poliglicólico (PGA) y ácido poliláctico (PLA) y sus copolímeros en el sector médico como materiales bioabsorbibles (suturas, placas de fijación, catéteres, etc.) [64-67]. Por otro lado, diversos poliésteres alifáticos como el polibutilén succinato (PBS) [68, 69] o copoliésteres (alifáticos o aromáticos) como el polibutilén succinato-*co*-adipato (PBSA) [68, 70] y el polibutilén adipato-*co*-tereftalato (PBAT) [71, 72] están empezando a utilizarse de forma creciente en el sector envase-embalaje donde la generación de residuos plantea un problema medioambiental de gran magnitud. En la Figura I.5 se muestran las estructuras químicas de algunos de estos poliésteres.

Las denominadas policaprolactonas (PCL), son uno de los poliésteres biodegradables más representativo. Las policaprolactonas se caracterizan por su carácter hidrofóbico y presentar muy baja temperatura de transición vítrea, en torno a  $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$  y baja temperatura de fusión, cercana a  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lo que justifica las nuevas líneas de desarrollo de este tipo de materiales con mejores propiedades térmicas mediante mezclas o modificaciones con otros polímeros como ácido poliláctico (PLA), almidón termoplástico (TPS), polihidroxicanoatos (PHAs), mezclas binarias PLA-TPS, copolímeros de ácido poliláctico-*co*-ácido glicólico (PLA-*co*-GA), polianilina (PAni), etc. [73-76]. Se obtiene por polimerización mediante apertura de anillo de la  $\epsilon$ -caprolactona. Su estructura con grupos éster, es

susceptible de sufrir degradación por hidrólisis. Algunos estudios ponen de manifiesto la facilidad que presenta la PCL para ser degradada enzimáticamente, aunque la presencia de almidón aumenta significativamente su biodegradación [2, 5].

Por otro lado, mediante la utilización de monómeros de poliamidas (PA), se obtienen químicamente las poliésteramidas (PEAs), caracterizadas por su alta polaridad, que las hace compatibles químicamente con otras estructuras polares (por ejemplo, derivados del almidón), pero que repercute en su alta permeabilidad al agua. Principalmente se obtienen por policondensación de monómeros de poliamida (PA 6 o PA 66) con ácido adípico. Su  $T_g$  es baja, con valores alrededor de  $-29\text{ }^\circ\text{C}$ , y temperaturas de fusión de  $112\text{ }^\circ\text{C}$  con cristalinidades de 33%.

Similares características térmicas presentan los poliésteres alifáticos. Los más importantes de estos son el polibutilén succinato (PBS), y polibutilén succinato-*co*-adipato (PBSA). Son obtenidos por combinación química de dioles como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, o 1,4-butanodiol, con ácidos dicarboxílicos: adípico, sebácico o succínico, cuyos contenidos influirán sobre las propiedades del copoliéster obtenido, así como sus propiedades de biodegradabilidad. Por ejemplo, el polibutilén succinato (PBS) se obtiene mediante policondensación del 1,4-butanodiol y ácido succínico; el polibutilén succinato-*co*-adipato (PBSA), se obtienen con la adición de ácido adípico en el proceso de polimerización del PBS junto al ácido succínico. Debido a estas estructuras, las características de este tipo de poliésteres dependen mucho de las combinaciones de dioles y diácidos. Averous y col. establecen que la adición de ácido adípico incrementa la biodegradabilidad de estos poliésteres [5].

Por otro lado, los poliésteres aromáticos se basan en la estructura química de los ácidos tereftálicos, con propiedades similares al PBS. Su  $T_g$  es baja, con valores alrededor de  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , y temperaturas de fusión en torno a  $110\text{-}115\text{ }^\circ\text{C}$  con cristalinidades entre 20-35%. Los altos contenidos en ácido tereftálico mejoran las temperaturas de fusión hasta  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , pero disminuyen el grado de degradación del polímero.

No obstante, todos estos polímeros presentan un origen petroquímico y contribuyen de forma negativa a incrementar la huella de carbono. Además de todos

estos materiales, desde un punto de vista medioambiental, se están realizando importantes esfuerzos en el desarrollo de nuevos polímeros con aplicaciones industriales procedentes de recursos renovables y biodegradables.

### 3.4. Polímeros bacterianos.

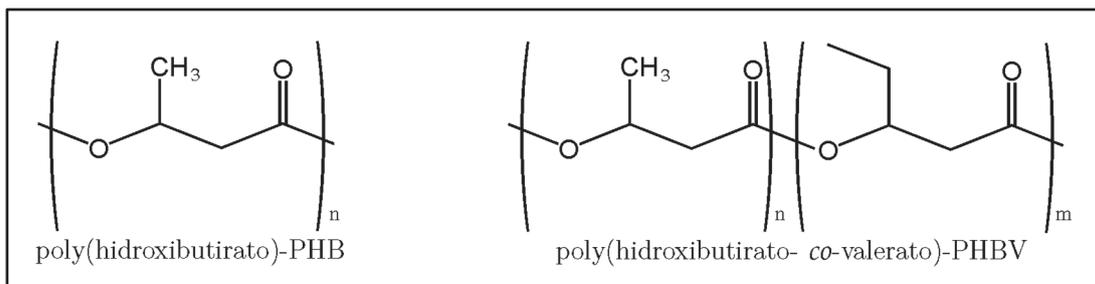
Otro grupo con amplias posibilidades en diversos sectores industriales engloba a los plásticos que se obtienen mediante fermentación bacteriana. Este grupo de polímeros están llamados a ser los substitutos de los plásticos de uso común; no obstante, deben superarse diversos retos ligados a su elevada cristalinidad y envejecimiento físico, así como la rentabilidad de los procesos industriales de obtención. Se denominan genéricamente como polihidroxicanoatos (PHAs) <sup>[77-81]</sup> entre los que destacan comercialmente el polihidroxi butirato (PHB) <sup>[82-85]</sup> y el polihidroxi butirato-*co*-valerato (PHBV) <sup>[86, 87]</sup>.

Esta familia de biopolímeros se obtiene mediante síntesis bacteriana a partir de materia prima de procedencia natural, principalmente, fermentación de azúcares o lípidos. Algunas de las materias primas más utilizadas son el aceite de palma, patata, tabaco, lino, arroz, caña de azúcar, grama, etc. Estructuralmente están formados por un homopolímero de hidroxibutirato (PHB), que es un producto de almacenamiento intracelular de algunas bacterias, y diferentes copoliésteres, polihidroxibutirato-*co*-hidroxialcanoatos como polihidroxibutirato-*co*-hidroxivalerato (PHBV), polihidroxibutirato-*co*-hidroxioctonato (PHBO), polihidroxibutirato-*co*-hidroxihexanoato (PHBH) y polihidroxibutirato-*co*-hidroxioctadecanoato (PHBOd).

El PHB es un polímero natural, producido por bacterias y algas como producto de almacenamiento energético intracelular, que se extrae mediante un solvente adecuado. Presenta una estructura química de poliéster altamente cristalino, 80%, con temperaturas de fusión entre 173-180 °C, muy cercanas a su temperatura de degradación, y bajas temperaturas de transición vítrea alrededor de 5 °C, por lo que presenta un estrecho rango de temperaturas para su procesado.

Presenta valores de módulo elástico alrededor de 2-13 GPa y tensiones de rotura en el rango de 15-50 MPa. Además, se caracteriza por un comportamiento frágil, por lo que se puede plastificar para mejorar su procesabilidad [88, 89].

Con el fin de mejorar las propiedades del PHB, se le adicionan unidades de hidroxivalerato a los segmentos de su cadena polimérica, dando lugar al copolímero de polihidroxibutirato-*co*-valerato (PHBV). Unidades de HB y HV cristalizan juntas en una única unidad o cristalita a pesar de sus diferentes tamaños. El PHBV es un poliéster menos cristalino, 50%, con temperaturas de fusión alrededor de 153 °C y bajas temperaturas de transición vítrea, similares al PHB, y que de la misma manera que en el caso anterior, se puede plastificar para mejorar su procesabilidad. Contenidos altos en HV en el PHBV disminuyen su fragilidad, mientras que contenidos bajos reducen su flexibilidad, resistencia al impacto y alargamiento [2, 3, 22]. En la Figura I.6, se observan las estructuras de este tipo de biopolímeros. Su carácter termoplástico permite su procesamiento mediante inyección, extrusión, soplado, film o fibra. La cinética de degradación enzimática de este tipo de biopolímeros depende del grado de cristalinidad, de la estructura y de su procesamiento o historia térmica, pero presentan muy buena biodegradabilidad, biocompatibilidad y no son tóxicos [5, 90].



**Figura I.6.** Estructura química de polímeros lineales de origen bacteriano.

En la actualidad se están investigando distintas formulaciones de materiales compuestos utilizando los PHAs como matrices junto con fibras lignocelulósicas. Recientes estudios utilizan fibras naturales de bambú, yute, lino, kenaf, coco, carnauba, café, fibras de celulosa, etc., que mejoran la respuesta mecánica de biocompuestos con PHB como matriz, así como su estabilidad térmica [88, 89, 91].

Comparando los distintos biopolímeros con estructuras de poliéster, el ácido poliláctico o PLA, es el que mayores ventajas presenta debido a su precio competitivo y buenas propiedades. Hay que tener en cuenta que el ácido láctico se puede obtener a partir de materia prima de origen petroquímico y un proceso de síntesis química tradicional, o a partir de materia prima de origen natural, síntesis bacteriana y polimerización sintética clásica, por ejemplo, por fermentación de carbohidratos mediante *lactobacillus*. Desde el punto de vista de eficiencia medioambiental, el PLA de origen renovable es el que mayor interés adquiere. De hecho, a nivel de comercialización el volumen de producción es bastante elevado y con un interesante equilibrio prestaciones/precio que lo convierte en un candidato óptimo para sustituir a polímeros de uso tradicional como PE, PP, PET, etc.

Este biopolímero termoplástico se caracteriza por su transparencia y buena resistencia a la humedad y a los aceites. Es un polímero semicristalino con un amplio abanico de propiedades mecánicas, biocompatible y biodegradable. Se trata de un biopolímero óptimo para aplicaciones en el sector del envasado de alimentos, bolsas de plástico, agricultura, farmacia, catering desechable, membranas, pañales, etc. El ácido poliláctico se puede procesar mediante los mismos procedimientos que la mayoría de los termoplásticos. El PLA también se utiliza actualmente en una serie de aplicaciones biomédicas, tales como suturas, *stents*, medios de diálisis y dispositivos de administración de fármacos [11, 16, 24, 25, 90, 92-96].

La principal desventaja que presenta el PLA es su intrínseco comportamiento frágil que le otorga muy poca resistencia al impacto, poca capacidad de alargamiento y cierta dificultad de procesado por su limitado rango de temperaturas para el mismo [2, 5, 20, 97, 98]. Con la finalidad de minimizar estas limitaciones, existe un gran interés en la formulación de PLA plastificado y/o reforzado con fibras naturales, “*Wood Plastic Composites*”.

Debido al marcado potencial y actual desarrollo que presenta el PLA como biopolímero termoplástico, se ha elegido como material matriz en el presente estudio, por lo que se desarrolla con mayor detalle en el apartado siguiente.

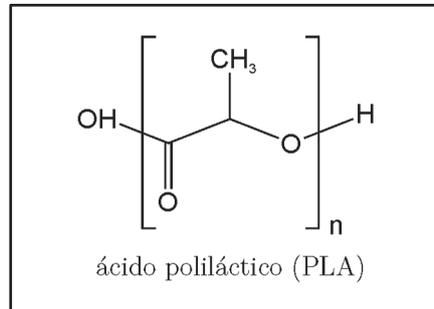
## 4. Ácido poliláctico.

Uno de los biopolímeros de mayor aplicación industrial en productos de consumo es el PLA. En 2016 el consumo mundial de PLA estuvo alrededor de 212.000 toneladas <sup>[49]</sup>. El ácido láctico, es un monómero natural producido por vías fermentativas, a partir de elementos ricos en azúcares, celulosa y almidón, como la patata, maíz, trigo, caña de azúcar, etc. <sup>[13, 99, 100]</sup>. La empresa Cargill-Dow LLC, concretamente su filial NatureWorks (USA), ha desarrollado un proceso industrial para la obtención de distintos grados de PLA a partir de maíz y en la actualidad constituye la mayor producción de poliéster biodegradable. Otros productores, en menores proporciones, son Mitsui Chemicals, Shimadzu y Dainippon Ink Chem (Japón), Chronopol (USA), Rodenburg Biopolymers (Holanda) y Galactic (Bélgica).

NatureWorks fabrica dos tipos principales de PLA: resinas de ácido poliláctico (NatureWorks PLA®) para el sector envase/embalaje y transformación de polímeros, e Ingeo™ para la fabricación de fibras y tejidos. Su principal factoría está en USA, con una capacidad de producción anual de 300 millones de toneladas. A partir de 2007, esta empresa se une con Teijin Ltd. y empieza a comercializar un tipo de PLA específico para aplicaciones biomédicas reabsorbibles (PURASORB®) como suturas quirúrgicas, implantes ortopédicos, liberación controlada de fármacos, cirugía estética, etc. En Europa, destacan como productores de PLA, Rodenburg Biopolymers (Holanda) con SOLANYL con una capacidad de producción anual de 40.000 toneladas de PLA procedente de la patata; y Galactic (Bélgica), con sus productos en forma de film, fibras, etc. <sup>[4]</sup> así como ERCROS en España con una amplia gama de resinas de PLA para inyección, extrusión soplado, etc.

El monómero del ácido poliláctico es un ácido hidrocarboxílico, concretamente el ácido láctico  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ , cuya estructura molecular se observa en la Figura I.7. Este ácido láctico se puede obtener por síntesis química mediante la hidrólisis de lactonitrilo con ácidos, dando lugar a una mezcla racémica de los dos isómeros del ácido láctico D- y L- (50%D-, 50%L-). La obtención por vía fermentativa del ácido láctico permite obtener estructuras puras de enantiómero D-

o L-, junto con las ventajas de proceso como bajo coste de la materia prima y bajo consumo de energía.



**Figura I.7.** Estructura química del ácido poliláctico.

La producción de este biopolímero empieza con el almidón que se extrae del maíz, luego los microorganismos lo transforman en una molécula más pequeña de ácido láctico (monómero). Este ácido láctico es la materia prima que se polimeriza formando cadenas. La estructura de cadenas moleculares es similar a los termoplásticos de origen petroquímico. Mediante un proceso de polimerización por condensación de ácido láctico, se obtiene un polímero de bajo peso molecular o prepolímero, y mediante una polimerización por apertura de anillo se obtiene PLA de alto peso molecular. En la Figura I.8 se observa un esquema del proceso de obtención del PLA.

Según Vink y col. principalmente existen dos formas para la obtención del ácido poliláctico: polimerización directa por condensación del ácido láctico y/o por polimerización mediante apertura de anillo a través de láctidos intermedios. El primer método requiere la eliminación del agua que se produce por condensación, el uso de disolventes, temperatura y alto vacío, por lo que el proceso se encarece. El polímero producido con este procedimiento presenta bajo o medio peso molecular.

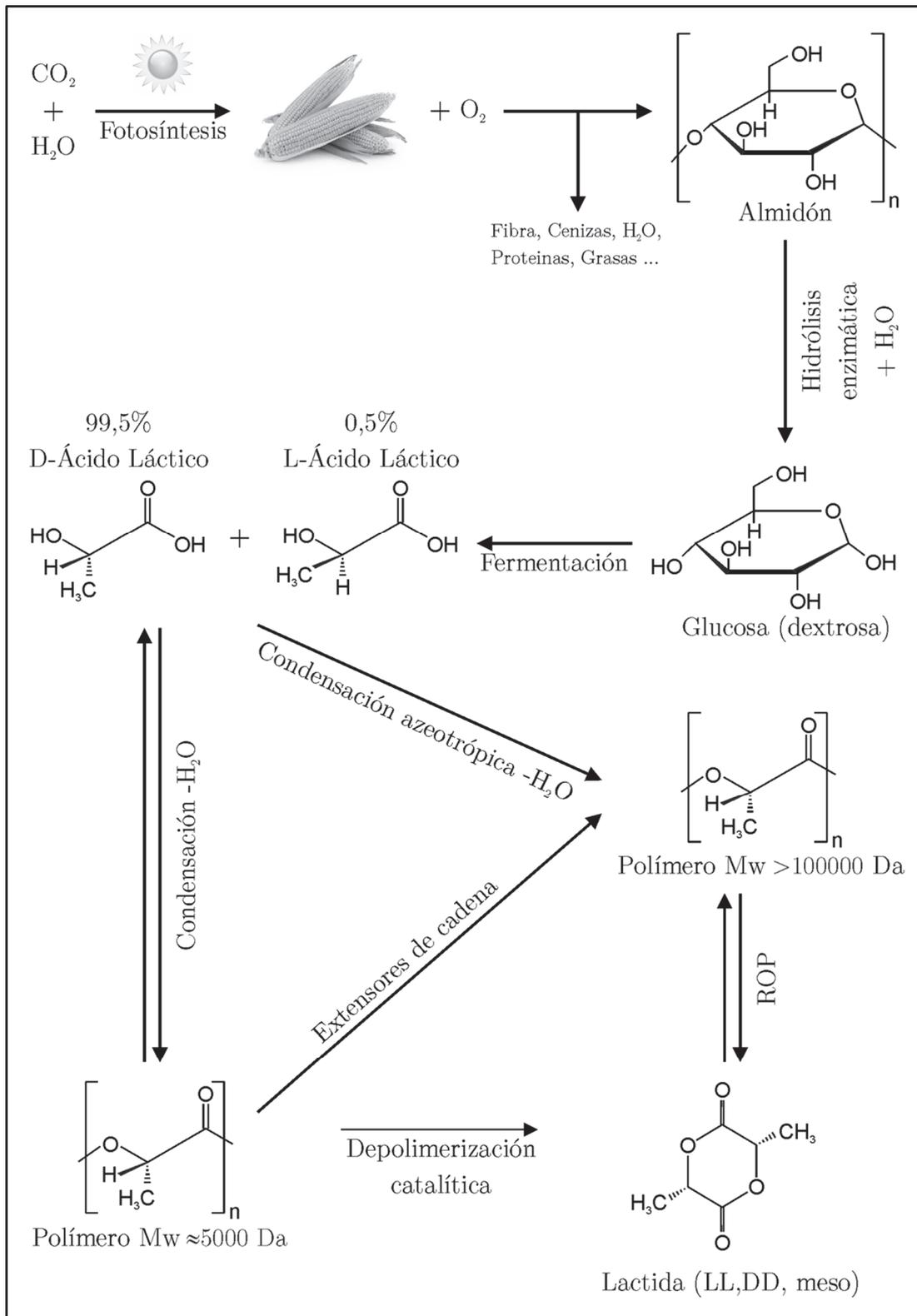


Figura I.8. Etapas implicadas en la producción de ácido poliláctico, PLA.

El segundo método de polimerización mediante apertura de anillo, también denominado ROP (*Ring Opening Polymerization*) es el proceso que más se está utilizando en grandes producciones de PLA. En una primera etapa de proceso se elimina el agua en condiciones suaves y se obtiene un primer prepolímero de bajo peso molecular. En una segunda etapa este prepolímero se transforma en una estructura cíclica de dímero intermedio mediante una reacción catalizada de despolimerización. Mediante un proceso de purificación, este láctido cíclico se somete al proceso ROP dando lugar a un polímero de alto peso molecular o PLA. Las principales ventajas de este método de obtención es que no utiliza disolventes, ni condiciones de temperatura o energía extremas, no genera contaminantes, y, controlando la calidad de la láctida, se consiguen PLAs con distintos pesos moleculares [101, 102].

La principal materia prima para la obtención del PLA de origen natural son productos ricos en azúcares, por ejemplo, glucosa, sacarosa, lactosa, etc., o productos que contengan azúcar como las melazas, caña de azúcar, almidón de patata, tapioca, trigo, cebada, etc. Algunos microorganismos que producen el isómero L- son *lactobacillus amylophilus*, *lactobacillus bavaricus*, *lactobacillus casei*, *lactobacillus maltaromicus* y *lactobacillus salivarius*. Cepas de microorganismos de *lactobacillus delbrueckii*, *lactobacillus jensenii* o *lactobacillus acidophilus* permiten obtener isómero D- o mezclas de ambos [4].



**Figura I.9.** Estereoisómeros de la molécula de ácido láctico.

El monómero del ácido poliláctico se caracteriza por presentar distintas formas ópticas o enantiómeros o estereoisómeros, aunque es un monómero sencillo. En la Figura I.9 se observan los dos estereoisómeros de la molécula de PLA. La estructura interna del PLA puede presentar tres formas estereoquímicas: poli L-láctico (PLLA), poli D-láctico (PDLA) y poli L,D-láctico (PLDLA).

Las propiedades del PLA dependen de la relación existente en su estructura de los distintas mesoformas D- y L-. Por ejemplo, un PLA 100% enantiómero-L presenta una alta cristalinidad, mientras que un copolímero de ácido L-poliláctico y ácido L,D-poliláctico es bastante amorfo [2, 5]. Otros factores que afectan a sus propiedades son las temperaturas de procesado, enfriamiento y peso molecular [4]. Hay que tener en cuenta que los valores de cristalinidad en los polímeros semicristalinos se calculan como el porcentaje de cristalinidad respecto a la cristalinidad “teórica” del 100%, a partir de los valores de entalpía de fusión. Un PLA 100% cristalino presenta una entalpía de  $-93 \text{ J g}^{-1}$  [25, 90, 93, 103, 104].

En general, el ácido poliláctico (PLA) con una cristalinidad de alrededor del 37%, presenta una temperatura de transición vítrea entre 60-65 °C, y una temperatura de fusión entre 173- 178 °C. Hay que tener en cuenta que la posibilidad de cristalización depende de la tacticidad de la cadena de PLA, y que esta cristalización es la responsable del comportamiento frágil de este polímero. Se trata de un polímero termoplástico transparente, incoloro, de buena resistencia mecánica, con valores de módulo de elasticidad entre 2,7 y 16 GPa, resistencia a tracción alrededor de 53 MPa, módulo de flexión entre 350-450 MPa, pero muy poca capacidad de alargamiento a la rotura, menor de 6%, por lo que se trata de un comportamiento frágil. Esto hace que presente muy poca resistencia al impacto. Desde el punto de vista de caracterización térmica, el PLA presenta temperaturas de flexión térmica (HDT) cercanas a 45 °C y temperaturas de reblandecimiento Vicat (VST) cercanas a 56 °C. Su índice de fluidez está entre 4,3-2,4 g (10 min)<sup>-1</sup>, con densidades alrededor de 1,25 g cm<sup>-3</sup>. Todo ello hace que, comparativamente, sea un termoplástico con propiedades similares al poliestireno (PS). La estructura de cadenas moleculares es similar a los termoplásticos de origen petroquímico, por lo que el ácido poliláctico se puede procesar, como la mayoría de los termoplásticos, incluso en forma de films o fibras. Mediante mezcla física de PLLA y PDLA se consiguen aumentos de la temperatura de fusión entre 40 y 50 °C [4, 105, 106].

Todas estas características hacen que se haya centrado el interés en la utilización del PLA como material matriz en la obtención de materiales compuestos con altas connotaciones medioambientales o ecológicamente eficientes, por ejemplo, en la formulación y diseño de WPCs. Hay que tener en cuenta que el bajo impacto

medioambiental que presentan los WPCs con biopolímero de PLA como matriz, se debe a la fácil biodegradación del PLA bajo condiciones de compostaje. Cabe recordar que la biodegradación es un proceso por el cual sustancias orgánicas se degradan por organismos vivos, convirtiéndolas en sustancias minerales. El PLA, como polímero biodegradable, puede degradarse en condiciones aeróbicas y anaeróbicas mediante compostaje en suelo. Durante la degradación aeróbica se transforma en dióxido de carbono y agua, y durante la degradación anaeróbica se transforma en metano y agua. Concretamente, la mineralización durante la degradación microbiana del PLA la realizan preferentemente los microorganismos *Fusarium moniliforme*, *Penicillium roquefort*, *Amycolatopsis*, *Bacillus brevis* o *Rhizopus delemere* [23, 94, 107-109]. Según Karamanlioglu y col. el mecanismo de degradación del PLA presenta dos etapas: primero una reacción de hidrólisis química en presencia de agua, seguida de un proceso de degradación microbiana. Los oligómeros de PLA son mineralizados por microorganismos vivos generando dióxido de carbono (condiciones aeróbicas) y/o metano (condiciones anaeróbicas). Ray y col. establecen que el proceso de biodegradación es un fenómeno complejo que se inicia con la absorción de agua, y rotura de los enlaces éster formando oligómeros. Posteriormente hay una solubilización de estos oligómeros que son metabolizados por microorganismos. Las cadenas de PLA de bajo peso molecular presentan mayores tasas de degradación enzimática porque hay mayor concentración de grupos terminales de las cadenas poliméricas más cortas [38, 94, 110-115].

Por otro lado, hay que tener en cuenta que la estructura química del PLA es susceptible de sufrir degradación por hidrólisis en contacto con agua. Esta reacción química de hidrólisis se produce por la rotura de los enlaces éster (-C-O-) por las moléculas de agua. Los productos de esta hidrólisis son fragmentos de la cadena de ácido láctico, oligómeros y otros productos solubles en agua. Luo y col. establecen que esta degradación por hidrólisis se produce en las zonas amorfas del PLA, ya que las zonas cristalinas son más resistentes a la hidrólisis [38, 47, 114, 116, 117]. Los estudios de Tham y col. establecen que la hidrólisis provoca una disminución del peso molecular de las cadenas de PLA. Estas cadenas más cortas presentan mayor movilidad favoreciendo la cristalización, por lo que el grado de cristalinidad es mayor después del envejecimiento por inmersión en agua. Durante la hidrólisis,

los oligómeros del PLA favorecen la cristalización de las regiones amorfas, que es donde se produce la rotura de las cadenas por hidrólisis <sup>[116, 118, 119]</sup>.

Aunque comercialmente se está utilizando con éxito el PLA en productos y sectores específicos como envasado de alimentos (bandejas y tapas transparentes de corta vida en servicio, envasado de productos lácteos, botellas para leche y aceites, etc.), artículos desechables (tazas para bebidas frías, cubiertos y platos, envoltorios de caramelos y flores, etc.), agricultura y geotextiles, productos de higiene personal, textil-hogar (toallas, paños, manteles, cortinas, tapicería, alfombras, almohadas, edredones, etc.), biomedicina (hilos de sutura, material de fijación ósea, microcápsulas y encapsulación de fármacos, ingeniería de tejidos, prótesis, etc.) <sup>[4, 102]</sup>, la principal desventaja que presenta el PLA frente a otros termoplásticos convencionales es su comportamiento frágil, que limita su comercialización a gran escala. El interés mostrado por los distintos sectores demandantes de este biopolímero, ha potenciado el estudio de la posibilidad de incorporar plastificantes a la formulación del ácido poliláctico para eliminar o disminuir su intrínseca fragilidad.

## 4.1. Plastificación del PLA.

La incorporación de plastificantes al PLA con la finalidad de disminuir su fragilidad, permite obtener un material más flexible, tenaz, menos rígido, y además facilita los procesos de conformado, por ejemplo, para la obtención de films, fibras, etc. Los efectos de plastificación sobre el ácido poliláctico incrementan de forma notable su ductilidad. Esto se debe a la acción combinada de diferentes fenómenos. En primer lugar, el plastificante ejerce un efecto de lubricación interno, el cual desempeña un papel importante en el incremento de la movilidad de las cadenas poliméricas. Por otro lado, la teoría de gel sugiere que el plastificante, al posicionarse entre las diferentes cadenas poliméricas de PLA, disminuye de forma importante las fuerzas de atracción entre las cadenas poliméricas (puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, fuerzas iónicas, etc.) <sup>[120, 121]</sup>. Este efecto, también es el responsable de mejorar la movilidad de las cadenas poliméricas.

Finalmente, el plastificante incorporado, promueve un incremento del volumen libre. Como consecuencia de este incremento, las interacciones entre las cadenas se debilitan, contribuyendo, junto con el resto de los mecanismos a posibilitar mayor extensión en los fenómenos de movilidad molecular <sup>[122, 123]</sup>.

Estos mecanismos de plastificación se producen de forma simultánea y contribuyen a una notable mejora de la ductilidad del PLA. La eficacia de un agente plastificante sobre el comportamiento del PLA se puede evaluar a través de la reducción de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y de la temperatura de cristalización en frío ( $T_{cf}$ ). Ambas transiciones térmicas están íntimamente ligadas con la movilidad de las cadenas. En relación a la transición vítrea, el plastificante actúa como un lubricante interno que favorece la movilidad y, en consecuencia, la  $T_g$  se reduce en mayor extensión con el empleo de plastificantes de elevada compatibilidad <sup>[122, 123]</sup>. En cuanto al proceso de cristalización en frío, que se inicia en torno a 100-110 °C, el efecto de plastificación queda evidente con la disminución tanto del inicio del proceso como del pico de máxima velocidad de cristalización <sup>[105, 106]</sup>.

En general, los plastificantes utilizados industrialmente en los materiales poliméricos termoplásticos, son moléculas de naturaleza orgánica de pequeño peso molecular y de baja volatilidad, que disminuyen el valor del módulo elástico y aumentan la resistencia al impacto. No obstante, hay que tener en cuenta que la selección del plastificante idóneo para su incorporación en el PLA es determinante, ya que este no debe disminuir el carácter biodegradable o biocompostable del PLA plastificado. A este respecto, el propio monómero de ácido láctico es el mejor plastificante para el PLA, pero presenta una alta migración hacia la superficie y alta volatilidad durante el procesado <sup>[121]</sup>. Según los estudios de Liu y col. la eficacia de un plastificante se determina por su efecto sobre la disminución de la  $T_g$  y el aumento de las propiedades de tracción, y depende de su miscibilidad con el polímero disolvente. Esta capacidad de miscibilidad está directamente relacionada con los parámetros de solubilidad,  $\delta$  (parámetro calculado mediante la variación de la energía libre de Gibbs en una mezcla) entre el elemento plastificante y el polímero, y este se utiliza para seleccionar el plastificante adecuado. Valores de parámetros  $\delta$  similares entre el plastificante y el polímero sugieren mayor

miscibilidad. Además, la miscibilidad de un plastificante con un polímero, con la misma naturaleza química, es menor para altos pesos moleculares del plastificante y mayor para bajo peso molecular del mismo porque presentan alta entropía de mezclado <sup>[105, 121, 124]</sup>. Esto significa que es determinante conocer la solubilidad entre el plastificante y el PLA, ya que determinará su miscibilidad.

Numerosos estudios se han dedicado a analizar distintos monómeros y oligómeros como posibles plastificantes del PLA, como monoésteres de glucosa con ésteres de ácidos grasos, oligómeros de ácido láctico, ésteres de glicerol, citratos, citrato oligoésteres, ésteres dicarboxílicos, y algunos de mayor peso molecular como polietilén glicol (PEG), polipropilén glicol (PPG), etc. <sup>[98, 121, 125]</sup>.

Todos los plastificantes propuestos disminuyen la  $T_g$  del PLA, favorecen la cristalización fría y el PLA es más blando. Yu y col. concluyen que el polietilén glicol (PEG) es un plastificante efectivo para el PLA, presenta poca migración y aumenta la resistencia al impacto del biopolímero. Se trata de un plastificante de bajo peso molecular por lo que su miscibilidad es elevada, provocando disminución de la  $T_g$  y  $T_{cf}$ , debido al aumento de la movilidad de las cadenas de PLA por la reducción de las fuerzas intermoleculares, que a su vez favorece la deformación plástica del PLA y su flexibilidad <sup>[122, 126]</sup>.

El oligómero de ácido láctico (OLA) es un plastificante eficiente del PLA al disminuir su  $T_g$  cerca de 40 °C (de 58 a 12 °C) y aumenta sus propiedades dúctiles con alargamientos de rotura cercanos al 200% <sup>[5, 99, 127]</sup>. El triacetato de glicerina en cantidades optimizadas de 8% en peso, es eficaz en eliminar la fragilidad del PLA, aumentando su alargamiento a la rotura, pero disminuye su resistencia a tracción. Otros trabajos estudian los efectos de plastificantes monoméricos en el PLA, tipo oligómeros y plastificantes de polímeros, como adipatos comerciales (DOA), derivados de ácido láctico, polipropilén glicol (PPG), etc. <sup>[105, 120, 122, 128-130]</sup>.

El tri(butanodiol-monobutirato) citrato ha sido analizado con éxito por Tong Wang y col. ya que, al ser una molécula de peso molecular medio, presenta menor migración, manteniendo la miscibilidad con el PLA por las interacciones polares entre ambos y por sus similares valores de parámetro de solubilidad  $\delta$ . Con

cantidades de plastificante alrededor del 20% en peso se consiguen resultados óptimos con disminuciones de las principales transiciones térmicas,  $T_g$ ,  $T_{cf}$  y  $T_m$ , adquiriendo buena flexibilidad, buenas características mecánicas y manteniendo la transparencia, sin separación de fases <sup>[106]</sup>.

En general, los desarrollos de las investigaciones sobre la adición de plastificantes al PLA ponen de manifiesto la efectividad de estos sobre el aumento de la flexibilidad y ductilidad del mismo, perdiendo propiedades resistentes como módulo elástico. No obstante, hay que tener en cuenta, que se requieren porcentajes elevados de plastificantes, por encima del 10-20% en peso, para una reducción notable de la fragilidad del PLA y disminución de  $T_g$ . Cuanto más plastificante se incorpore al PLA, mayor es la movilidad de las cadenas poliméricas del mismo, y más rápido es el proceso de cristalización en frío. Esta elevada cantidad de plastificante puede llegar a producir separación de fases debido a la saturación de plastificante en la fase amorfa del PLA, por lo que se tiene que determinar la cantidad óptima de plastificante o miscible en el PLA, para que no se produzca sobresaturación y se mantenga una estructura homogénea. Con un exceso de plastificante, se produce una separación de fases donde el plastificante adquiere formas esféricas pequeñas dispersas en la matriz de PLA plastificado, que afecta negativamente a las propiedades mecánicas del material <sup>[98, 105, 120, 121, 124]</sup>.

## **4.2. Plastificantes naturales del PLA, aceites vegetales.**

Algunos aceites vegetales con tratamientos de epoxidación han demostrado su utilidad como plastificantes de polímeros como el PVC <sup>[131, 132]</sup>, y se están utilizando a nivel industrial como sustitutivos de plastificantes tradicionales como los ftalatos de alta toxicidad, como estabilizantes y aditivos para muchos polímeros <sup>[120]</sup>. Los aceites vegetales proceden de plantas y químicamente están compuestos por diferentes triglicéridos; por ejemplo, ésteres de glicerol y ácidos grasos. Este tipo de aceites son una alternativa atractiva para muchas aplicaciones industriales

por su carácter renovable, biodegradable, ecoeficientes, alta disponibilidad y pueden ser producidos en grandes cantidades con precios muy competitivos [120, 125].

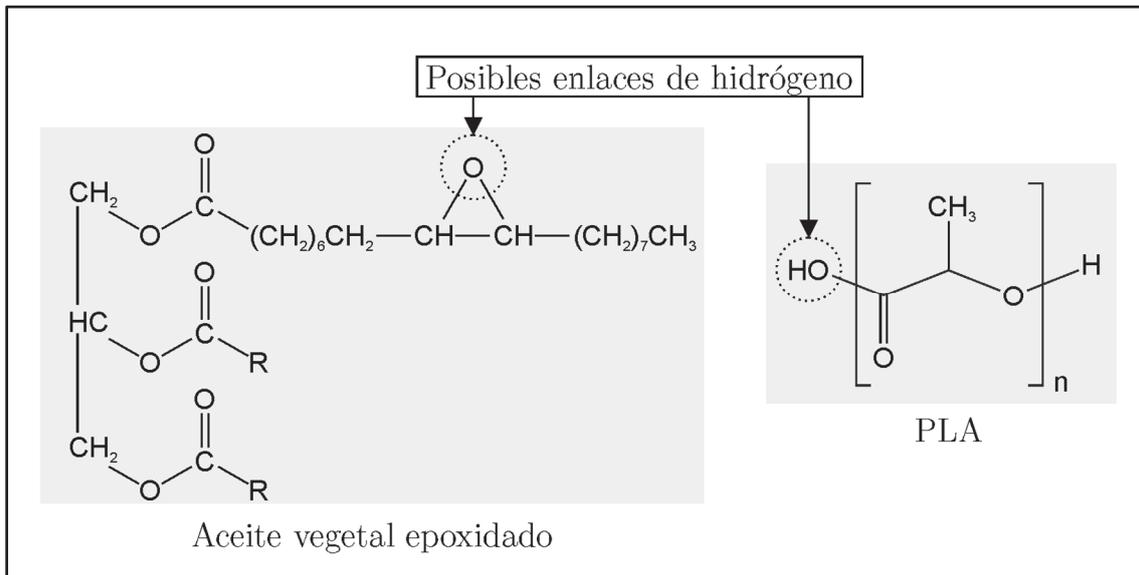
Esto ha propiciado que algunos investigadores hayan analizado el efecto de este tipo de aceites naturales epoxidados en el PLA. El aceite de soja epoxidado (ESO), en cantidades de 20 phr aumenta el valor de alargamiento a la rotura del PLA hasta 38%, disminuyendo su límite elástico desde 60 MPa para el PLA sin plastificante hasta 26 MPa con ESO. La eficiencia como plastificante no es muy alta, pero disminuye algo el exceso de fragilidad y es un plastificante ecoeficiente [29, 105].

Prempeh y col. plastifican el PLA con aceite de girasol epoxidado (ESFO). El PLA adquiere una capacidad de alargamiento a la rotura 4 veces superior con la adición de este plastificante natural [122, 133, 134].

El aceite de palma epoxidado (EPO) en bajas concentraciones (1% en peso) también es eficiente como plastificante del PLA aumentando su estabilidad térmica y sus propiedades mecánicas. Concretamente las moléculas de EPO se sitúan dispersas entre las cadenas de PLA provocando una fuerte interacción y reduciendo la concentración de tensiones junto con un aumento de las propiedades mecánicas y el alargamiento a la rotura [98, 122, 124, 133]. Las mezclas de varios de estos aceites epoxidados como EPO y ESO, también son efectivas en la plastificación del PLA.

El buen efecto plastificante de los aceites vegetales epoxidados sobre el PLA se debe principalmente a la interacción química entre el polímero y el plastificante. Existe una buena miscibilidad entre el PLA y los aceites epoxidados principalmente por la interacción entre los grupos hidroxilo terminales de la cadena del PLA y el grupo epoxi del aceite mediante puentes de hidrógeno (o incluso por la formación de grupos éter). Un posible esquema de esta interacción química se observa en la Figura I.10. Un buen plastificante epoxidado debe tener alta polaridad, o lo que es lo mismo, numerosos grupos epoxi (OOC, contenido de oxígeno oxiránico), para interactuar mejor con el polímero. Al presentar mayor número de puntos de formación de interacciones, habrá mejor compatibilidad aumentando las características mecánicas del polímero plastificado. Un plastificante con bajo valor

de OOC, presentará poca interacción y menor compatibilidad plastificante/polímero, con bajas propiedades mecánicas comparándolo con otro con mayor OOC [98, 122, 124, 125].



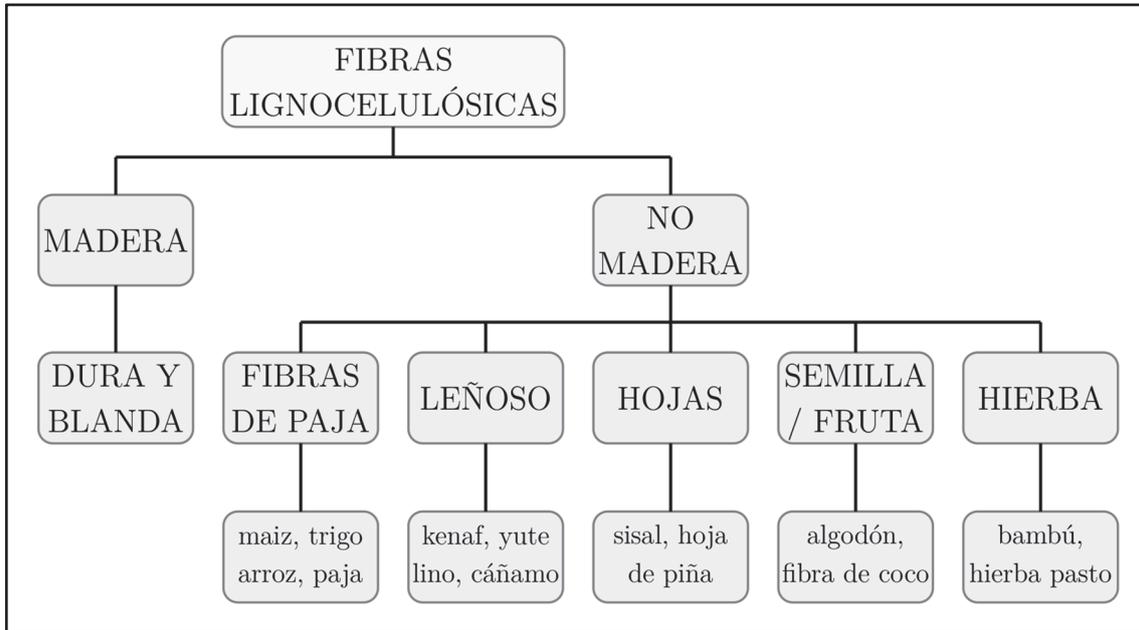
**Figura I.10.** Posibles enlaces de hidrógeno entre las moléculas de los aceites vegetales epoxidados y las moléculas de PLA.

## 5. Fibras naturales.

Las denominadas fibras naturales o biofibras de forma genérica, se clasifican en dos grandes familias: fibras que proceden de la madera y las que no. En la Figura I.11 se representan de forma esquemática los tipos de fibras naturales. Todas las fibras naturales están compuestas por lignina, hemicelulosa y celulosa, cuyas cantidades varían de un tipo de fibra a otro y, por lo tanto, también sus propiedades.

Las fibras naturales derivadas de la celulosa son las más ampliamente utilizadas como refuerzos/cargas biodegradables. Este tipo de fibras, intrínsecamente presentan propiedades mecánicas y físicas muy interesantes que las hacen adecuadas para sustituir a las fibras inorgánicas como la fibra de vidrio, que se utilizan de forma tradicional en la fabricación de materiales compuestos de matriz

polimérica; además su procedencia natural las hace accesibles, baratas y ecoeficientes.



**Figura I.11.** Clasificación de los tipos de fibras naturales (cortesía de Mukherjee).

Dependiendo de su función al ser adicionadas a una matriz polimérica, las fibras lignocelulósicas se pueden clasificar en tres familias:

- Partículas o “harinas”, en las que la relación longitud-diámetro se aproxima a la unidad, que aumentan las propiedades frente a esfuerzos de tracción de los materiales compuestos, principalmente el módulo elástico. En esta familia están los serrines de madera, cáscara de arroz molida, mazorca de maíz molida, etc.
- Fibras cortas, con formas característicamente alargadas en las que la relación entre longitud-diámetro se mantiene entre las de las partículas y las de las fibras largas. Principalmente, aumentan el módulo y la resistencia del material compuesto, sobre todo si están tratadas para formar entrecaras que transfieran correctamente los esfuerzos. Generalmente proceden de agorresiduos de diferentes partes de las plantas como tallos, semillas u hojas.

- Fibras largas. Procedentes de la industria textil y con diversas presentaciones como tejidos, fieltros, etc. Aportan una notable mejora en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos y son habituales en compuestos con matrices termoestables.

Los contenidos en elementos estructurales de las fibras: celulosa, hemicelulosa y lignina, son los que mayor influencia presentan sobre sus propiedades resistentes. La compleja estructura interna de las fibras naturales está formada por una matriz amorfa de lignina y hemicelulosa con microfibrillas de celulosa.

La celulosa presenta una estructura formada por moléculas de glucosa unidas formando cadenas largas. La resistencia a tracción de las microfibrillas de celulosa es enorme, con una tensión de rotura estimada de alrededor de 7,5 GPa y un módulo de 140 GPa. La hemicelulosa está formada por cadenas cortas y ramificadas de polisacáridos, que presenta un carácter hidrofílico, que embeben a las microfibrillas de celulosa. La hemicelulosa es la responsable de la biodegradación, absorción de humedad y degradación térmica de las fibras. Por otro lado, la lignina presenta una estructura tridimensional amorfa y es la responsable de la rigidez de la planta. Además, la lignina presenta un comportamiento marcadamente termoplástico, ya que a 90 °C se reblandece y a 170 °C empieza a fluir <sup>[1, 2, 13, 135, 136]</sup>.

El porcentaje de estos elementos estructurales varía de unas fibras a otras, pero generalmente los contenidos son entre 60-80% de celulosa y hemicelulosa, entre 5-20% de lignina y alrededor del 5-10% de humedad. La combinación de los tres elementos estructurales de las fibras naturales les aporta sus principales propiedades: muy buenas propiedades a tracción, buenas propiedades de aislamiento térmico, acústico y eléctrico; biodegradabilidad, estabilidad dimensional y reactividad.

Existe una amplia variedad y volumen de agrorresiduos procedentes de las explotaciones agrícolas o de la industria de alimentación, que principalmente son eliminados utilizándolos como biocombustibles en la obtención de energía térmica, o se degradan biológicamente en el medio natural, pero no se revalorizan como

subproducto. Uno de estos agrorresiduos del sector alimentación es la cáscara de avellana generada tras la extracción del fruto.

Se trata de un residuo industrial de procedencia natural, por lo que su coste es muy bajo y su utilización permite una revalorización del mismo. Este tipo de residuo lignocelulósico en forma de harina, aporta al biocompuesto un aspecto similar a la madera. Esto permite utilizarlo como sustitutivo de madera natural en la fabricación de WPCs, con lo que se protegen los recursos forestales [32, 137-139].

En este trabajo se ha elegido como carga celulósica la cáscara de avellana procedente de la industria de alimentación. Se trata de un residuo industrial, por lo que su coste es muy bajo y su utilización permite una revalorización del mismo.

Actualmente en el mundo, la cosecha anual de avellana es de alrededor de 700.000 toneladas [140]. Hay que tener en cuenta que los contenidos de cáscara son entre el 50 y el 60% del peso de todo el fruto. Por ello el volumen de cáscara de avellana producido como residuo es muy importante. Estos residuos actualmente forman parte de la biomasa empleada como combustibles alternativos para numerosas industrias. Pero, este tipo de residuo lignocelulósico en forma de harina, aporta al WPC un aspecto similar a la madera. Esto permite utilizarlo como sustitutivo de madera natural, con lo que se protegen los recursos forestales. Además, se trata de un agrorresiduo de baja densidad, alrededor de  $0,23 \text{ g cm}^{-3}$ , mientras que otros residuos celulósicos están entre  $0,4-0,75 \text{ g cm}^{-3}$ . Copur y col. determinan que la composición de la cáscara de avellana es de 55,1% entre hemicelulosa y celulosa, 35,1% de lignina y 8,2% de ceniza, por lo que es uno de los residuos lignocelulósicos de mayor contenido en lignina, por eso es muy duro [32, 137-139].

Las principales desventajas en el uso de fibras naturales en materiales compuestos de matriz polimérica, son su baja adhesión interfacial fibra/polímero, su absorción de humedad, temperaturas de procesado limitas alrededor de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  y baja estabilidad dimensional. La formación de una adecuada interfase fibra/polímero es muy importante para las propiedades físicas y mecánicas que presentará el material biocompuesto. La transferencia de tensiones, cuando el

material compuesto está sometido a esfuerzos externos, se realiza precisamente entre la matriz y la fibra, por lo que la interfase entre ambas es fundamental. En el caso de no formarse o formar una unión débil, el biocompuesto es excesivamente frágil y con muy mal comportamiento o respuesta mecánica.

La adición de agentes de acoplamiento o compatibilizantes es determinante a la hora de obtener un óptimo material biocompuesto con fibras naturales. Existe una incompatibilidad intrínseca entre los materiales que los forman. Por una parte, las fibras naturales presentan una naturaleza hidrofílica y altamente polar, debido a la presencia de grupos hidroxilo en la pared celular, muy reactivos con el agua. Por otra parte, la matriz termoplástica es de naturaleza apolar e hidrofóbica. Es muy importante el tratamiento de las fibras antes de procesar el material biocompuesto para conseguir un material homogéneo con buena adhesión fibra/matriz. Este hecho provoca la necesidad de utilizar un agente compatibilizante o agente de acoplamiento que permite la interacción o adhesión en la entrecara fibra/matriz.

Muchos trabajos de investigación se han centrado en la optimización de tratamientos químicos que modifiquen químicamente la fibra para mejorar su adhesión al polímero matriz. Algunos métodos se basan específicamente en la modificación superficial de la fibra, tanto física como químicamente, y otros se basan en la adición de agentes compatibilizantes para mejorar la interacción fibra/matriz. Los más importantes son tratamientos de desengrasado, mercerización, cianoacetilación, tratamientos con peróxidos, con sosa, acrilación, acetilación, plasma, etc. Los compuestos de copolímeros con funcionalidades son muy adecuados para utilizarlos como agentes compatibilizantes, entre los que destacan las funcionalidades con anhídridos maleicos, silanos, isocianatos, triazinas, etc. Es importante mejorar la adhesión fibra/matriz polimérica para aumentar las propiedades físicas y mecánicas de los materiales biocompuestos, aunque estos tratamientos siempre suponen un aumento del coste del producto [2, 12, 14, 27, 33, 41-43, 135, 141].

## 6. Agentes compatibilizantes.

Numerosos trabajos de investigación se han centrado en la optimización de los agentes compatibilizantes que se deben utilizar para mejorar la interacción entre las fibras naturales y la matriz polimérica, principalmente debido al carácter polar y no polar respectivamente. Los agentes compatibilizantes presentan en un extremo de su molécula una funcionalidad química capaz de reaccionar químicamente con los grupos hidroxilo, y por el otro lado, una cadena alquídica con longitud variable o cadena polimérica con polaridad similar al polímero matriz. La mayoría de agentes compatibilizantes son moléculas pequeñas que contienen la doble funcionalidad mencionada. De hecho, suelen ser copolímeros con un componente con funcionalidad polar (ácido acrílico, grupo oxirano, anhídrido maleico, acetato de vinilo, etc.) y un componente apolar formado por una cadena con estructura similar a la del polímero que se pretende compatibilizar. La funcionalidad polar puede establecer interacciones o reaccionar químicamente con los grupos hidroxilo que presentan superficialmente las partículas/fibras de celulosa. Los segmentos hidrofóbicos presentes en los agentes compatibilizantes son los responsables de la interacción con las cadenas poliméricas dando lugar a un efecto de acoplamiento entre las partículas y la matriz polimérica <sup>[33, 42, 43]</sup>.

La mayoría de tratamientos químicos aportan a las fibras cierto carácter hidrofóbico para aumentar la adhesión con la matriz polimérica. La fuerte adhesión entre la fibra tratada con agentes compatibilizantes y la matriz se debe a la formación de enlaces covalentes en la entrecara entre la celulosa y el agente compatibilizante, a la vez que este entrelaza su cadena molecular con la del polímero matriz. Además, la adición de agentes compatibilizantes mejora la dispersión de las partículas y fibras en el material compuesto, al facilitar la fluidez del material fundido durante su procesado <sup>[20]</sup>. En la Tabla I.1., cortesía de Shaeb <sup>[135]</sup>, se resumen varios tratamientos químicos que se han utilizado para pretratar la superficie de fibras naturales antes de incorporarlas al polímero, así como diversos agentes compatibilizantes.

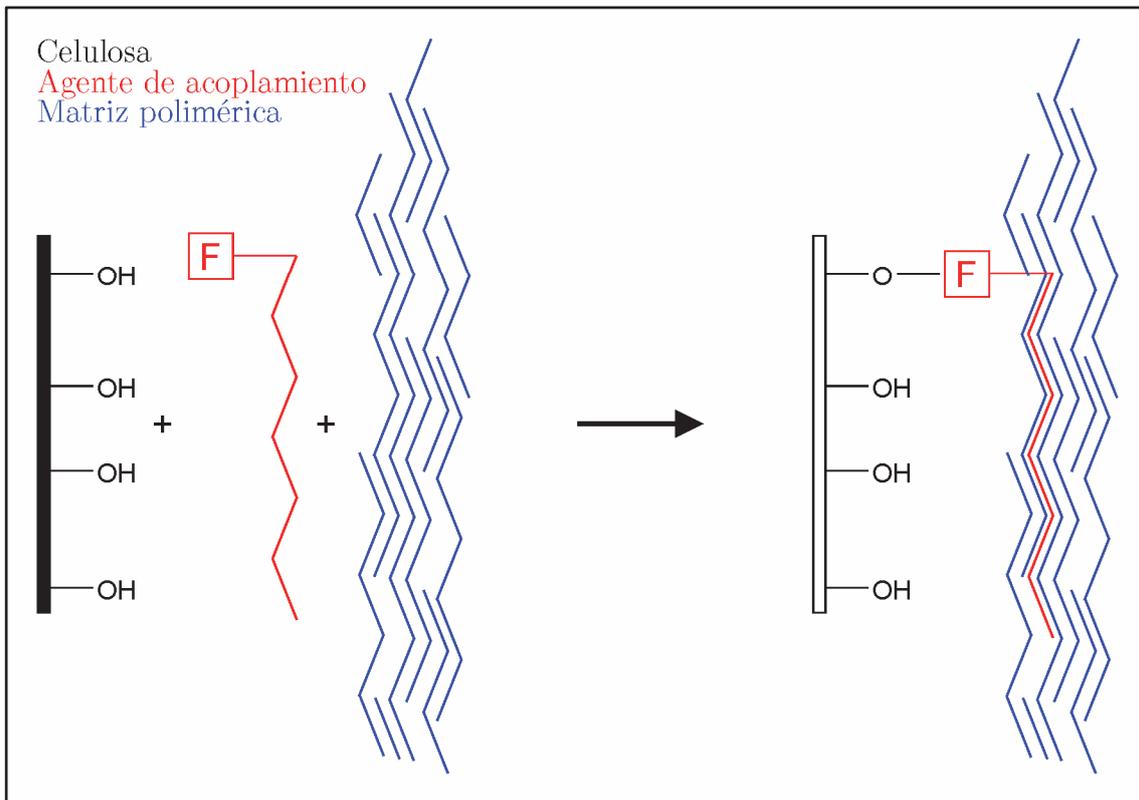
**Tabla I.1.** Tratamientos químicos usados para la modificación de fibras naturales.

Fibra	Tratamientos químicos	Acoplamiento Agentes/Compatibilizantes
Harina de madera	ácido succínico, EHMA, estireno, urea formaldehído, m-fenilbismaleimida, anhídrido acético, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, poliisocianato, ácido linoleico, ácido abiético, ácido oxálico, resina de pino	PP maleinizado, PP- <i>graft</i> -ácido acrílico, Epolene C-18, silano A-172, A-174 y A-1100, PMPPIC, zirconatos, titanatos
Yute	fenol-formaldehído, melanina-formaldehído, cardanol-formaldehído	--
Sisal	NaOH, isocianato, alginato sódico, metacrilamida N-substituida	--
Piña	p-fenilendiamina	--
Plátano	alginato de sodio	--
Coco	alginato sódico, carbonato sódico	-

Mediante extracciones con alcohol o benceno se produce una deslignificación superficial de la fibra, que posteriormente es tratada con NaOH. El tratamiento de acetilación ha permitido mejorar la hidrofobicidad de la fibra y su resistencia frente al crecimiento de hongos, mejorando la estabilidad dimensional del biocompuesto. Durante la acetilación, los grupos hidroxilo de la pared celular de la celulosa son sustituidos por grupos acetilo, más hidrofóbicos y más compatibles con la matriz polimérica [42, 43].

La modificación química mediante copolimerización por injerto también es una alternativa adecuada. Esta técnica se basa en unir a la superficie de una fibra o carga natural, el polímero adecuado con un parámetro de solubilidad similar al del polímero matriz, Figura I.12. De esta forma, actúa como “agente interfacial o de interfase” favoreciendo la unión entre el polímero matriz y la fibra natural. Algunas de estas polimerizaciones de injerto se llevan a cabo con monómeros vinílicos como metil metacrilato, acrilamina y acrilonitrilo. Otro tipo de tratamientos químicos que han mejorado las propiedades de los biocompuestos con fibras específicas son el alginato sódico, hidróxido sódico, fenol-formaldehído, melanina-formaldehído, etilendiamina, fenilendiamina, entre otros [135].

Ambos métodos, modificación química del material lignocelulósico y uso de agentes de acoplamiento, mejoran considerablemente el efecto de transferencia de tensiones entre los dos componentes del material biocompuesto lo que se traduce en un importante incremento de las propiedades mecánicas y físicas del compuesto.



**Figura I.12.** Reacción química de la celulosa por compatibilización con la matriz polimérica.

Los estudios llevados a cabo en la formulación de materiales biocompuestos utilizando PLA como matriz termoplástica, han utilizado numerosos agentes compatibilizantes. La finalidad es aumentar las interacciones interfaciales PLA/carga natural para disminuir el exceso de fragilidad por falta de adhesión carga/PLA. Agentes de acoplamiento químicos como N,N-(1,3-fenilén bismaleimida) y 1,1-(metilén di-4,1-fenileno) bismaleimida favorecen la adhesión entre el PLA y partículas celulósicas, mejorando las propiedades de los compuestos <sup>[141]</sup>. Los agentes compatibilizantes derivados de silanos, álcalis y anhídridos maleicos, también presentan buena efectividad intensificando la interacción entre el PLA y las partículas de carga, mejorando de forma importante la resistencia al impacto y el alargamiento a la rotura del material compuesto <sup>[12, 18, 25, 39, 45, 142, 143]</sup>.

Otros trabajos analizan la efectividad de otro tipo de agentes compatibilizantes en biocompuestos de PLA como derivados acrílicos, aceite de coco, líquidos iónicos, etc. Todos ellos favorecen la unión PLA matriz/partículas lignocelulósicas disminuyendo la fragilidad de los biocompuestos [24, 27, 36, 97, 144].

Recientes investigaciones ponen de manifiesto la gran efectividad de las moléculas químicas que permiten la modificación del polímero mediante reacciones de injerto, de forma que los grupos laterales o “colgantes” de la cadena del polímero le aporten mayor polaridad o hidrofiliidad al mismo, permitiendo la fácil interacción con superficies lignocelulósicas también polares. La principal familia de estos tratamientos son los derivados de silanos. Por ejemplo, el vinil-trimetoxi silano se ha utilizado en biocompuestos de PLA con fibras de lino, harina de madera, madera de pino, aumentando la  $T_g$  del material compuesto y la resistencia a tracción [20, 27, 41, 45, 96, 142, 143]. Otro derivado como metacriloxi-propil-trimetoxi silano ha sido utilizado por Wang y Pilla en sistemas PLA/serrín de madera de pino [25, 143]. Para el mismo biocompuesto, Petinakis estudia la eficiencia de un amino silano como el amino-propil-trimetoxi silano [20]. El agente compatibilizante de tipo glicidil silano es el que mejor resistencia de tracción, flexión e impacto aporta, ya que favorece la adhesión matriz/fibra.

Los agentes de acoplamiento “diseñados” o formulados específicamente para favorecer la unión entre el polímero matriz y la carga celulósica, han mostrado su gran efectividad en formulaciones en las que la parte del agente de acoplamiento que tiene que ir unida al polímero matriz, es de la misma naturaleza que este para que tenga la máxima miscibilidad. Por ejemplo, los copolímeros de etileno con anhídrido maleico (LDPE-*g*-MA) han ofrecido buenos resultados como compatibilizantes en el sistema harina de madera/LDPE [33]. En el caso de matrices de PP, se utilizan con mucha efectividad los copolímeros de propileno y anhídrido maleico (PP-*g*-MA), por ejemplo, en el sistema compuesto de PP con partículas lignocelulósicas procedentes del triturado del tallo de girasol, mejorando considerablemente la estabilidad dimensional del compuesto y sus propiedades mecánicas [28]. Arbelaiz y col. comparan la misma matriz PP con fibra natural de lino utilizando el mismo agente compatibilizante consiguiendo resultados adecuados en la interacción fibra-matriz [14].

Siguiendo estos estudios, en el caso de la selección del PLA como matriz de materiales biocompuestos, los agentes de acoplamiento desarrollados recientemente son copolímeros de ácido láctico y anhídrido maleico (PLA-*g*-MA). Los sistemas formados por PLA y fibras lignocelulósicas de bambú, mejoran considerablemente las propiedades mecánicas del biocompuesto con fibras pretratadas, respecto al mismo material sin pretratamiento <sup>[12]</sup>. El sistema formado por PLA y residuo de café con PLA-*g*-MA, muestra gran compatibilidad entre la matriz de PLA y las partículas, dando lugar a una estructura interna del biocompuesto altamente homogénea y más fácil de procesar. También se consigue una clara mejora de la respuesta mecánica del material, así como su resistencia frente a la absorción en agua <sup>[145]</sup>. Los mismos resultados se obtienen con cargas lignocelulósicas de madera y alperujo <sup>[42, 43]</sup>.

Si bien los copolímeros con anhídrido maleico son los que mejores propiedades de compatibilización aportan, también se ha trabajado con copolímeros de PLA con silanos como el PLA-*g*-MPS con injertos de metalcristoxipropil trimetoxi silano y PLA-*g*-PGMA con injertos de glicidil metacrilato. Estos agentes compatibilizantes ofrecen resultados positivos en el sistema formado por PLA y fibra de sisal y permiten obtener mejor resistencia mecánica del biocompuesto a tracción e impacto, al favorecer la adhesión sisal/PLA <sup>[18]</sup>.

## **II. Objetivos y planificación**



## 1. Objetivos

En los últimos años, se ha producido un aumento considerable de la sensibilidad por los temas relacionados con el medio ambiente y el desarrollo sostenible. La tecnología de materiales ha dirigido importantes esfuerzos hacia el desarrollo y validación de materiales de alto rendimiento ambiental. Se han conseguido importantes avances en la obtención de polímeros de origen renovable y/o biodegradables.

Polímeros como el ácido poliláctico (PLA), polihidroxitirato (PHB), almidones termoplásticos (TPS), policaprolactona (PCL), etc., cumplen perfectamente las directrices medioambientales marcadas por este nuevo paradigma. Hay que tener en cuenta que, desde el punto de vista técnico, estos polímeros todavía encuentran ciertas limitaciones en comparación con los plásticos de origen petroquímico.

Por otro lado, en el terreno legislativo, se ha realizado un gran esfuerzo en la protección de áreas forestales, lo que ha actuado también como fuerza impulsora en el desarrollo de plásticos que imitan a la madera y pueden sustituirla en muchas de sus aplicaciones. A estos materiales se les conoce como WPC (*Wood Plastic Composites*) y combinan una matriz plástica, fundamentalmente de origen petroquímico, con un refuerzo procedente de los residuos de la industria maderera. Actualmente, como refuerzo se utiliza cualquier material lignocelulósico, sin la exclusiva procedencia de la industria maderera. Esto ha generado un amplio abanico de materiales con propiedades interesantes e importantes aplicaciones a nivel industrial conocidos como NFRP (*Natural Fiber Reinforced Plastics*). Una de las industrias que más residuos con contenido lignocelulósico genera, es la de procesado de alimentos, siendo ahora una fuente estable de suministro para este tipo de materiales compuestos. Los residuos de las industrias de procesado de almendras, avellana, aceitunas, etc., se han utilizado tradicionalmente en procesos de compost, complemento en alimentos para ganado, incineración debido a su alto poder calorífico, etc.

Bajo estas premisas, la hipótesis de esta investigación se fundamenta en las posibilidades que puede ofrecer el PLA modificado, para mejorar su comportamiento frente a impacto, como matriz para compuestos con residuos procedentes de la industria del procesado de la avellana, considerando este residuo como refuerzo activo con propiedades antioxidantes y estabilizantes que permitan obtener WPCs de alto contenido renovable y, consecuentemente, presenten un bajo impacto medioambiental una vez fuera de uso.

En este marco, el objetivo general de este trabajo se centra en el desarrollo de formulaciones en base PLA con propiedades mejoradas frente a impacto y deformación plástica mediante el empleo de sistemas de mezclado y/o plastificantes, que permitan el empleo de PLA como matriz en compuestos técnicos con residuos de la cáscara de avellana, ofreciendo un conjunto de materiales de alto rendimiento medioambiental.

Para alcanzar este objetivo, se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Formular compuestos con un alto contenido renovable, mediante una matriz de origen renovable de PLA y un refuerzo lignocelulósico de cáscara de avellana en forma de harina (HCA). Analizar la influencia del contenido de HCA sobre las características mecánicas, térmicas y termomecánicas de los compuestos.
- Optimizar las formulaciones de los compuestos anteriores PLA/HCA para la mejora de las propiedades a impacto y aumentar su capacidad de deformación plástica mediante el mezclado físico con compatibilizadores y/o plastificantes de origen natural, como el aceite de linaza epoxidado (ELO) y, analizar su influencia en las prestaciones globales de los biocompuestos.
- Analizar la influencia del contenido de partículas lignocelulósicas y de aceite vegetal en la utilización de estos compuestos en ambientes húmedos o incluso sumergidos en agua con el fin de mejorar su resistencia.

- Estudiar el grado de biodegradabilidad de los compuestos anteriores mediante la desintegración en condiciones de compost analizando la influencia del contenido de HCA y de ELO en dicho grado.
- Desarrollar, implementar y validar modelos matemáticos de viscoelasticidad con la finalidad de estudiar la naturaleza dual, elástica y viscosa, de estos biocompuestos, al igual que cualquier polímero.

## **2. Planificación de la investigación.**

La planificación de este trabajo se establece en 5 grandes etapas, que se corresponden con el apartado IV: Resultados y discusión, y que se describen a continuación.

### **2.1. Caracterización de los materiales de partida.**

Para alcanzar los objetivos planteados, es necesario conocer las características de los materiales de partida ya que estas propiedades, definen el punto de partida en la mejora y optimización del comportamiento del PLA, mediante el empleo de HCA y aceite vegetal ELO.

#### **2.1.1. Caracterización de la matriz de PLA.**

Mediante técnicas de análisis térmico se pretende conocer las principales transiciones térmicas de los materiales, así como grado de cristalinidad, residuo final tras la degradación, coeficientes de dilatación térmica lineal, proceso de cristalización fría, etc. Con este fin, se considera oportuno emplear técnicas de

calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA), análisis termomecánico (TMA) y dinámico-mecánico (DMTA).

### **2.1.2. Caracterización del refuerzo/carga de HCA.**

Técnicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM) o microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) pueden aportar gran información para revelar la morfología y las dimensiones de las partículas de HCA, así como su distribución granulométrica. El análisis TGA es una técnica de gran validez para definir la estabilidad térmica de la HCA frente a la temperatura. Por otro lado, y dadas las características antioxidantes intrínsecas de muchos residuos lignocelulósicos, se pretende cuantificar las propiedades antioxidantes de la HCA mediante técnicas como la potencia antioxidante por reducción férrica (*Ferric Reducing Antioxidant Power* –FRAP), la capacidad de captación de radicales libres del compuesto 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), o técnicas basadas en el método Folin-Ciocalteu que permiten obtener el contenido total en compuestos fenólicos y flavonoides. Estas técnicas-métodos pueden aportar una información de gran calidad para entender el carácter multifuncional de los residuos lignocelulósicos derivados de la cáscara de avellana en las formulaciones de los biocompuestos.

## **2.2. Efecto de la adición de partículas de HCA en los biocompuestos PLA/HCA.**

Mediante esta fase o etapa se procede a la caracterización de los biocompuestos del sistema binario PLA/HCA y se analiza el efecto de la adición de partículas de HCA sobre las características de los mismos. A continuación, se analizan los resultados para optimizar el contenido de HCA para pasar a la siguiente etapa.

### **2.2.1. Preparación de los biocompuestos.**

Inicialmente se procede con la preparación de la cáscara de avellana para poder incorporarla como carga activa o refuerzo en matrices de PLA. Con este fin, la cáscara de avellana se debe someter a un proceso de molienda y clasificación de tamaños de partícula mediante tamizado. Dada la naturaleza dura y rígida de este residuo lignocelulósico, se trabajará con técnicas de molienda ultracentrífuga para conseguir tamaños de partícula adecuados para posteriores procesos de extrusión/inyección. A continuación, se procede con la preparación de los biocompuestos PLA/HCA con el objetivo de conseguir formulaciones con el mayor contenido de HCA procesables mediante inyección. Inicialmente se considera un rango de contenido en HCA comprendido entre el 10- 40% en peso. Para el mezclado de los materiales, se contempla una etapa inicial de mezclado mecánico sin temperatura seguida de un proceso de extrusión-*compounding* en extrusora de doble husillo corrotante. Finalmente, el material, en forma de granza se moldea mediante procesos de inyección en molde para la obtención de probetas normalizadas para la realización de los diferentes ensayos de caracterización.

### **2.2.2. Caracterización mecánica de los biocompuestos PLA/HCA.**

El estudio las propiedades mecánicas de estos biocompuestos permite identificar el efecto del contenido de HCA en las prestaciones de estos biomateriales. Con esta finalidad, se pretende llevar a cabo ensayos de flexión, dureza e impacto Charpy y evaluar la influencia del contenido en HCA en los biocompuestos en diversas propiedades que aportan estos ensayos de caracterización mecánica.

### **2.2.3. Caracterización de las superficies de fractura.**

Los fenómenos de interacción en la entrecara polímero-partícula, adquieren gran relevancia en las prestaciones de los biocompuestos. Por otro lado, la dispersión

de las partículas en la matriz polimérica es otro de los parámetros clave en la obtención de materiales con propiedades homogéneas. Con el fin de evaluar de forma cualitativa los fenómenos de entrecara polímero-partícula, así como la homogeneidad en la dispersión de las partículas se propone el empleo de técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM). Por otro lado, las técnicas de microscopía también se pretenden utilizar para estudiar los procesos de fractura y su vínculo con las propiedades mecánicas obtenidas. El análisis detallado de las imágenes microscópicas obtenidas es orientativo para conocer tanto el grado de fragilidad de los biocompuestos como el grado de interacción entre la matriz de PLA y las partículas de HCA.

#### **2.2.4. Caracterización térmica de los biocompuestos PLA/HCA.**

Con las mismas técnicas de análisis térmico empleadas para caracterizar la matriz de PLA (DSC, TGA), se pretende evaluar la influencia del contenido en HCA en los diferentes biocompuestos PLA/HCA sobre su comportamiento térmico. Mediante el análisis DSC se estudiará la influencia del contenido en HCA sobre la  $T_g$  de los biocompuestos y se cuantificarán los procesos correspondientes a la fusión y a la cristalización fría consiguiendo así determinar el grado de cristalinidad para cada uno de los biocompuestos.

El análisis TGA servirá de base para definir la estabilidad térmica de los biocompuestos a altas temperaturas (en condiciones de descomposición térmica). La determinación de la temperatura de inicio y final de la degradación con su correspondiente residuo final para cada biocompuesto representará una base sólida para cuantificar por tanto la estabilidad térmica del material.

### **2.2.5. Caracterización termomecánica.**

Además de la caracterización de las transiciones térmicas más relevantes de los biocompuestos, se pretende evaluar una serie de propiedades térmicas vinculadas al comportamiento mecánico, para garantizar una óptima puesta en servicio de estos materiales. Por ello, este apartado se centrará en el empleo de técnicas de análisis termomecánico para evaluar la influencia de la carga/refuerzo en la estabilidad dimensional y cuantificar el coeficiente de dilatación térmica lineal (CDTL) así como la posible determinación de la  $T_g$  y disponer de un punto de referencia para comparar los valores obtenidos con otras técnicas de análisis térmico.

Para conocer el efecto del contenido de HCA en los biocompuestos PLA/HCA bajo esfuerzos dinámicos a torsión en función de la temperatura se trabajará con técnicas de análisis DTMA. Esta técnica permite conocer parámetros mecánicos en condiciones dinámicas como el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), el módulo de pérdidas ( $G''$ ) y el factor de amortiguamiento ( $\tan \delta$ ). Esta técnica aportará una información de gran relevancia para validar el efecto de la temperatura y la composición de los biocompuestos desde un punto de vista mecánico.

Además del empleo de técnicas de análisis térmico, se pretende evaluar la influencia del contenido en HCA sobre otras propiedades térmicas ligadas al comportamiento mecánico. En particular, se trabajará con la determinación de la temperatura de reblandecimiento (VST) y la temperatura de flexión térmica (HDT) ya que se trata de parámetros muy importantes para la puesta en servicio de los materiales.

## **2.3. Efecto de la adición de ELO, en los biocompuestos PLA/HCA/ELO.**

La fase anterior permitirá definir el compuesto PLA/HCA con un mejor equilibrio de propiedades globales (térmicas, mecánicas, termomecánicas, etc.). A

partir de esta composición, se procederá a mejorar las propiedades dúctiles mediante la incorporación de ELO y evaluación de su influencia en el conjunto de propiedades de los biocompuestos.

### **2.3.1. Preparación de las muestras.**

Dada la naturaleza química que ofrece el ELO, se prevé una acción plastificante junto con una potencial acción de compatibilización con la HCA. Por ello, en una primera aproximación se trabajará con contenidos de ELO hasta un máximo de 22,5% en peso. Estos compuestos se procesarán de forma idéntica a los descritos previamente, iniciando el proceso mediante un mezclado mecánico para, a continuación, someter las mezclas a un proceso de extrusión/*compounding* y, finalmente moldeo por inyección para la obtención de probetas normalizadas para los diferentes ensayos de caracterización.

### **2.3.2. Caracterización mecánica de los biocompuestos PLA/HCA/ELO.**

Dada la naturaleza frágil del polímero base (PLA) y teniendo en cuenta la naturaleza rígida de las partículas de HCA, es previsible que los compuestos PLA/HCA ofrezcan una baja capacidad de absorción de energía frente a impactos, intensificándose las propiedades de fragilidad. Con la incorporación de plastificante ELO se persiguen dos fenómenos: por un lado, la plastificación del PLA matriz y, por otro lado, la compatibilización de las partículas lignocelulósicas de HCA con las cadenas poliméricas de PLA. Ambos fenómenos tienen un efecto directo sobre las propiedades mecánicas en los compuestos PLA/HCA. Por ello, esta actividad se centra en el estudio de la influencia del contenido de ELO en las propiedades mecánicas a tracción, flexión, impacto Charpy y dureza.

### **2.3.3. Caracterización de las superficies de criofractura.**

Teniendo en cuenta que el ELO proporciona propiedades de plastificación, el análisis de la fractura aporta gran cantidad de información sobre los fenómenos de interacción polímero-partícula, así como la deformación en la matriz. Con el empleo de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) es posible revelar, de forma cualitativa, los niveles de interacción polímero-partícula, así como la capacidad de deformación plástica y, con ello, relacionar las morfologías de fractura con el conjunto de propiedades mecánicas de los biocompuestos PLA/HCA/ELO. Por otro lado, y con el objetivo de evaluar la microestructura de los compuestos en ausencia de deformación mecánica, se considera oportuno someter a los biocompuestos a condiciones de fractura criogénica y posterior observación mediante técnicas de microscopía electrónica.

### **2.3.4. Caracterización térmica de los biocompuestos PLA/HCA/ELO.**

Los fenómenos de plastificación y de miscibilidad polímero-plastificante están directamente ligados al comportamiento térmico. Por ello, se considera el empleo de técnicas de análisis térmico para la validación del empleo de ELO como plastificante del sistema objeto de estudio. En particular se trabajará con calorimetría diferencial de barrido (DSC) y estudio de los cambios en los procesos de fusión, cristalización fría y temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que permitirán cuantificar la extensión de los niveles de compatibilidad entre el polímero base PLA y el plastificante ELO.

Considerando la capacidad del ELO de captar radicales libres, se pretende evaluar la influencia del contenido en ELO en el conjunto de parámetros característicos de la degradación térmica a elevadas temperaturas (descomposición) en los biocompuestos PLA/HCA/ELO.

### **2.3.5. Caracterización termomecánica.**

Teniendo en cuenta el efecto plastificante del ELO, se considera necesario conocer la influencia del contenido en el conjunto de propiedades mecánicas considerando los efectos de la temperatura. Para ello, se pretende emplear la técnica de análisis TMA para evaluar la sensibilidad de los compuestos plastificados frente a los cambios dimensionales, a través de la determinación del CDTL, así como la estimación de la  $T_g$  y posterior validación con otras técnicas.

Para conocer el efecto del contenido de ELO en los biocompuestos bajo esfuerzos dinámicos a torsión en función de la temperatura se llevará a cabo un análisis DTMA) para conocer el efecto del plastificante ELO sobre los módulos  $G'$  y  $G''$  y sobre el factor de amortiguamiento ( $\tan \delta$ ), de gran utilidad para validar el uso de estos materiales.

Además, la plastificación de los compuestos los hace, previsiblemente, más sensibles a la temperatura. Por ello, se pretende evaluar la influencia del contenido en ELO en propiedades mecánicas que consideran los efectos de la temperatura, tales como las temperaturas VST y HDT, de gran utilidad para definir el potencial de los materiales a escala industrial.

## **2.4. Caracterización de la degradación por inmersión en agua y en condiciones de compost de los biocompuestos PLA/HCA y PLA/HCA/ELO.**

Dada la naturaleza lignocelulósica del refuerzo de cáscara de avellana y su elevada capacidad de absorción de agua, y considerando la sensibilidad de los polímeros de tipo poliéster como el PLA a los procesos de hidrólisis, estos compuestos pueden experimentar cambios importantes en contacto con este medio. Por esto es importante cuantificar los fenómenos de absorción de agua en los compuestos y estudiar qué cambios experimentan desde el punto de vista de la estructura interna de los mismos.

Por otro lado, y dado el origen “bio” tanto de la matriz como del refuerzo lignocelulósico y del plastificante, es importante cuantificar el nivel de desintegración de estos biocompuestos en condiciones de compost, ya que ello puede aportar una ventaja interesante a estos materiales a nivel comercial.

### **2.4.1. Degradación hidrolítica.**

Dada la sensibilidad a la rotura de cadenas poliméricas por hidrólisis en polímeros de tipo poliéster, y que esta degradación es más acentuada en los poliésteres de tipo alifático, es importante conocer el efecto del contacto prolongado de los compuestos con agua y su efecto sobre la estructura. Para evaluar los efectos de la absorción de agua, se trabajará con técnicas de gravimetría o determinación del aumento de peso que experimenta cada uno de los biocompuestos al estar sumergidos en agua. Se trabajará en la determinación del tiempo de saturación, la masa de saturación y los coeficientes de difusión (dado el comportamiento análogo al descrito por las Leyes de Fick).

Para comprobar los cambios experimentados por los biocompuestos tras el proceso de inmersión en agua, las muestras se someterán a un análisis morfológico superficial mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM) para cuantificar el hinchamiento de las partículas lignocelulósicas, dado su carácter hidrofílico, y el papel que desempeña este hinchamiento en la aparición de microgrietas.

Los efectos de la hidrólisis también se estudiarán sobre el conjunto de propiedades y transiciones térmicas de los compuestos en función del contenido en HCA y de ELO, prestando especial atención a los cambios en la  $T_g$ , y los procesos de fusión y de cristalización fría.

Junto con los cambios a nivel morfológico y de propiedades térmicas, y pensando en el uso de estos materiales en condiciones industriales, se pretende estudiar la variación del color en función del tiempo de inmersión en agua, así como la influencia del contenido en HCA y ELO. Para ello, se trabajará con técnicas de

microscopía óptica y lupa estereoscópica y posterior cuantificación de las coordenadas colorimétricas escala CIE L\*a\*b\*.

#### **2.4.2. Degradación en condiciones de compost.**

Considerando que las directivas medioambientales son cada vez más exigentes en el ámbito de la biodegradación o biocompostaje, se considera oportuno realizar un estudio de la influencia de la composición de los biocompuestos (contenido de HCA y ELO) en los procesos de degradación en condiciones de compost. Para evaluar la extensión de los fenómenos de degradación sufrida por estos biocompuestos en condiciones de enterramiento en compost se cuantificará la pérdida de peso que sufren las muestras tras períodos de tiempo determinados. Con ello, se puede obtener la velocidad de descomposición y los tiempos mínimos y máximos en que se produce dicho proceso. Mediante este análisis se establece la influencia del contenido de HCA y de ELO sobre el proceso de degradación.

Los cambios de peso representan una evidencia de la descomposición de los compuestos en condiciones de compost. Junto con el estudio gravimétrico, se pretende evaluar la extensión de la degradación a través de los cambios en la morfología superficial en diferentes momentos de la degradación en compost. Para ello, se trabajará con técnicas de microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM) que permiten unos niveles de resolución muy superiores a los obtenidos con microscopía electrónica de barrido convencional. El cambio en la morfología superficial se completará con un análisis colorimétrico para obtener los valores de las coordenadas de color en la escala CIE L\*a\*b\*.

Por último, con el fin de estimar los cambios a nivel de transiciones térmicas debidos a la degradación por compostaje, se utilizará la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para analizar los cambios que experimentan las transiciones térmicas más significativas ( $T_g$ ,  $T_m$ ,  $T_{cf}$ ) antes del proceso de degradación y durante el enterramiento en compost.

## 2.5. Modelización del comportamiento viscoelástico.

Dada la dualidad en el comportamiento de estos compuestos, elástica y viscosa, donde la primera no varía con el tiempo, pero la segunda sí que evoluciona con él, es importante modelizar ambos comportamientos con la finalidad de ajustar correctamente la respuesta que ofrece el material y disponer de una serie de expresiones matemáticas que permitan predecir el comportamiento de estos materiales en función de su composición.

Este apartado se abordará desde dos perspectivas ampliamente utilizadas en el estudio de la viscoelasticidad. Por un lado, se trabajará con modelos físicos y, por otro lado, se procederá a la utilización y validación de expresiones matemáticas generales sobre procesos de viscoelasticidad.

Mediante los modelos físicos, combinación de muelles y émbolos acoplados en serie o en paralelo, se pretende obtener una aproximación fenomenológica de los procesos de viscoelasticidad, con la determinación y obtención de los parámetros elásticos y viscosos. Se pretende estudiar la validez de los modelos básicos como el de Maxwell y el de Kelvin-Voigt, así como modelos más complejos como el de Burgers.

En relación a los modelos matemáticos, destacar que estos ajustan el comportamiento viscoelástico mediante funciones matemáticas, aunque resulta más complejo identificar de forma clara y precisa las contribuciones elásticas y viscosas. No obstante, se ajustan de forma interesante a la realidad de los fenómenos de viscoelasticidad. Se trabajará con los modelos como el de Findley y de Bailey-Norton que derivan de funciones exponenciales.

## 2.6. Flujograma de trabajo.

La Figura II.1 muestra de forma esquemática la planificación de la investigación desarrollada en el presente trabajo.

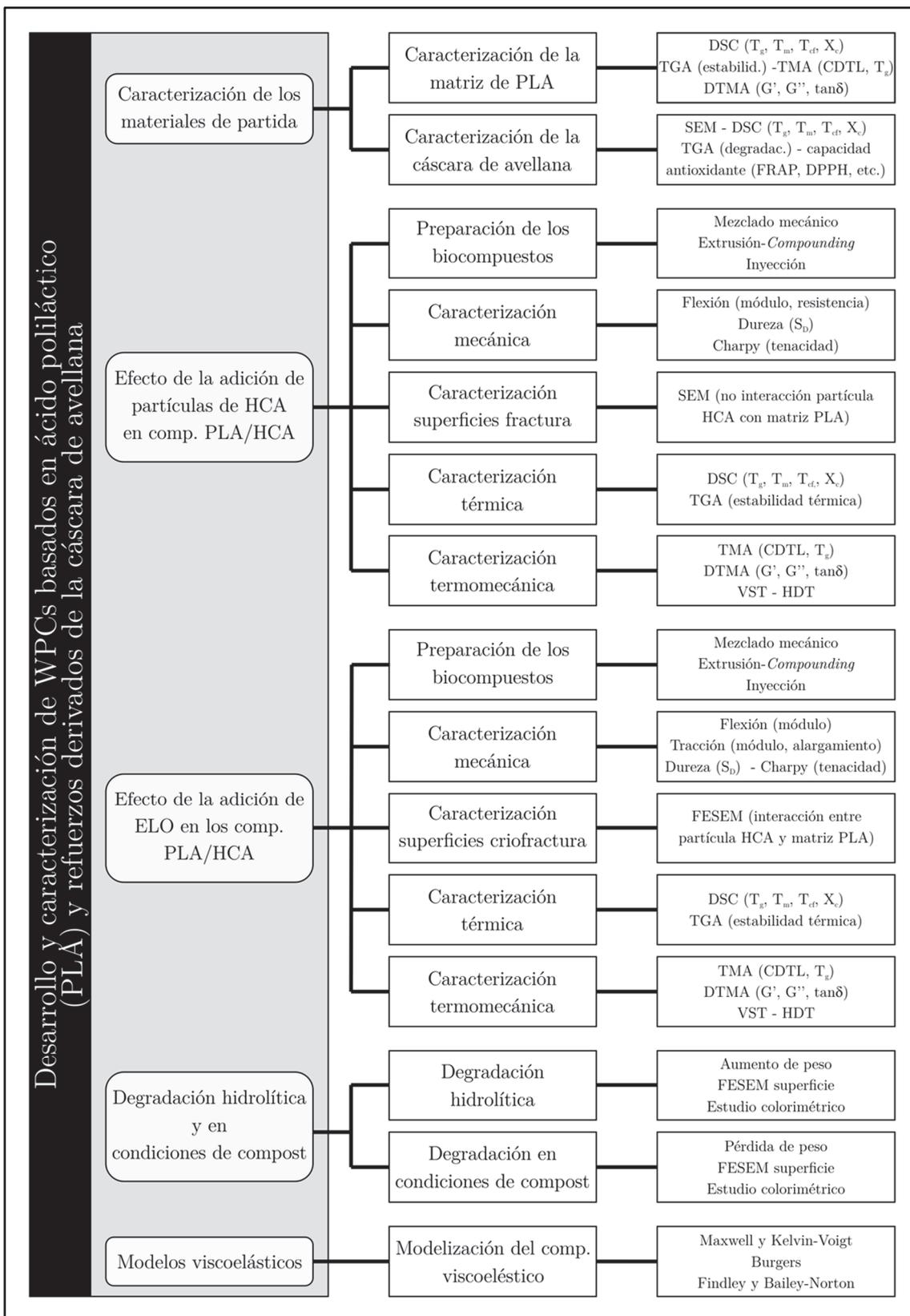


Figura II.1. Esquema de la planificación desarrollada en este trabajo.

### **III. Experimental**



## 1. Materiales.

Los materiales que se han utilizado para la formulación de los biocompuestos de este trabajo han sido: una matriz polimérica de ácido poliláctico (PLA), un refuerzo lignocelulósico procedente de la cáscara de avellana (HCA) y un plastificante de origen natural, aceite de linaza epoxidado (ELO), que mejora las propiedades mecánicas del PLA.

### 1.1. Ácido poliláctico (PLA).

El ácido poliláctico utilizado ha sido suministrado en forma de granza por la empresa NatureWorks LLC (Minnesota, USA) bajo el nombre comercial de “Ingeo Biopolymer 6201D”. Se trata de una resina termoplástica en cuyas cadenas poliméricas predominan los enantiómeros L-láctido (98%) con respecto a los D-láctido (2%). Las propiedades físicas, proporcionadas por el fabricante, se muestran en la Tabla III.1:

**Tabla III.1.** Propiedades físicas del PLA Ingeo Biopolymer 6201D y norma ASTM empleada para cuantificarlas.

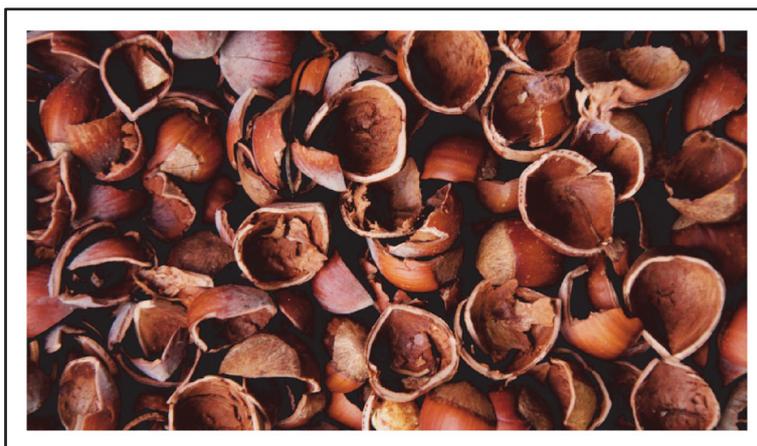
Propiedad física	Ingeo 6201D	Método ASTM
Densidad	1,24	D792
Viscosidad relativa	3,1	Viscotek
Índice de fusión, g (10 min) <sup>-1</sup> (210 °C)	15-30	D1238
Densidad de le fusión (230 °C)	1,08	
Temperatura de transición vítrea (°C)	55-60	D3417
Temperatura de fusión cristalina (°C)	155-170	D3418

El procesado se debe realizar mediante un proceso de extrusión convencional con husillos con relación (L/D) entre 24:1 y 30:1 y con ratios de compresión 3:1. Este PLA se suministra con un grado de secado menor a 0,040% (400 ppm). El

contenido de humedad recomendado para que su viscosidad no se vea afectada, con su consecuente pérdida de propiedades, es de 0,005% (50 ppm). Las condiciones de secado típicas son de 4 a 6 horas a 80 °C o hasta el punto de condensación de -35 °C, con una tasa de flujo de aire de 31,2 L min<sup>-1</sup> para cada kilogramo de material. Para evitar la recuperación de la humedad el material no debe ser expuesto a las condiciones atmosféricas después del secado. Posteriormente en el apartado “Resultados y discusión” se caracterizará más detalladamente este polímero.

## 1.2. Cáscara de avellana.

La cáscara de avellana utilizada como refuerzo lignocelulósico de los compuestos es un subproducto procedente de la industria alimentaria de la avellana común o “Corylus”, Figura III.1.



**Figura III.1.** Cáscara de avellana procedente de la avellana común o “Corylus”.

Según la FAO, Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, la producción mundial de avellana es de aproximadamente 700000 Tm siendo Turquía el país con más producción, cerca del 65 % del total. España se sitúa en la 8ª posición con una producción de 13542 Tm <sup>[140]</sup>. La Tabla III.2 muestra los valores de producción de los ocho primeros países para el año 2014.

**Tabla III.2.** Producción mundial de avellana en el año 2014 según FAO.

Países	Producción (Tm)
Turquía	450000
Italia	75456
Georgia	37400
Estados Unidos de América	32659
Azerbaiyán	29796
China	23520
Irán	21238
España	13542

### 1.3. Aceite de linaza epoxidado (ELO).

El aceite de linaza epoxidado empleado como plastificante ha sido suministrado por la empresa Traquisa S.L. (Barcelona, España). Se trata de una sustancia UVCB (origen orgánico) de composición variable y que se obtiene por epoxidación del triglicérido de ácidos grasos de Linaza. Actúa como plastificante de termoplásticos. Presenta nula volatilidad con muy baja tendencia a la migración. Capta grupos ácidos confiriendo estabilidad a la luz y al calor en el producto final. Posee un efecto sinérgico al combinarse con otros estabilizantes. Y confiere gran flexibilidad a bajas temperaturas y resistencia al frío. Se trata de un producto atóxico que se puede utilizar para la fabricación de materiales poliméricos en contacto con alimentos (Reglamento 10/2011, artículo 6). El aceite de linaza epoxidado es utilizado en numerosas aplicaciones en la industria transformadora del plástico, debido a su acción al mismo tiempo de plastificante y estabilizante sobre termoplásticos, resistiendo la extracción en medio acuoso e hidrocarburos.

En la Tabla III.3 se muestra su composición de ácido grasos presentes en el aceite de linaza epoxidado. Por otro lado, la Tabla III.4 muestra sus especificaciones.

**Tabla III.3.** Composición de ácidos grasos presentes en el aceite de linaza epoxidado.

Composición de ácidos grasos	
Ácido esteárico	3-5
Ácido palmítico	5-7
C18: 2 Ácido linoleico	14-20
C18: 1 Ácido oleico	18-26
C18: 3 Ácido linolénico	51-56

**Tabla III.4.** Especificaciones más importantes del aceite de linaza epoxidado.

Especificaciones	
Densidad 20 °C g cm <sup>-3</sup>	1,05-1,06
Peso molecular	1037-1039
Viscosidad 25 °C p.	9-12
Índice de acidez mg KOH g <sup>-1</sup>	≤ 1
Coefficiente de partición	> 6,20
Índice de Yodo	≤ 5
Punto de inflamación °C	No medible / Degradación
Color	Ligeramente amarillento
Oxígeno epóxido %	≥ 8
Solubilidad en agua	Insoluble
Aspecto	Líquido viscoso

## 2. Preparación de los compuestos.

El primer paso para la preparación de los compuestos es transformar la cáscara de avellana en harina de una granulometría controlada, ya que el subproducto obtenido de la industria de la avellana se presenta en trozos grandes muy irregulares entre sí. Para ello se utiliza un molino triturador de la marca Maskin Ab Rapid (Bredaryd, Suecia) modelo GK 205-X de alimentación tangencial, que mediante una rejilla perforada con agujeros de 6 mm y 3 cuchillas rotativas fijadas en el rotor obtiene un triturado de la cáscara de avellana con una granulometría inferior a 6 mm. Estos granos son procesados posteriormente

mediante un molino ultracentrífugo, modelo ZM 200 de Retsch GmbH (Hann, Alemania), con una velocidad de rotación de 10000 rpm para obtener una harina homogénea con un tamaño promedio de partícula de 63  $\mu\text{m}$ .

A continuación, tanto lo granza de PLA como la harina de cáscara de avellana (HCA) son secados a 60 °C durante 24 horas para eliminar la humedad residual. Para ello se ha utilizado una estufa modelo FD 115 de MCP HEK-GMBH (Lübeck, Alemania) con un flujo de aire de 200  $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ .

Seguidamente se realiza una mezcla de los dos componentes con la formulación de cada biocompuesto del sistema PLA/HCA y su correspondiente nomenclatura tal y como se muestra en Tabla III.5.

**Tabla III.5.** Formulación de cada biocompuesto del sistema PLA/HCA y su correspondiente nomenclatura.

Nomenclatura	PLA	HCA
	% en peso	% en peso
PLA90-HCA10	90	10
PLA80-HCA20	80	20
PLA70-HCA30	70	30
PLA60-HCA40	60	40

**Tabla III.6.** Formulación y nomenclatura de cada biocompuesto del sistema PLA/HCA/ELO

Nomenclatura	PLA	HCA	ELO
	% en peso	% en peso	% en peso
PLA80-HCA20 / 0-ELO	80	20	0
7,5-ELO	72,5	20	7,5
15-ELO	65	20	15
22,5-ELO	57,5	20	22,5

Siguiendo el mismo procedimiento se obtienen los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO (donde el contenido de HCA se mantiene constante en el 20% en peso). Dado que el ELO se suministra en forma de líquido viscoso se mezcla

primeramente con la HCA deshidratada hasta que esta queda totalmente impregnada. A continuación, se mezcla con la granza de PLA secada inicialmente. La formulación de estos biocompuestos con su correspondiente nomenclatura se muestra en la Tabla III.6.

Obtenidas las mezclas, estas son extruidas mediante una extrusora de doble husillo corrotatorio del fabricante Dupra S.L. (Alicante, España) con una configuración de temperaturas de 176 °C en la tolva, 180-185 °C en las zonas intermedias y 192 °C en la boquilla y una velocidad de giro de 40 rpm. El producto resultante tras el proceso de extrusión es un filamento continuo que es triturado mediante un triturador Mayper (Valencia, España) para la obtención de granza.

Para la obtención de la granza de los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO a los que se les añade ELO, se procede siguiendo el mismo procedimiento anterior utilizando los mismos equipos. Las mezclas de los componentes de este sistema se realizan siguiendo las proporciones indicadas en la Tabla III.6.

Obtenida la granza correspondiente para cada uno de los biocompuestos el siguiente paso es procesarla para la obtención de muestras que sirven para la caracterización del compuesto. Por un lado, la granza es inyectada en un molde mediante una máquina de inyección Meteor 270/75 de Mateu & Solé (Barcelona, España) obteniendo probetas normalizadas, una de tracción y una de flexión. El programa de temperaturas programado es de 160 °C en la tolva y 200 °C en la boquilla. Las dos zonas intermedias se programan a 170 y 190 °C. La primera se corresponde con la zona del husillo más próxima de la tolva mientras que la segunda se corresponde con la zona del husillo próxima a la boquilla. Ambas probetas son separadas del bebedero y del canal de llenado mediante una sierra de cinta vertical modelo SE-600 de Sierras Evei (Vizcaya, España), quedando una probeta de tracción normalizada con la forma halterio y con unas dimensiones de (150 x 10 x 4) mm<sup>3</sup> y una probeta de flexión normalizada con forma rectangular con dimensiones (80 x 10 x 4) mm<sup>3</sup>. Por otro lado, y para el estudio de la biodegradabilidad, se procesa la granza mediante una prensa hidráulica Hoytom (Vizcaya, España) a 78 bares de presión a la que se le ha añadido unos platos

calientes de Dupra S.L. (Alicante, España) calentadas a 190 °C para obtener unas placas mediante termocompresión con unas dimensiones de (100 x 100 x 1) mm<sup>3</sup>. Posteriormente estas placas son cortadas mediante un cúter en plaquitas cuadradas de dimensiones (20 x 20 x 1) mm<sup>3</sup>.

### **3. Técnicas experimentales.**

De todas las técnicas experimentales que existen para analizar polímeros las que más se utilizan son las de análisis térmico. Entre estas destacan el análisis por calorimetría diferencia de barrido (DSC), el análisis termogravimétrico (TGA), el análisis termomecánico (TMA), el análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Con estos análisis se consigue una caracterización bastante exhaustiva de las propiedades térmicas intrínsecas del material plástico. Desde el punto de vista de caracterización mecánica ensayos como el de tracción, flexión, dureza, impacto permiten obtener parámetros que indican las prestaciones del material. Hay otros ensayos mediante los que se obtiene la temperatura de reblandecimiento (VST) y la temperatura de flexión bajo carga (HDT). Tanto los ensayos mecánicos como estos últimos han de ser tenidos en cuenta para la puesta en servicio del material. Para finalizar, otra de las técnicas experimentales que más información dan con respecto a las superficies de fractura y a la estructura interna es la microscopía electrónica de barrido (SEM) o su derivada, la microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM).

#### **3.1. Técnicas de análisis térmico.**

##### **3.1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).**

El equipo empleado para realizar estos ensayos ha sido un calorímetro diferencial de barrido modelo DSC821e/700 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach,

Suiza) perteneciente a la serie STARe-2000 de técnicas de análisis térmico integrables.

Las muestras han sido introducidas en unos crisoles estándar de aluminio, de volumen 40  $\mu\text{L}$ , y con una tapa también de aluminio que asegura el sellado del crisol y evita pérdidas de muestra. Los ensayos se han realizado con una atmósfera controlada de nitrógeno con un caudal aproximado de  $66 \text{ mL min}^{-1}$  que evita los fenómenos termooxidativos. La muestra de referencia ha consistido en un crisol de aluminio vacío y cerrado con tapa. El equipo ha sido calibrado periódicamente mediante el empleo de patrones de Indio y Zinc, con parámetros de fusión perfectamente conocidos.

El peso de las muestras a estudiar ha oscilado entre los 7 y 10 mg. El programa térmico al que se han sometido las muestras se realiza en tres etapas. Un primer calentamiento de 30 a 200  $^{\circ}\text{C}$ , seguido de un enfriamiento de 200 a -50  $^{\circ}\text{C}$  asegurando así la eliminación de la historia térmica. La velocidad de estas dos etapas debe ser lo suficientemente lenta para que la reversibilidad de los procesos quede asegurada. Por último, se realiza el calentamiento de -50 a 350  $^{\circ}\text{C}$  y sobre cuya curva DSC se obtienen los parámetros correspondientes. La velocidad para todo el programa ha sido de  $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

### **3.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA).**

El método operativo empleado para llevar a cabo esta técnica ha sido el de termogravimetría dinámica, que registra la pérdida de masa del material al someterlo a un programa creciente de temperaturas, generalmente lineal, bajo una atmósfera inerte.

El equipo de TGA empleado en este estudio se corresponde con un TGA/SDTA851e (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Suiza) perteneciente a la serie STARe-2000 de técnicas de análisis térmico integrables, el cual presenta un horno horizontal.

Las muestras han sido introducidas en unos crisoles de óxido de aluminio de 70  $\mu\text{L}$  de volumen. La cantidad de material introducido ha oscilado entre 8-10 mg, la rampa de temperatura ha sido de 30 a 700  $^{\circ}\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de 20  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Los ensayos se han llevado a cabo en una atmósfera inerte de nitrógeno con un caudal de 66  $\text{mL min}^{-1}$ .

En la termogravimetría diferencial (DTG) se determina la velocidad de cambio de masa en función del tiempo o de la temperatura. Se corresponde con la primera derivada de la curva TGA y facilita la resolución de las curvas complejas de TGA. Las curvas típicas de DTG suelen presentar una serie de picos que se corresponden con las etapas de descomposición. El pico máximo equivale al punto de inflexión de la curva TGA. El software de análisis térmico STARe de Mettler-Toledo proporciona esta curva DTG directamente mediante una opción del menú. En nuestro estudio no se ha representado simultáneamente con la curva TGA.

### **3.1.3. Análisis termomecánico (TMA).**

Esta técnica de análisis se ha utilizado para la determinación del coeficiente de dilatación térmica lineal (CDTL). El equipo empleado ha sido un analizador TMA modelo Q400 (TA Instruments, New Castle, EEUU). Las probetas tienen unas dimensiones de (10 x 10 x 4)  $\text{mm}^3$  y han sido sometidas anteriormente a un ciclo de eliminación de historia térmica, un calentamiento de 35 a 100  $^{\circ}\text{C}$  y un enfriamiento de 100 a 0  $^{\circ}\text{C}$  ambos con una rampa de 5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . El ciclo para la determinación de CDTL ha sido programado mediante un calentamiento de 0 a 140  $^{\circ}\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de 2  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  y una fuerza constante de 0,02 N. Todos los ciclos se han realizado en una atmósfera inerte de nitrógeno con un caudal de 50  $\text{mL min}^{-1}$ .

### 3.1.4. Análisis termomecánico dinámico (DMTA).

La forma de trabajo más empleada en el análisis termomecánico dinámico es la de someter a una pieza o probeta a una tensión periódica de carácter senoidal y determinar las deformaciones que se producen. Los materiales plásticos tienen un comportamiento intermedio entre un sólido elástico ideal y un líquido viscoso ideal. Por tanto, bastará con determinar el ángulo de desfase entre tensiones y deformaciones para cuantificar el comportamiento del material. A menor ángulo de desfase mayor comportamiento elástico y, al contrario, mayores ángulos de desfase se corresponden con un comportamiento altamente viscoso.

Cuando sometemos a un material plástico a una tensión senoidal (variable) su respuesta tiene una componente elástica inmediata y una componente viscosa que evoluciona con el tiempo, lo que indica que las deformaciones presentan un retraso respecto a las tensiones. Por tanto, el módulo de un material viscoelástico es un módulo complejo, que al descomponerse queda formado por dos componentes, una componente elástica, en fase con la deformación, y una componente viscosa, desfasada  $90^\circ$  con respecto a la deformación.

A la componente elástica se la denomina módulo de almacenamiento,  $G'$ , ya que se corresponde con la energía elástica que almacena el material al ser sometido a un estado tensional, energía que libera al cesar la tensión. La componente viscosa es el módulo de pérdidas,  $G''$ . La energía absorbida durante el estado tensional se pierde cuando cesa este, ya que los líquidos no recuperan tras el cese de la tensión.

Al cociente entre el módulo de pérdidas y el de almacenamiento se le conoce como factor de amortiguamiento,  $\tan \delta$ . Valores pequeños de esta  $\tan \delta$  indican un comportamiento básicamente elástico (el módulo de almacenamiento es considerablemente superior al de pérdidas), mientras que valores de  $\tan \delta$  altos, indican comportamiento viscoso, ya que en el cociente  $G''/G'$  el módulo de pérdidas predomina sobre el módulo elástico.

El equipo utilizado para llevar a cabo esta técnica ha sido un reómetro oscilatorio AR-G2 (TA Instruments, New Castle, EEUU) equipado con una cámara

para ensayos ambientales (ETC) con un sistema de mordazas para someter a torsión muestras sólidas. Las probetas son rectangulares con unas dimensiones de (40 x 10 x 4) mm<sup>3</sup>. El programa dinámico de temperaturas ha sido de 30 a 120 °C con una rampa de 2 °C min<sup>-1</sup> y unas condiciones de máxima deformación ( $\gamma$ ) de 0,1% y una frecuencia constante de 1 Hz.

## **3.2. Técnicas microscópicas.**

### **3.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).**

Se ha utilizado esta técnica para observar la forma y dimensiones de las partículas de la HCA y las superficies de fractura a impacto de las probetas de PLA y de los biocompuestos PLA/HCA con distinto contenido en HCA. El equipo empleado ha sido un microscopio modelo PHENOM (FEI Company, Eindhoven, Holanda) con un voltaje de aceleración de 5 kV. Anteriormente las superficies a observar, han sido metalizadas con una aleación de oro-paladio con un metalizador modelo EMITECH SC7620 (Quorum Technologies, Sussex, Reino Unido).

### **3.2.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).**

Mediante esta técnica se han observado las superficies de criofractura de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distintos contenidos de ELO. Las probetas han sido introducidas en nitrógeno líquido durante 30 minutos y posteriormente fracturadas. De esta manera se evita la deformación plástica del material durante la fractura. La técnica microscópica FESEM también se ha utilizado para analizar la morfología de las superficies de las probetas degradadas tras 130 días de inmersión en agua al igual que las superficies de las muestras sometidas a degradación en condiciones de compost.

El equipo utilizado ha sido el microscopio Zeiss Ultra 55 (Oxford Instruments, Abingdon, Reino Unido) con un voltaje de aceleración de 2 kV. Todas las muestras de fractura han sido previamente recubiertas mediante una fina capa de platino en un dispositivo de recubrimiento por pulverización catódica de alto vacío modelo EM MED20 (Leica Microsystem, Milton Keynes, Reino Unido). Las muestras degradadas tanto en condiciones de inmersión en agua como en condiciones de compost han sido recubiertas con una fina capa de átomos de carbono utilizando el mismo dispositivo de recubrimiento.

### **3.3. Otras técnicas experimentales.**

#### **3.3.1. Ensayo de tracción y flexión.**

La geometría y dimensiones normalizadas de una probeta para el ensayo de tracción se rigen por la norma *UNE-EN ISO 527-2:2012. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión*. La norma empleada para la realización de los ensayos de tracción ha sido la *UNE-EN ISO 527-1:2012. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales*, utilizando el método de control de carrera.

Este ensayo se ha llevado a cabo mediante una máquina universal de ensayos modelo Elib 30 (S.A.E. Ibertest, España). En el caso que nos ocupa la velocidad constante para el control de carrera es de 10 mm min<sup>-1</sup>. Las probetas tienen la forma halterio con dimensiones (150 x 10 x 4) mm<sup>3</sup>. Se ha utilizado un número de probetas no inferior a 5 para cada uno de los compuestos ensayados.

Tanto el ensayo de flexión como la geometría y dimensiones de las probetas normalizadas para llevarlo a cabo están descritas en la norma *UNE-EN ISO 14125:1998 “Compuestos plásticos reforzados con fibras. Determinación de las propiedades de flexión”*.

El equipo utilizado para realizar estos ensayos es el mismo que para el ensayo de tracción. Las probetas rectangulares tienen unas dimensiones de (80 x 10 x 4) mm<sup>3</sup>. La distancia exterior entre los apoyos es de 64 mm. La velocidad a la que se aplica la fuerza de flexión es de 5 mm min<sup>-1</sup>. Al igual que en el ensayo de tracción se ha utilizado un número de probetas no inferior a 5 para cada uno de los compuestos ensayados.

### **3.3.2. Ensayo de dureza.**

La norma empleada bajo la cual se rigen estos ensayos es la *UNE-EN ISO 868:2003. Determinación de la dureza de indentación por medio de un durómetro (dureza Shore)*. La naturaleza de los biocompuestos indica que se debe emplear un durómetro Shore con la escala D, ya que la escala A es para materiales más blandos.

Estos ensayos se han llevado a cabo mediante un durómetro Shore D (Instruments J Bot S.A., Barcelona, España). Las probetas tienen un grosor de al menos 4 mm, empleando las mismas utilizadas en el ensayo de flexión (80 x 10 x 4) mm<sup>3</sup>. Se han utilizado un número de probetas no inferior a 5 para cada uno de los biocompuestos estudiados.

### **3.3.3. Ensayo de impacto.**

La norma que rige este ensayo es la *UNE-EN ISO 179:2011 “Determinación de las propiedades al impacto Charpy”*. Las probetas tienen unas dimensiones de (80 x 10 x 4) mm<sup>3</sup> y no han sido entalladas, se han utilizado las mismas probetas normalizadas del ensayo de flexión. El equipo empleado para el ensayo es una máquina de impacto Charpy (Metrotec S.A., San Sebastián, España) con masas intercambiables para rangos de energías de 1 y 6 J. Para las probetas estudiadas se ha utilizado la masa correspondiente a 1 J. Se han ensayado un número no inferior a 5 de probetas de cada uno de los compuestos estudiados.

### **3.3.4. Temperatura de reblandecimiento y temperatura de flexión bajo carga.**

#### **3.3.4.1. Temperatura de reblandecimiento (VST).**

Este ensayo se ha realizado con una carga de 50 N con una estación Vicat/HDT modelo Deflex 687-A2 (Metrotec S.A., San Sebastián España) según la norma *UNE-EN ISO 306:2013 “Plásticos. Materiales termoplásticos. Determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST)”*. El aceite del baño es una silicona de dimetil siloxano con grupos terminales trimetilsiloxílicos de nombre comercial Dow Corning 200 Fluid - 100 CST (Dow Corning Europe S.A., Seneffe, Bélgica). Se han utilizado dos probetas de dimensiones (40 x 10 x 4) mm<sup>3</sup> por cada ensayo. Se ha repetido el ensayo, utilizando dos probetas nuevamente, si la diferencia de temperaturas entre las dos probetas ha excedido de 2 °C, tal y como la norma indica.

#### **3.3.4.2. Temperatura de flexión bajo carga (HDT).**

El equipo empleado para este ensayo es el mismo con el que se ha determinado la temperatura de reblandecimiento Vicat. La normativa que regula este ensayo es la *UNE-EN ISO 71-1:2013 “Plásticos. Determinación de la temperatura de flexión bajo carga. Parte 1: Método general de ensayo”* y *UNE-EN ISO 75-2:2013 “Plásticos. Determinación de la temperatura de flexión bajo carga. Parte 2: Plásticos y ebonita”*. Las probetas tienen unas dimensiones de (80 x 10 x 4) mm<sup>3</sup>, utilizando dos en cada uno de los ensayos y repitiendo un nuevo ensayo con otras dos probetas si la diferencia de temperatura entre las dos probetas de un mismo ensayo es superior a 2 °C.

### 3.3.5. Análisis capacidad antioxidante.

Analizar la capacidad antioxidante de las partículas de cáscara de avellana es importante para determinar su compatibilidad tanto con el PLA matriz como con el plastificante ELO. Los métodos de determinación de la actividad antioxidante se basan en distintos sistemas generadores de radicales libres. Estos reaccionan con la muestra y en virtud de la capacidad antioxidante de esta se inhibe la generación de estos. Lo que se determina realmente es el efecto antioxidante ya que la actividad antioxidante no se puede medir de forma directa <sup>[146]</sup>. Dada la complejidad de los procesos de oxidación, no existe un método que refleje de forma completa el perfil antioxidante de una muestra, por tanto, es aconsejable trabajar con más de un método.

En primer lugar, se realizó la extracción de los compuestos activos presentes en las muestras mediante extracción asistida por microondas utilizando 60 mL de etanol al 70%, durante 60 segundos a una potencia de 100W. La disolución obtenida se centrifuga y se recoge el líquido sobrenadante. A continuación, se describen los métodos empleados.

#### 3.3.5.1. Método DPPH.

Es una de las maneras para determinar la capacidad antioxidante y se trata de un método espectrofotométrico en el que se utiliza el radical libre estable 2,2-difenil-1-picrilhidracilo, cuyas principales características son su fuerte color violeta y una intensa absorción en la longitud de onda de 515 nm. Al mezclar una solución DPPH con una sustancia que puede donar átomos de H, el color violeta intenso decae a un color residual amarillo pálido propio del grupo picril aún presente, con la consecuente disminución de la absorbancia <sup>[147-149]</sup>.

### 3.3.5.2. Método FRAP.

Es otro de los métodos empleados para determinar la capacidad antioxidante. Este determina la capacidad de la muestra para reducir un complejo férrico con la molécula tripiridil s-triazina (TPTZ) a su forma ferrosa. De este modo, se genera una coloración azul que es proporcional a la capacidad reductora de la muestra (se genera un complejo ferroso-TPTZ) que puede cuantificarse por colorimetría (593 nm). La capacidad de reducir el hierro se considera un índice del poder antioxidante de la muestra, de forma que a mayor capacidad reductora mayor capacidad antioxidante. Para realizar la cuantificación se ha utilizado como patrón un derivado de la vitamina E: Trolox (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-Carboxylic Acid) [147, 149].

### 3.3.5.3. Contenido total en polifenoles y flavonoides.

Para la determinación del contenido total en polifenoles se ha utilizado el método Folin-Ciocalteu, que se basa en la oxidación en medio básico de los grupos hidroxilos de los fenoles por el reactivo de Folin-Ciocalteu (mezcla de fosfomolibdato y fosfotungstato). Tras la oxidación, los iones  $W^{+5}$  y  $Mo^{+5}$  generados aportan una coloración azul que permite su cuantificación mediante espectroscopia UV a 760 nm [147, 150].

Para la determinación del contenido total en flavonoides se ha utilizado un método colorimétrico a 510 nm basado en una reacción de formación de complejos. Los flavonoides forman un complejo de color azul con el  $Al^{+3}$ .

Tanto en el contenido total de polifenoles como en el de flavonoides se ha utilizado como patrón el quercentin, un flavonoide de uso extendido.

### 3.3.6. Ensayo de inmersión en agua.

La norma que rige este ensayo es la *UNE-EN ISO 62:2008. "Plásticos. Determinación de la absorción de agua."* Para evaluar la extensión de los procesos de absorción de agua las probetas de (80 x 10 x 4) mm<sup>3</sup> se sumergen en agua destilada a 23 °C durante períodos de tiempo especificados. La cantidad de agua absorbida se determina mediante la medición de su cambio de masa, diferencia entre la masa inicial y la obtenida tras la inmersión, y se expresa como porcentaje de la masa inicial ( $M_t$ ). Las probetas se secan previamente a 60 °C durante 24 horas mediante un horno de circulación de aire modelo 2001245 Digiheat-TFT (J.P. Selecta S.A., Barcelona, España). Para la medición de las masas se ha utilizado una balanza analítica modelo AG245 (Mettler Toledo Inc., Schwerzenbach, Suiza). La absorción de agua se rige por las Leyes de Fick, pudiendo así calcular un coeficiente de difusión (D) como el valor de la pendiente de la función  $M_t = f(\sqrt{t})$ . Se calcula también el coeficiente de difusión corregido ( $D_c$ ), que tiene en cuenta las dimensiones de la probeta (longitud, anchura y espesor), considerando que el fenómeno de difusión es el mismo en todas las direcciones.

Una vez extraídas, secadas y pesadas, se han vuelto a sumergir para continuar con el ensayo, y así sucesivamente hasta finalizar el mismo.

### 3.3.7. Ensayo de desintegración en condiciones de compost.

Este ensayo se ha llevado a cabo siguiendo la norma *UNE-EN ISO 20200. "Envases y embalajes. Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradación. Programa de ensayo y criterios de evaluación para la aceptación final del envase o embalaje."* Mediante esta norma se determina el grado de desintegración de los biocompuestos expuestos a un ambiente de compostaje en laboratorio. La composición del compost tal y como marca la norma se muestra en la Tabla III.7.

**Tabla III.7.** Composición del compost descrito por la norma.

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

Para evaluar la evolución del proceso de desintegración, las probetas preparadas mediante termocompresión, (20 x 20 x 1) mm<sup>3</sup> y se entierran en este compost. Para el cálculo del grado de desintegración se extraen las probetas respectivas según el período a analizar, se les elimina el compost adherido y lo que queda de la probeta, se considera material no desintegrado. A continuación, se calcula la pérdida de masa o masa desintegrada, como la diferencia de masa entre la probeta antes y después del período de enterramiento, mediante una balanza analítica modelo AG245 (Mettler Toledo Inc., Schwerzenbach, Suiza).

### 3.3.8. Análisis colorimétrico.

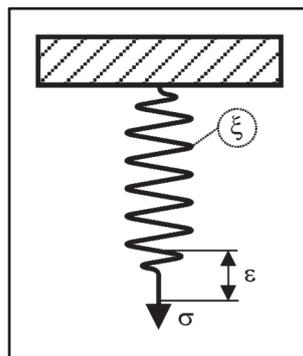
Para el estudio de la degradación tanto por inmersión en agua como en condiciones de compost se ha realizado un estudio colorimétrico con la finalidad de establecer una relación directa entre el color de las muestras degradadas y su composición. Para ello se ha utilizado un espectrofotómetro modelo Colorflex 45°/0° (HunterLab, Reston, EEUU). Se trata de un equipo que mide los factores de reflectancia y de transmitancia espectrales, comparando para cada longitud de onda el flujo radiante reflejado o transmitido por el objeto incidente. Puede trabajar con distintos espacios cromáticos, siendo el L\*, a\*, b\* el elegido ya que es uno de los más habituales. La normativa empleada es la *UNE-EN ISO 11664-4:2011. Colorimetría. Parte 4: Espacio cromático L\*a\*b\* CIE 1976.*

En el espacio cromático CIE  $L^*a^*b^*$  a la coordenada  $L^*$  se la conoce como *Luminosidad* (o claridad) y sus valores van desde 0 a 100. Esta coordenada hace referencia a la cantidad de luz percibida que refleja o transmite el material. La coordenada  $a^*$  se conoce como *Saturación* y define el eje rojo/verde y hace referencia a la desviación del punto acromático correspondiente a la luminosidad, si el color tiende a rojo los valores de  $a^*$  son mayores de 0 y si tiende a verde  $a^*$  es menor de 0. Por otro lado, la coordenada  $b^*$ , conocida como *Ángulo de tono*, define el eje amarillo/azul. En este caso si el color tiende a amarillo  $b^* > 0$  y si tiende a azul  $b^* < 0$ .

Se han tomado 5 mediciones sobre cada una de las probetas degradadas, por inmersión en agua como en condiciones de compost, y se ha sacado la media.

### 3.4. Modelos de comportamiento viscoelástico de materiales poliméricos.

El comportamiento de los sólidos elásticos viene definido por la respuesta de un muelle o resorte según la Ley de Hooke. Por su parte, en el caso de los fluidos newtonianos, su respuesta se rige por la Ley de Newton.



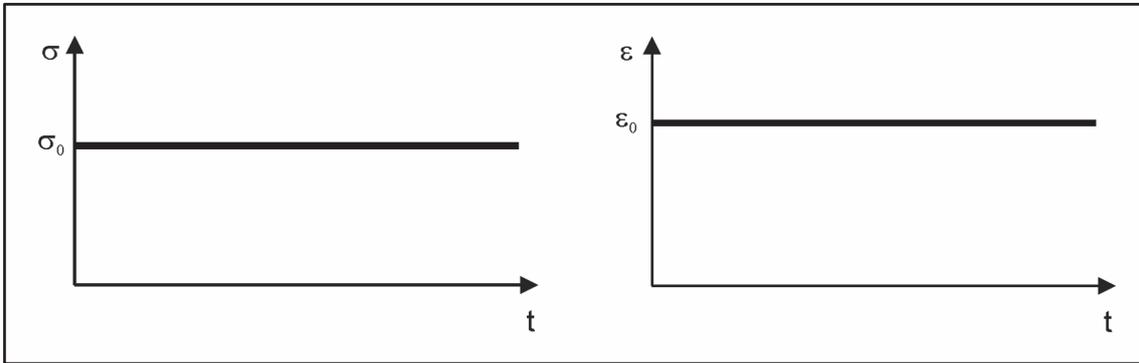
**Figura III.2.** Representación de la Ley de Hooke de un sólido elástico.

En los sólidos elásticos, existe una total proporcionalidad entre la tensión aplicada ( $\sigma$ ) y la elongación producida ( $\epsilon$ ) a través de una constante de proporcionalidad ( $\xi$ ) que está directamente ligada a la rigidez del muelle o resorte,

tal y como establece la Ley de Hooke (Figura III.2). Se trata de una expresión en la que la respuesta es instantánea/inmediata y no depende del tiempo, Ecuación III.1.

$$\sigma = \xi \cdot \varepsilon \quad \text{Ecuación III.1}$$

Así pues, en materiales con un comportamiento puramente elástico, ante la acción de una tensión de tipo constante ( $\sigma = \sigma_0 = cte$ ), la elongación se produce de forma inmediata y es constante con el tiempo ( $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 = cte$ ), tal y como se refleja en la Figura III.3.

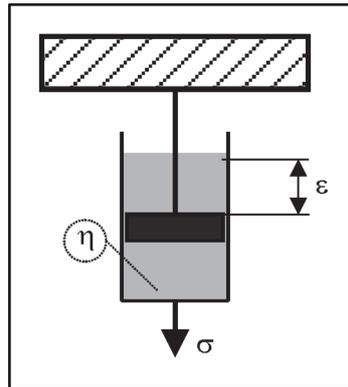


**Figura III.3.** Representación esquemática del comportamiento puramente elástico bajo la acción de tensiones constantes.

En relación a los fluidos newtonianos, Figura III.4, la respuesta es notablemente diferente; ante la acción de una tensión, la elongación es progresiva con el tiempo en tanto en cuanto, tensión ( $\sigma$ ) es proporcional a la velocidad de deformación ( $\frac{d\varepsilon}{dt}$ ), Ecuación III.2.

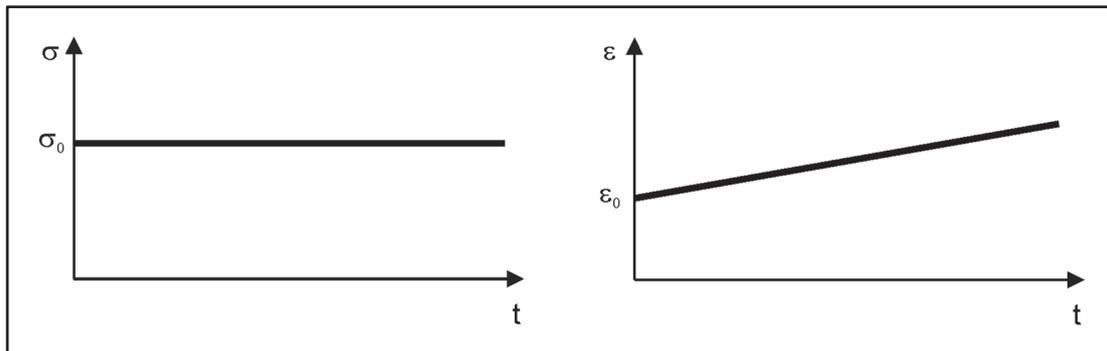
$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad \text{Ecuación III.2}$$

La constante de proporcionalidad representa la viscosidad del fluido en el émbolo ( $\eta$ ).



**Figura III.4.** Representación de la Ley de Newton de un fluido newtoniano.

En fluidos con un comportamiento puramente newtoniano, ante una tensión de tipo constante ( $\sigma = \sigma_0 = cte$ ), la elongación no es constante; parte de un valor inicial instantáneo ( $\varepsilon_0$ ) y crece linealmente con el tiempo, con una pendiente que tiene por valor el cociente entre la tensión aplicada y la constante viscosa ( $\frac{\sigma_0}{\eta}$ ), tal y como se refleja en la Figura III.5.



**Figura III.5.** Representación esquemática del comportamiento puramente newtoniano bajo la acción de tensiones constantes.

Estos modelos ofrecen un excelente rendimiento cuando persiguen explicar el comportamiento de sólidos puramente elásticos o fluidos newtonianos. El problema al que nos enfrentamos en el ámbito de los materiales poliméricos es su naturaleza dual: elástica (o incluso plástica) y viscosa, de tal manera que su comportamiento viene claramente definido por su naturaleza viscoelástica <sup>[151]</sup>. Ello implica una respuesta inicial e invariable con el tiempo, característica de su naturaleza elástica, junto con una respuesta que evoluciona con el tiempo, debido a la componente viscosa del material polimérico <sup>[152]</sup>. Esta naturaleza viscoelástica

implica modelos más complejos que se ajustan en mayor o menor medida a la respuesta ofrecida por el material. Entre estos modelos, es posible distinguir dos grupos claramente diferenciados:

- **Modelos físicos.**

Contemplan el empleo de elementos elásticos (muelles) y viscosos (émbolos) acoplados en serie, paralelo, y en configuraciones complejas. Estos modelos permiten obtener valores numéricos de las constantes elásticas y viscosas de cada uno de los elementos físicos que intervienen en el modelo. Entre estos, destacan los modelos básicos de Maxwell y de Kelvin-Voigt y modelos más complejos como el de Burgers. Estos modelos, en la medida que ofrecen la posibilidad de estimar los valores de las constantes elásticas y viscosas, permiten el análisis fenomenológico del comportamiento del material con claras asignaciones a sus contribuciones elásticas y viscosas.

- **Modelos matemáticos.**

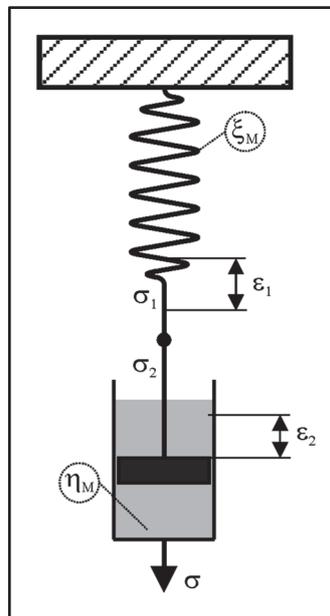
Estos modelos se basan en la identificación de los fenómenos viscoelásticos con diversas funciones matemáticas que se ajustan en gran medida a dichos fenómenos. Con estos modelos, es posible parametrizar el comportamiento viscoelástico de los materiales poliméricos, pero resulta complejo distinguir de forma clara las contribuciones elásticas y viscosas. Entre estos modelos, destacan aquellos basados en las expresiones del tipo potencia, como el modelo de Findley y el de Bailey-Norton.

A continuación, se describen las particularidades de diferentes modelos de viscoelasticidad, partiendo de los básicos hasta modelos más realísticos.

### 3.4.1. Modelos físicos.

#### 3.4.1.1. Modelo de viscoelasticidad de Maxwell.

Uno de los modelos más sencillos para evaluar el comportamiento viscoelástico de los materiales poliméricos es el modelo de Maxwell <sup>[153]</sup>. Este consiste en el acoplamiento en serie de un resorte (elemento elástico) con un émbolo (elemento viscoso), tal y como se muestra en la Figura III.6.



**Figura III.6.** Representación esquemática del modelo viscoelástico de Maxwell.

Siendo:

$\sigma_1$	tensión soportada por el resorte.
$\varepsilon_1$	elongación producida en el resorte al aplicar la tensión $\sigma_1$ .
$\xi_M$	constante elástica del resorte en el modelo de Maxwell.
$\sigma_2$	tensión soportada por el émbolo.
$\varepsilon_2$	deformación producida en el émbolo al aplicar la tensión $\sigma_2$ .
$\eta_M$	constante viscosa del émbolo en el modelo de Maxwell.

De la observación del modelo gráfico es posible establecer que la elongación total es la suma de la elongación en el resorte ( $\varepsilon_1$ ) y la del émbolo ( $\varepsilon_2$ ). En relación a las tensiones, al estar trabajando en serie, las tensiones son iguales (condiciones de iso-tensión).

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 \quad [\text{Igualdad de tensiones}] \quad \text{Ecuación III.3}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad [\text{Adición de deformaciones}] \quad \text{Ecuación III.4}$$

En relación al elemento elástico del modelo de Maxwell, la ecuación básica que rige su comportamiento es la Ley de Hooke, de tal manera que es posible estimar la elongación y su variación con el tiempo tal y como se muestra a continuación.

$$\sigma_1 = \xi_M \cdot \varepsilon_1 \Rightarrow \varepsilon_1 = \frac{\sigma_1}{\xi_M} \Rightarrow \frac{d\varepsilon_1}{dt} = \frac{1}{\xi_M} \cdot \frac{d\sigma_1}{dt} \quad \text{Ecuación III.5}$$

En relación al elemento viscoso (émbolo), la expresión básica que rige su comportamiento viene definida por la Ley de Newton, de tal manera que la variación de la deformación con el tiempo se obtiene de la siguiente manera:

$$\sigma_2 = \eta_M \cdot \frac{d\varepsilon_2}{dt} \Rightarrow \frac{d\varepsilon_2}{dt} = \frac{1}{\eta_M} \cdot \sigma_2 \quad \text{Ecuación III.6}$$

Tal y como se ha definido previamente en la Ecuación III.4, dada la aditividad de elongaciones, se puede expresar en su forma derivada según la Ecuación III.7:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} \quad \text{Ecuación III.7}$$

Substituyendo la Ecuación III.5 y la Ecuación III.6 en los términos correspondientes de la Ecuación III.7 se obtiene:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\xi_M} \cdot \frac{d\sigma_1}{dt} + \frac{1}{\eta_M} \cdot \sigma_2 \quad \text{Ecuación III.8}$$

Considerando las condiciones de iso-tensión definidas en la Ecuación III.3, la expresión general del modelo de Maxwell queda:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\xi_M} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta_M} \cdot \sigma \quad \text{Ecuación III.9}$$

A partir de esta expresión general o básica del modelo de Maxwell, se pueden deducir las expresiones que rigen el comportamiento reológico a fluencia, relajación y recuperación de materiales plásticos.

#### 3.4.1.1.1. Fenómeno de fluencia según modelo de Maxwell.

La condición básica que rige los fenómenos de fluencia o “*creep*” viene definida por la actuación de tensiones constantes ( $\sigma = \sigma_0 = cte$ ). En estas condiciones, es posible afirmar que la derivada de la tensión con respecto del tiempo es nula.

$$\frac{d\sigma}{dt} = 0 \quad \text{Ecuación III.10}$$

Substituyendo la Ecuación III.10 en la expresión general que rige el modelo de Maxwell (Ecuación III.9), queda:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\eta_M} \cdot \sigma \quad \text{Ecuación III.11}$$

Considerando que  $\eta_M$  es un valor constante y que la tensión aplicada  $\sigma = \sigma_0 = cte$ , la integración de esta expresión conduce a la ecuación básica de fluencia según el modelo de Maxwell.

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{\eta_M} \cdot \sigma \cdot t + cte \quad \text{Ecuación III.12}$$

La constante de integración hace referencia al alargamiento inicial ( $\varepsilon_0$ ). Esta expresión indica que la fluencia según el modelo de Maxwell se produce de forma

lineal con el tiempo. Para un determinado nivel de tensiones constante ( $\sigma_0$ ), la expresión quedaría:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \frac{\sigma_0}{\eta_M} \cdot t = \frac{\sigma_0}{\xi_M} + \frac{\sigma_0}{\eta_M} \cdot t = \sigma_0 \cdot \left( \frac{1}{\xi_M} + \frac{1}{\eta_M} \cdot t \right) \quad \text{Ecuación III.13}$$

Si se realiza una analogía con la Ley de Hooke, mediante la cual se relaciona la elongación con la inversa del módulo ( $\varepsilon = \sigma \cdot \frac{1}{E}$ ), y considerando la variación con el tiempo, es posible identificar términos de la siguiente manera:

$$\varepsilon(t) = \sigma \cdot \frac{1}{E(t)} \quad \text{Ecuación III.14}$$

Siendo  $E_M(t)$ , la variación del módulo del material con el tiempo, también denominado “*módulo de fluencia*” o “*módulo de plastodeformación*” para el modelo de Maxwell.

$$E_M(t) = \frac{1}{\frac{1}{\xi_M} + \frac{1}{\eta_M} \cdot t} = \frac{\xi_M \cdot \eta_M}{\eta_M + \xi_M \cdot t} \quad \text{Ecuación III.15}$$

#### 3.4.1.1.2. Fenómeno de relajación según el modelo de Maxwell.

Los fenómenos de relajación o liberación de tensiones se producen cuando un material se somete a condiciones de deformación constante ( $\varepsilon = cte$ ). Por ello, se cumple que la variación de la deformación con el tiempo es nula:  $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$ . Substituyendo esta condición particular en la Ecuación III.9, se deduce:

$$0 = \frac{1}{\xi_M} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta_M} \cdot \sigma \quad \text{Ecuación III.16}$$

Esta es una ecuación diferencial lineal del tipo  $0 = a \cdot y' + b \cdot y$ , cuya resolución considerando las condiciones iniciales  $\sigma = \sigma_0$  para  $t = t_0$ , conduce a la Ecuación III.17:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot e^{-\left(\frac{\xi_M}{\eta_M}\right) \cdot t} \quad \Rightarrow \quad \sigma(t) = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_M}} \quad \text{Ecuación III.17}$$

Donde  $\tau_M = \frac{\eta_M}{\xi_M}$  representa la constante de tiempo correspondiente al proceso de liberación de tensiones. Esta expresión indica que la liberación de tensiones o relajación en el material se produce según una exponencial decreciente.

#### 3.4.1.1.3. Fenómeno de recuperación según el modelo de Maxwell.

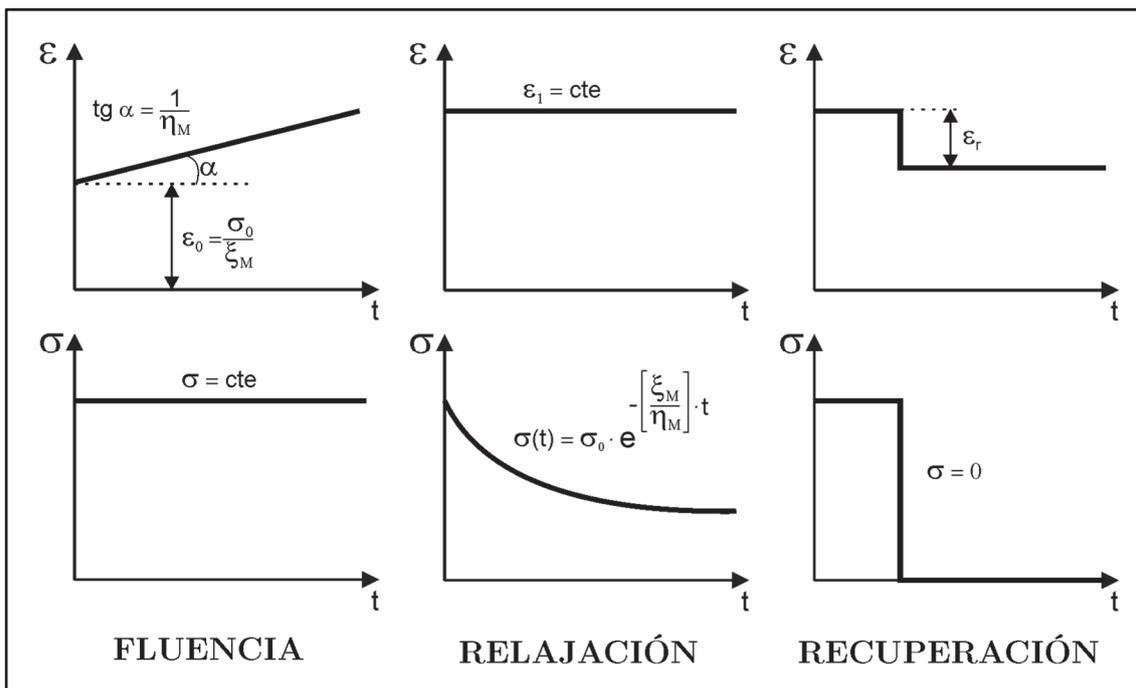
Los procesos de recuperación se producen cuando se elimina la tensión que está soportando el material. En estas condiciones,  $\sigma = 0 = cte$ , la ecuación general del modelo de Maxwell, (Ecuación III.9) queda:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 0 \quad \text{Ecuación III.18}$$

De lo que se puede deducir que la recuperación se produce de forma instantánea y no varía con el tiempo, tal y como se infiere de la integración de la Ecuación III.18.

$$\varepsilon(t) = cte \quad \text{Ecuación III.19}$$

La Figura III.7 muestra un resumen gráfico del modelo de viscoelasticidad de Maxwell. En relación a los fenómenos de fluencia, explica adecuadamente la respuesta elástica inicial para  $t = 0$  mientras que, en relación a la componente viscosa de la fluencia, expone un modelo de crecimiento de la deformación de tipo lineal, que se aleja bastante de la realidad. En cuanto a los procesos de relajación, el modelo de Maxwell, se ajusta de manera bastante coherente a la realidad del fenómeno, con una liberación de tensiones de tipo exponencial decreciente. Por último, en lo que respecta a los fenómenos de recuperación cuando se elimina la tensión, el modelo de Maxwell es capaz de reproducir la recuperación instantánea (puramente elástica) cuando se elimina el estado tensional. No obstante, no predice una recuperación progresiva de la deformación con el tiempo.

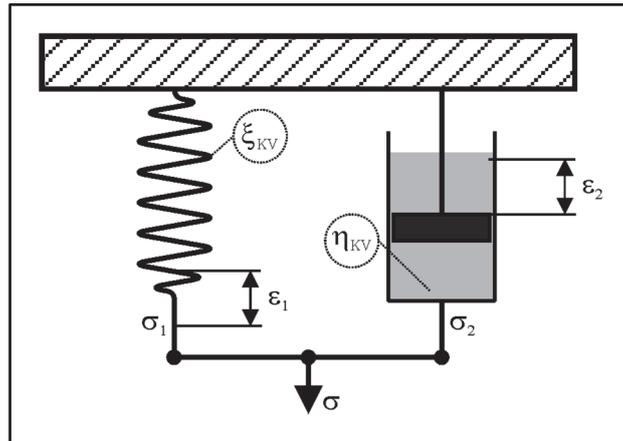


**Figura III.7.** Representación esquemática de la respuesta viscoelástica del modelo de Maxwell (fluencia, relajación y recuperación).

### 3.4.1.2. Modelo de viscoelasticidad de Kelvin-Voigt.

Otro modelo que permite abordar la naturaleza viscoelástica en los materiales poliméricos es el de Kelvin-Voigt, que consiste, al igual que el de Maxwell, en la combinación de un elemento elástico (muelle) y un elemento viscoso (émbolo), pero en este caso, ambos elementos se encuentran acoplados en paralelo <sup>[153]</sup>, tal y como refleja la Figura III.8, donde:

- $\sigma_1$       tensión soportada por el resorte.
- $\varepsilon_1$       elongación producida en el resorte al aplicar la tensión  $\sigma_1$ .
- $\xi_{KV}$       constante elástica del resorte en el modelo de Kelvin-Voigt.
- $\sigma_2$       tensión soportada por el émbolo.
- $\varepsilon_2$       deformación producida en el émbolo al aplicar la tensión  $\sigma_2$ .
- $\eta_{KV}$       constante viscosa del émbolo en el modelo de Kelvin-Voigt.



**Figura III.8.** Representación esquemática del modelo viscoelástico de Kelvin-Voigt.

De la simple observación del modelo gráfico se puede afirmar que tanto el resorte como el émbolo van a experimentar la misma deformación y, en este caso, la tensión total aplicada, se corresponderá con la suma de las tensiones en el elemento elástico y el viscoso.

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad [\text{Adición de tensiones}] \quad \text{Ecuación III.20}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 \quad [\text{Igualdad de deformaciones}] \quad \text{Ecuación III.21}$$

En relación al elemento elástico, la Ley de Hooke establece la proporcionalidad entre tensiones aplicadas y deformaciones o elongaciones:  $\sigma_1 = \xi_{KV} \cdot \varepsilon_1$ . En relación al elemento viscoso o émbolo, su comportamiento se rige por la Ley de Newton:  $\sigma_2 = \eta_{KV} \cdot \frac{d\varepsilon_2}{dt}$ , que establece la relación entre las tensiones aplicadas y la velocidad de deformación.

Si se tiene en cuenta la Ecuación III.20 o de aditividad de tensiones:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = \xi_{KV} \cdot \varepsilon_1 + \eta_{KV} \cdot \frac{d\varepsilon_2}{dt} \quad \text{Ecuación III.22}$$

Considerando que, las deformaciones son idénticas en el modelo, en el resorte y el émbolo (Ecuación III.21), la expresión general de viscoelasticidad del modelo de Kelvin-Voigt queda:

$$\sigma = \xi_{KV} \cdot \varepsilon + \eta_{KV} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad \text{Ecuación III.23}$$

#### 3.4.1.2.1. Fenómeno de fluencia según el modelo de Kelvin-Voigt.

Como se ha descrito previamente, la condición de fluencia se relaciona con las deformaciones crecientes frente la acción de tensiones constantes ( $\sigma = cte$ ), de tal manera que la Ecuación III.23 queda:

$$\xi_{KV} \cdot \varepsilon + \eta_{KV} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} = cte \quad \text{Ecuación III.24}$$

La integración de esta expresión, considerando que la deformación para tiempos infinitos vendrá dada por la relación correspondiente a la Ley de Hooke en el elemento elástico,  $\varepsilon(t \rightarrow \infty) = \frac{\sigma_0}{\xi_{KV}}$ , queda:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\xi_{KV}} \cdot \left[ 1 - e^{-\left(\frac{\xi_{KV}}{\eta_{KV}}\right)t} \right] \Rightarrow \varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\xi_{KV}} \cdot \left[ 1 - e^{-\frac{t}{\tau_{KV}}} \right] \quad \text{Ecuación III.25}$$

Siendo  $\tau_{KV} = \frac{\eta_{KV}}{\xi_{KV}}$  la constante de tiempo que rige el proceso de fluencia o incremento de deformación con el tiempo. De igual manera a conforme se ha descrito anteriormente, por analogía con la expresión general de la Ley de Hooke,  $\left( \varepsilon = \sigma \cdot \frac{1}{E} \right)$ , se pueden identificar términos para las correspondientes variaciones con el tiempo (exceptuando la tensión que se mantiene constante en un proceso de fluencia),  $\varepsilon(t) = \sigma \cdot \frac{1}{E(t)}$ . De esta manera, es posible obtener la expresión que rige el módulo de fluencia o plastodeformación según el modelo de Kelvin-Voigt.

$$E_{KV}(t) = \frac{1}{\frac{1}{\xi_{KV}} \cdot \left[ 1 - e^{-\left(\frac{\xi_{KV}}{\eta_{KV}}\right)t} \right]} = \frac{\xi_{KV}}{1 - e^{-\left(\frac{\xi_{KV}}{\eta_{KV}}\right)t}} \quad \text{Ecuación III.26}$$

### 3.4.1.2.2. Fenómeno de relajación según el Modelo de Kelvin-Voigt.

La condición básica de relajación se cumple cuando se mantiene la deformación constante ( $\varepsilon = \varepsilon_0 = cte$ ), de tal manera que  $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$ . Realizando estas consideraciones en la expresión general de viscoelasticidad según modelo de Kelvin-Voigt (Ecuación III.23), se tiene:

$$\sigma = \xi_{KV} \cdot \varepsilon_0 = cte \quad \text{Ecuación III.27}$$

Como se puede intuir, esta expresión indica que, bajo una deformación constante, la tensión la soporta únicamente el componente elástico y, en consecuencia, no hay relajación o liberación de tensión con el paso del tiempo.

### 3.4.1.2.3. Fenómeno de recuperación según el Modelo de Kelvin-Voigt.

Al eliminar la tensión que soporta un componente ( $\sigma = 0$ ), la expresión general del modelo de Kelvin-Voigt (Ecuación III.23) queda de la siguiente manera:

$$\xi_{KV} \cdot \varepsilon + \eta_{KV} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} = 0 \quad \text{Ecuación III.28}$$

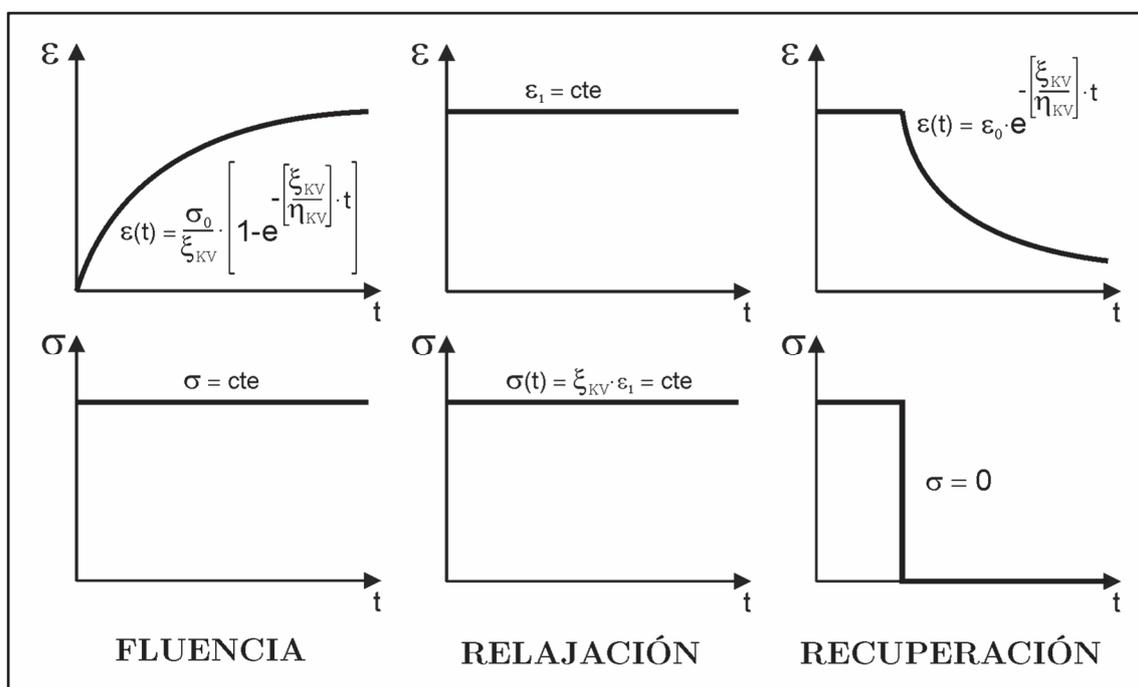
La resolución de esta ecuación diferencial con la condición inicial  $\varepsilon(t = 0) = \varepsilon_0$  en el momento de eliminar la tensión:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot e^{-\left(\frac{\xi_{KV}}{\eta_{KV}}\right) \cdot t} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{KV}}} \quad \text{Ecuación III.29}$$

Siendo  $\tau_{KV} = \frac{\eta_{KV}}{\xi_{KV}}$  la constante de tiempo que rige una recuperación exponencial de la deformación con el paso del tiempo.

De manera gráfica, la Figura III.9 muestra la respuesta viscoelástica de un sistema bajo las directrices del modelo de Kelvin-Voigt. Entre las bondades de este modelo, destaca la forma en la que describe los fenómenos de fluencia con un incremento exponencial de la deformación con el tiempo. No obstante, no explica

la deformación instantánea derivada del elemento elástico. En relación a los fenómenos de relajación, este modelo encuentra una gran limitación en tanto en cuanto, no explica la liberación de tensiones con el tiempo cuando un componente se somete a unas condiciones de deformación constante. Finalmente, en relación a la recuperación de deformaciones al eliminar la tensión, el modelo afina muy bien en lo referente al decrecimiento exponencial de la deformación que, de nuevo, encuentra limitaciones al no explicar la recuperación instantánea que se produce en el componente como consecuencia del elemento puramente elástico.

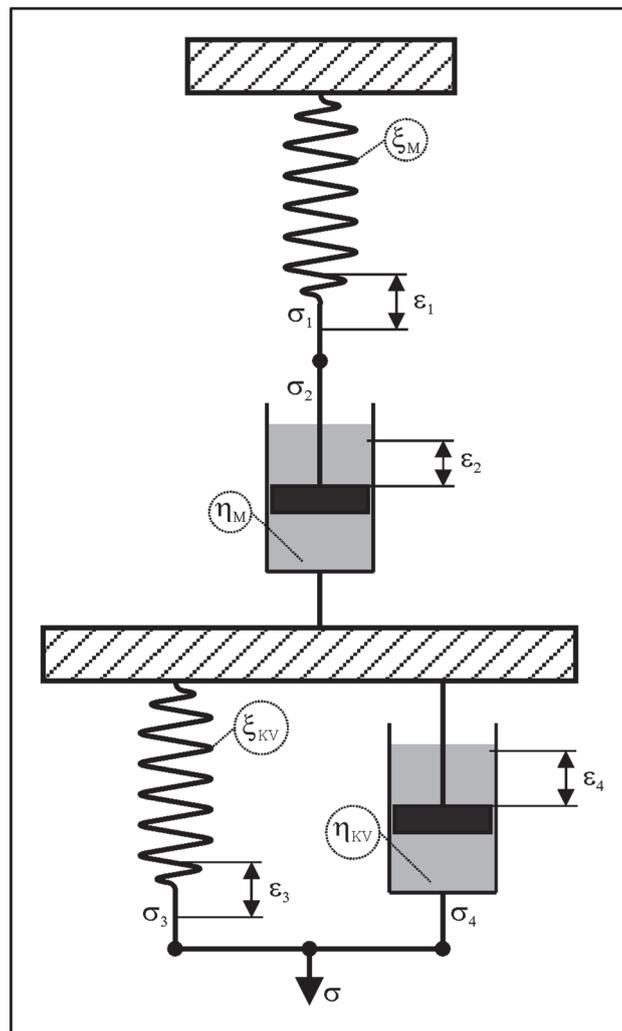


**Figura III.9.** Representación esquemática de la respuesta viscoelástica del modelo de Kelvin-Voigt (fluencia, relajación y recuperación).

### 3.4.1.3. Modelo combinado de Burgers.

Como se ha descrito en los apartados anteriores, los modelos de Maxwell y de Kelvin-Voigt muestran una aproximación fenomenológica bastante interesante a la respuesta viscoelástica. No obstante, se ha podido comprobar que ninguno de los dos modelos básicos explica con un alto grado de fiabilidad los fenómenos ligados a la naturaleza viscoelástica de los materiales poliméricos. También ha quedado patente que las limitaciones de cada uno de los modelos quedan claramente

cubiertas o solucionadas con el otro modelo básico. Así, pues, parece bastante lógico que la combinación de ambos modelos básicos va a dar lugar a modelos más reales que permitan predecir y validar el comportamiento viscoelástico en materiales poliméricos. Entre los modelos combinados simples, destaca el modelo de Burgers que contempla un acoplamiento de un modelo de Maxwell y uno de Kelvin-Voigt en serie <sup>[126, 154, 155]</sup>, tal y como se muestra en el esquema de la Figura III.10.



**Figura III.10.** Representación esquemática del modelo viscoelástico combinado de Burgers.

Siendo:

- $\sigma$  tensión aplicada a todo el sistema.
- $\sigma_1$  tensión soportada por el resorte en el modelo de Maxwell.
- $\varepsilon_1$  elongación producida en el resorte al aplicar la tensión  $\sigma_1$ .

$\xi_M$	constante elástica del resorte en el modelo de Maxwell.
$\sigma_2$	tensión soportada por el émbolo en el modelo de Maxwell.
$\varepsilon_2$	deformación producida en el émbolo al aplicar la tensión $\sigma_2$ .
$\eta_M$	constante viscosa del émbolo en el modelo de Maxwell.
$\sigma_3$	tensión soportada por el resorte en el modelo de Kelvin-Voigt.
$\varepsilon_3$	elongación producida en el resorte al aplicar la tensión $\sigma_3$ .
$\xi_{KV}$	constante elástica del resorte en el modelo de Kelvin-Voigt.
$\sigma_4$	tensión soportada por el émbolo en el modelo de Kelvin-Voigt.
$\varepsilon_4$	deformación producida en el émbolo al aplicar la tensión $\sigma_4$ .
$\eta_{KV}$	constante viscosa del émbolo en el modelo de Kelvin-Voigt

Como se deduce de la representación gráfica del modelo de Burgers, el alargamiento global se define como la suma de los alargamientos propios de los modelos de Maxwell y Kelvin-Voigt:

$$\varepsilon = \varepsilon_M + \varepsilon_{KV} \quad \text{Ecuación III.30}$$

En los apartados anteriores, se han obtenido las expresiones correspondientes a la fluencia según el modelo de Maxwell (Ecuación III.13) y de Kelvin-Voigt (Ecuación III.25). Considerando las constantes propias de cada uno de los modelos, para la disposición de Maxwell, se tiene la siguiente relación:

$$\varepsilon_M(t) = \frac{\sigma_0}{\xi_M} + \frac{\sigma_0}{\eta_M} \cdot t \quad \text{Ecuación III.31}$$

mientras que para la disposición de Kelvin-Voigt la relación es la siguiente:

$$\varepsilon_{KV}(t) = \frac{\sigma_0}{\xi_{KV}} \cdot \left[ 1 - e^{-\left(\frac{\xi_{KV}}{\eta_{KV}}\right) \cdot t} \right] \Rightarrow \varepsilon_{KV}(t) = \frac{\sigma_0}{\xi_{KV}} \cdot \left[ 1 - e^{-\frac{t}{\tau_{KV}}} \right] \quad \text{Ecuación III.32}$$

Siendo  $\tau_{KV} = \frac{\eta_{KV}}{\xi_{KV}}$  la constante de tiempo que rige una recuperación exponencial de la deformación con el paso del tiempo.

Teniendo en cuenta la Ecuación III.26 de aditividad de las contribuciones del modelo de Maxwell y de Kelvin-Voigt a la deformación total, se tiene la expresión general de fluencia según el modelo combinado de Burgers.

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\xi_M} + \frac{\sigma_0}{\eta_M} \cdot t + \frac{\sigma_0}{\xi_{KV}} \cdot \left[ 1 - e^{-\left(\frac{\xi_{KV}}{\eta_{KV}}\right) \cdot t} \right] \quad \text{Ecuación III.33}$$

La principal versatilidad del modelo de Burgers es que con tan solo 4 parámetros se ajusta de forma adecuada a los resultados experimentales, aportando una base sólida para llevar a cabo el análisis viscoelástico de sistemas poliméricos con y sin cargas.

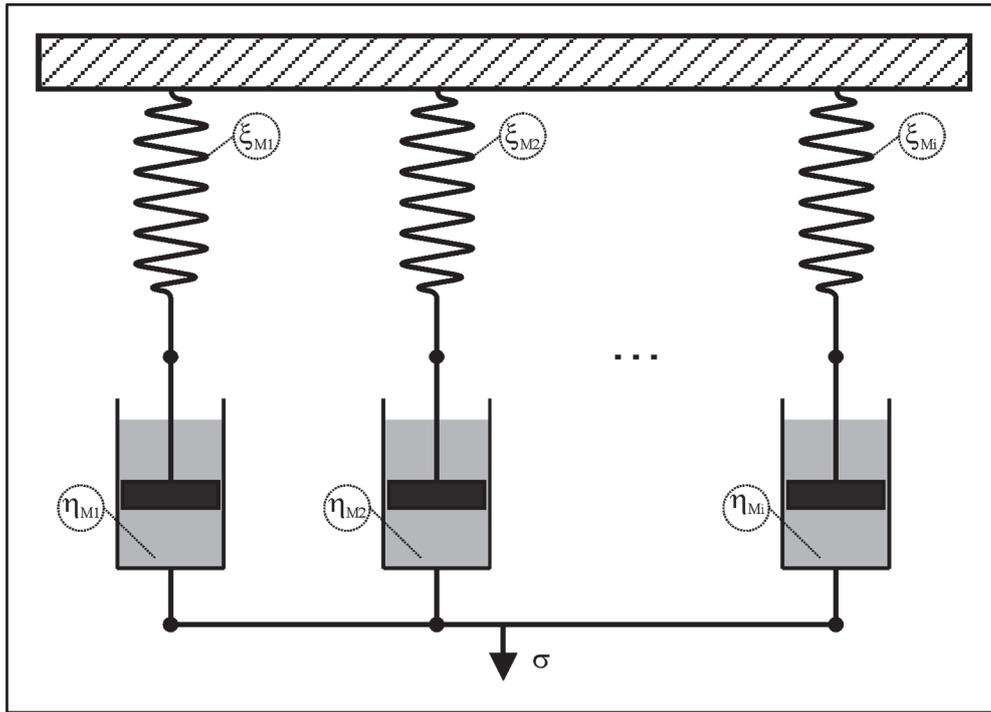
#### 3.4.1.4. Modelos formados por “ $i$ ” elementos.

Como se puede intuir, a medida que se aumenta el número de elementos elásticos y viscosos en un modelo de viscoelasticidad, el grado de ajuste es notablemente superior. Por ello, también es bastante habitual trabajar con modelos definidos de forma genérica para un número indeterminado de elementos básicos (Maxwell o Kelvin-Voigt) acoplados en serie o en paralelo.

La Figura III.11 muestra una representación esquemática del modelo de Maxwell generalizado con “ $i$ ” elementos. Para llevar a cabo el análisis mediante este tipo de modelos, se determinan las expresiones generales básicas y se procede a llevar a cabo el sumatorio correspondiente. Para cada uno de los elementos de Maxwell presentes en el modelo generalizado, se tiene, según la Ecuación III.17:

$$\sigma_i(t) = \varepsilon_0 \cdot \xi_{Mi} \cdot e^{-\left(\frac{\xi_{Mi}}{\eta_{Mi}}\right) \cdot t} = \varepsilon_0 \cdot \xi_{Mi} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{Mi}}} \quad \text{Ecuación III.34}$$

Siendo  $\tau_{Mi} = \frac{\eta_{Mi}}{\xi_{Mi}}$  la correspondiente constante de tiempo para cada uno de los elementos.



**Figura III.11.** Representación esquemática del modelo de Maxwell con “i” elementos.

Como la tensión total se distribuye entre los diferentes elementos de Maxwell, la tensión total, será la suma de la tensión soportada por cada uno de estos elementos, dando lugar a la expresión que permite estudiar los fenómenos de relajación mediante este modelo generalizado.

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_0 \cdot \xi_{Mi} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{Mi}}} = \varepsilon_0 \sum_{i=1}^n \xi_{Mi} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{Mi}}} \quad \text{Ecuación III.35}$$

Si se realiza una analogía con la Ley de Hook ( $\sigma = \varepsilon \cdot E$ ), se pueden identificar términos con la expresión anterior y se obtiene la expresión del módulo de plastodeformación según el modelo generalizado de Maxwell:

$$E_{Mi}(t) = \sum_{i=1}^n \xi_{Mi} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{Mi}}} \quad \text{Ecuación III.36}$$

En cuanto a los fenómenos de fluencia según este modelo generalizado, basta con definir el cociente entre la tensión constante aplicada y el módulo de plastodeformación para obtener la evolución de las deformaciones con el tiempo.

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\sum_{i=1}^n \xi_{Mi} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{Mi}}}} \quad \text{Ecuación III.37}$$

Este tipo de modelos, empiezan a tener gran fiabilidad a medida que el número “i” de elementos se incrementa. Hay que tener en cuenta que el incremento del número de elementos, lleva asociado un incremento notable en el número de parámetros de tal manera que este tipo de modelos requiere el empleo de herramientas matemáticas para el ajuste de los diferentes parámetros. Se trata de modelos ampliamente utilizados en simulación mediante el método de los elementos finitos pero que requieren de un precálculo de los parámetros del modelo mediante ajustes matemáticos complejos.

De manera idéntica, el modelo de Kelvin-Voigt generalizado se puede representar gráficamente tal y como se muestra en la Figura III.12 y se puede llevar a cabo el análisis considerando las expresiones definidas previamente.

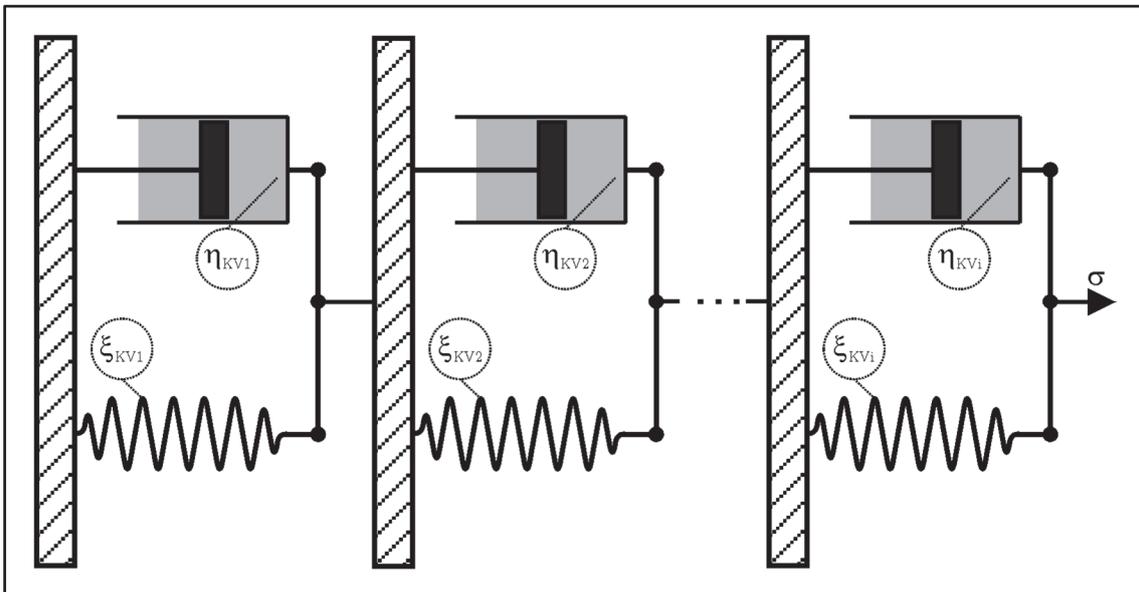


Figura III.12. Representación esquemática del modelo de Kelvin-Voigt con “i” elementos.

### 3.4.2. Modelos matemáticos.

Como se ha comentado anteriormente, existen ciertos modelos que intentan representar los fenómenos viscoelásticos mediante funciones matemáticas. Hay que tener en cuenta que con estos modelos las contribuciones elásticas y viscosas resultan complejas de distinguir.

#### 3.4.2.1.1. Modelo de Findley.

Se trata de un modelo matemático <sup>[154]</sup> simple basado en la ley de potencias que ofrece una expresión general del tipo:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + A_F \cdot t^{n_F} \quad \text{Ecuación III.38}$$

Donde:

$\varepsilon_0$	alargamiento inicial debido a la respuesta elástica inmediata.
$A_F$	primer coeficiente del modelo de Findley (unidades de $s^{-1}$ ).
$n_F$	segundo coeficiente del modelo de Findley (adimensional).

Se trata de un modelo que ofrece unos resultados excelentes cuando los niveles de tensión aplicados y las deformaciones obtenidas se mantienen en niveles bajos.

Además de esta formulación puramente matemática, para pequeñas deformaciones y niveles de tensión relativamente bajos, es posible asimilar y relacionar los parámetros con fenómenos y propiedades intrínsecas de los materiales. Así pues, la Ecuación III.38, también se puede escribir en la forma:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \cdot \left[ \frac{1}{E_0} + \frac{t^{n_F}}{E_F} \right] \quad \text{Ecuación III.39}$$

Donde:

$\sigma_0$	tensión causante de fluencia.
$E_0$	módulo elástico inicial.
$E_F$	módulo de plastodeformación.
$n_F$	segundo coeficiente del modelo de Findley (adimensional).

### 3.4.2.2. Modelo de Bailey-Norton.

Otro modelo importante para estudiar los procesos de viscoelasticidad es el de Bailey-Norton <sup>[156]</sup>, este modelo se define por la Ecuación III.40.

$$\varepsilon(t) = C_{BN1} \cdot \sigma^{C_{BN2}} \cdot t^{C_{BN3}} \quad \text{Ecuación III.40}$$

Donde:

$C_{BN1}$	primer coeficiente del modelo de Bailey-Norton ( $\text{MPa}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).
$C_{BN2}$	segundo coeficiente del modelo de Bailey-Norton (adimensio.).
$C_{BN3}$	tercer coeficiente del modelo de Bailey-Norton (adimensional).

Para llevar a cabo correctamente este modelo matemático se tiene que cumplir dos restricciones en cuanto al segundo y tercer coeficiente se refiere. Por un lado,  $C_{BN2} > 1$  y por otro,  $0 < C_{BN3} \leq 1$ .



## **IV. Resultados y Discusión**



# **1. Caracterización inicial de materiales utilizados para la obtención de compuestos de termoplásticos biobasados de ácido poliláctico y residuo de cáscara de avellana.**

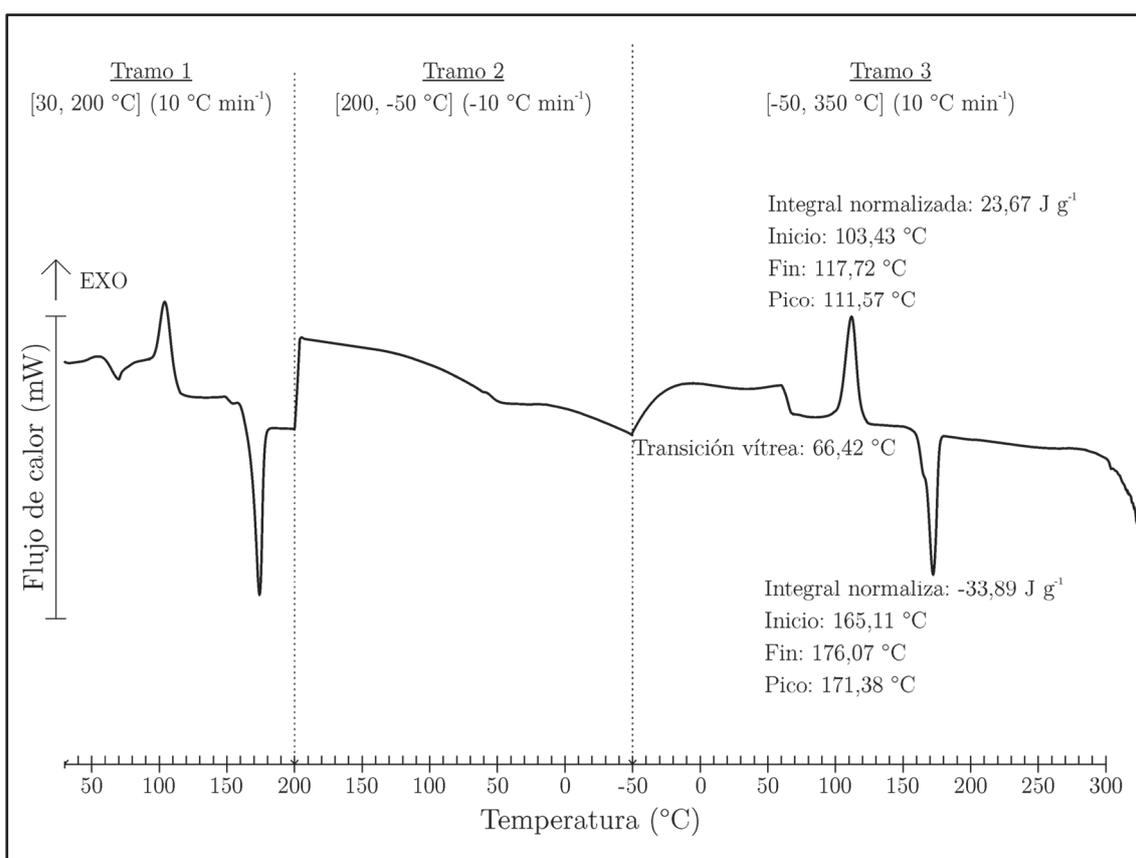
En el desarrollo experimental del presente trabajo, se ha dedicado una etapa previa al estudio y caracterización de los materiales utilizados. Se trata de un análisis de partida que servirá de referencia comparativa con los sucesivos resultados que se obtienen en este estudio sobre la obtención de materiales compuestos biobasados. Para ello se lleva a cabo un análisis completo del PLA utilizado como matriz del material compuesto, y de las partículas de cáscara de avellana utilizadas como carga/refuerzo del mismo. También se caracteriza el aceite de linaza epoxidado, ELO, que se empleará posteriormente como plastificante del biopolímero.

## **1.1. Caracterización de la matriz de PLA.**

En el capítulo anterior se especifica que el PLA utilizado es un biopolímero comercial en forma de pellet (Ingeo 6201D), y aunque el fabricante indique sus principales propiedades en la ficha técnica correspondiente, se procede a su caracterización en laboratorio para establecer algunos de sus parámetros más importantes.

El primer análisis realizado es un estudio mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En el termograma de la Figura IV.1 se observan las principales transiciones térmicas del PLA de partida. Este análisis se ha realizado en tres tramos térmicos. Todos ellos han sido realizados en una atmósfera controlada de nitrógeno con un caudal del mismo de 66 mL min<sup>-1</sup>. La velocidad de calentamiento y de enfriamiento ha sido de 10 °C min<sup>-1</sup> positivos y negativos respectivamente. Un

primer calentamiento [30, 200 °C] elimina la historia térmica del polímero generada durante su procesado anterior. A continuación, un tramo de enfriamiento [200, -50 °C] permite enfriar, de forma lenta y controlada, el material hasta alcanzar la temperatura de -50 °C. Tan solo se aprecia un salto en la línea base correspondiente a la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . El tercer tramo consiste en un calentamiento [-50, 350 °C]. En este último calentamiento es donde se pueden observar claramente las transiciones térmicas características de este polímero, y que se van a analizar a continuación.



**Figura IV.1.** Termograma obtenido del análisis DSC del PLA virgen. Se representan los tres tramos del programa realizado.

El termograma DSC de la Figura IV.1 muestra para el PLA de partida, en el tercer tramo del ensayo, un salto en la línea base alrededor de 66,4 °C, que corresponde a la  $T_g$ , del material. El primer pico, exotérmico, de la curva DSC corresponde al proceso de cristalización fría, caracterizado a través de la temperatura de pico,  $T_{cf}$ , localizada a 111,5 °C y con una entalpía normalizada,

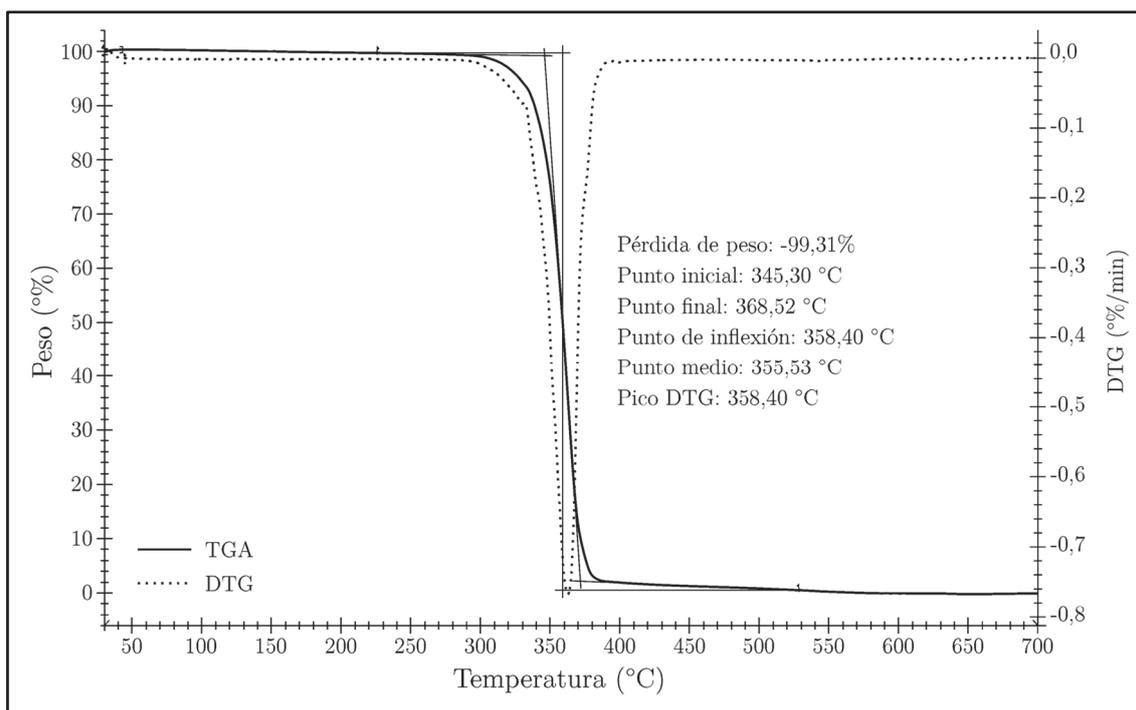
$\Delta H_{cf}$  de 23,7 J g<sup>-1</sup>. Finalmente, el segundo pico, endotérmico, corresponde al proceso de fusión del material, que se caracteriza por una temperatura de pico de fusión,  $T_m$ , de 171,3 °C y una entalpía normalizada de fusión,  $\Delta H_m$ , de -33,9 J g<sup>-1</sup>.

A partir de 300 °C la curva calorimétrica presenta un marcado descenso, indicativo de la degradación térmica del material en atmósfera inerte de nitrógeno. Puesto que el PLA utilizado es un polímero semicristalino, con los datos del termograma DSC se calcula el grado de cristalinidad  $X_{cPLA}$ (%) del polímero, utilizando la Ecuación IV.1:

$$X_{cPLA} (\%) = \left[ \frac{|\Delta H_m| - |\Delta H_{cf}|}{|\Delta H_{100\%}|} \right] \cdot 100 \quad \text{Ecuación IV.1}$$

Donde  $\Delta H_m$  es la entalpía de fusión,  $\Delta H_{cf}$  es la entalpía de cristalización fría,  $\Delta H_{100\%}$  es la entalpía de fusión del PLA 100% cristalino (valor teórico de -93,7 J g<sup>-1</sup>) [45, 93, 94, 98, 104]. El resultado obtenido pone de manifiesto que el PLA utilizado presenta un 11% de cristalinidad, que corresponde con valores similares en referencias analizadas [93, 103, 104].

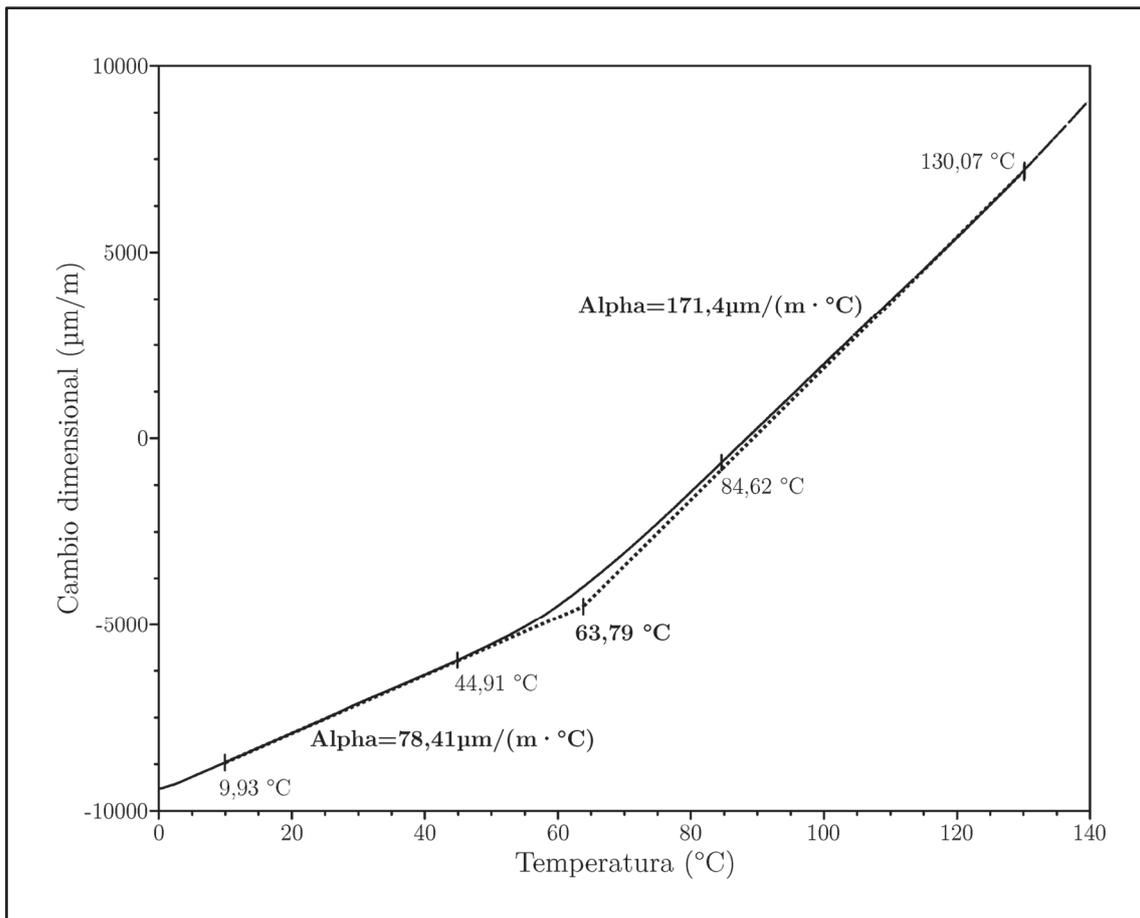
El segundo análisis realizado es el de termogravimetría, TGA, cuya curva se observa en la Figura IV.2. El PLA sin carga muestra un proceso de degradación térmica en una sola etapa. Presenta una buena estabilidad térmica hasta 345 °C y a partir de esta temperatura empieza su degradación térmica, iniciándose la rotura de enlaces. El proceso de degradación finaliza a 368 °C. A esta temperatura el PLA pierde de forma muy rápida prácticamente toda su masa, 99,3%. Según algunos estudios, los principales productos de la degradación del PLA son oligómeros, acetaldéidos, dióxido de carbono, monóxido de carbono y cetonas [100]. El residuo final o ceniza es tan solo del 0,7%, ya que al ser un polímero biodegradable no contiene aditivos ni sustancias inorgánicas. En la Figura IV.2 también se representa la curva DTG correspondiente a la primera derivada de la curva TGA. La temperatura a la que se alcanza el pico de la derivada se corresponde con la temperatura de inflexión obtenida en el análisis TGA e indica el punto donde la velocidad de pérdida de peso es máxima.



**Figura IV.2.** Termogramas correspondientes al análisis TGA y a su primera derivada, DTG, para el PLA virgen.

En tercer lugar, el PLA de partida se ha sometido a un análisis de propiedades termomecánicas, TMA, cuyo resultado se observa en la Figura IV.3. En la gráfica, se representa el cambio dimensional del polímero respecto a la temperatura. El coeficiente de dilatación térmica lineal, CDTL, se determina como la pendiente de las aproximaciones lineales de la curva obtenida (cambio dimensional / temperatura). Al tratarse de un polímero termoplástico, la gráfica obtenida experimentalmente presenta dos tramos bien diferenciados: el primero correspondiente a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea, y el segundo, superiores a la misma. Para temperaturas inferiores a la  $T_g$  del PLA, el valor de CDTL es bajo,  $78,41 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , mientras que por encima de  $T_g$ , este coeficiente obtiene un valor de  $171,4 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . La dilatación del PLA es menor a bajas temperaturas porque el material es más rígido, por debajo de  $T_g$  el comportamiento es el de un sólido elástico. Las cadenas poliméricas presentan muy poca movilidad. Por el contrario, por encima de  $T_g$  el comportamiento es plástico, por lo que la dilatación del PLA es mayor, con valores mayores del CDTL. A estas temperaturas, la movilidad de las cadenas poliméricas del PLA es mayor, habiendo deslizamiento entre ellas, lo que justifica su alta capacidad de dilatación térmica.

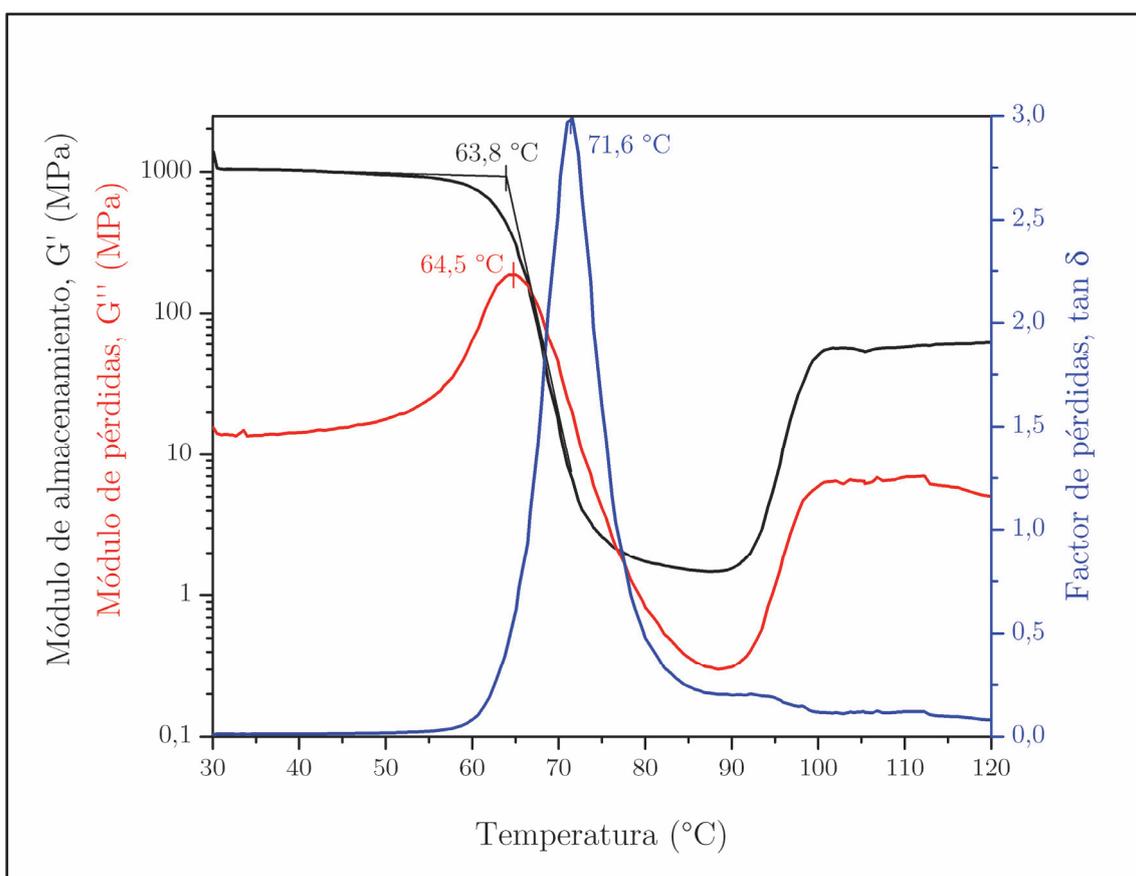
Esta técnica experimental también permite obtener el valor de la  $T_g$  del PLA que es  $63,8\text{ }^\circ\text{C}$ , que gráficamente se corresponde con el punto de intersección de las líneas aproximadas a la curva experimental. Este punto de intersección se corresponde con el cambio de comportamiento del polímero de bajo coeficiente de dilatación térmica lineal a altos valores del mismo parámetro. El punto exacto donde se produce este cambio de sólido elástico a plástico, corresponde a la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ .



**Figura IV.3.** Termograma obtenido mediante análisis TMA del PLA sin carga.

El análisis térmico dinámico-mecánico del PLA sin ninguna carga añadida, permite obtener la variación del módulo de almacenamiento,  $G'$ , del módulo de pérdidas,  $G''$ , y la variación del factor de amortiguamiento,  $\tan \delta$ , en función de la temperatura.

En la Figura IV.4 se observa gráficamente la dependencia de  $G'$  con respecto a la temperatura. A temperaturas inferiores a la temperatura de reblandecimiento o  $T_g$ , los valores de  $G'$  son elevados, ya que corresponden a un comportamiento elástico-vítreo del material. Por ejemplo, para 30 °C el valor de  $G'$  es 1380 MPa. Al aumentar la temperatura, el valor de  $G'$  disminuye drásticamente al superar la  $T_g$  del PLA, debido al cambio de comportamiento elástico-plástico que sufre. Si el material se calienta por encima de esta temperatura y se somete a sollicitaciones mecánicas, se deformaría plásticamente.



**Figura IV.4.** Análisis DMTA con los valores del módulo de almacenamiento,  $G'$ , módulo de pérdidas,  $G''$  y factor de amortiguamiento,  $\tan \delta$  para el PLA virgen.

A una temperatura de 90 °C el valor de  $G'$  disminuye hasta 1,54 MPa. A temperaturas entre 90 y 100 °C, se observa un incremento en los valores del módulo de almacenamiento provocado por el proceso de cristalización fría que presenta el PLA. Los valores de  $G'$  para estas temperaturas van desde los 1,54 MPa hasta los 54,04 MPa respectivamente. El comportamiento del material pasa de ser totalmente

plástico a recuperar cierta elasticidad y el valor de  $G'$  aumenta ligeramente hasta 61,74 MPa, a la temperatura de 120 °C. 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 <sup>[95]</sup>. No obstante, los valores de  $G'$  a temperaturas superiores a  $T_g$  para el PLA utilizado en el presente estudio, son 2 órdenes de magnitud ( $10^2$  MPa) inferiores a los valores por debajo de  $T_g$ . La variación de  $G'$  con la temperatura, pone de manifiesto un importante cambio de comportamiento, de elástico a plástico, del material. El rango de temperatura asociado a este cambio se corresponde a la temperatura de transición vítrea del polímero,  $T_g$ . La estimación de la  $T_g$  del PLA mediante técnicas de análisis térmico mecánico-dinámico se puede llevar a cabo según diferentes criterios. Una de las formas de identificar la transición vítrea es a través de la variación de  $G'$ . Por debajo de la  $T_g$ , el comportamiento del material es altamente rígido. Cuando ocurre la transición vítrea, el material pasa de un comportamiento rígido-elástico a un comportamiento plástico, caracterizado por una disminución considerable de la rigidez y, consecuentemente de  $G'$ . Así pues, según la variación del módulo de almacenamiento con la temperatura, la  $T_g$  se puede estimar como el punto de inicio de la caída drástica en los valores de  $G'$ . Por lo tanto, el valor de la  $T_g$  estará dentro del rango de temperaturas de reblandecimiento que indica  $G'$ , [57, 87 °C]. Dicho valor se obtiene del punto de intersección de las rectas tangentes a cada una de las partes de la curva  $G'$ , donde la primera parte de la curva se corresponde con el comportamiento elástico del material y la segunda con el comportamiento plástico. La  $T_g$  obtenida en este caso para el PLA es 63,8 °C.

Otro de los parámetros analizados mediante esta técnica es el conocido como módulo de pérdidas,  $G''$ . Este módulo representa la respuesta viscosa que ofrece el material cuando se lo somete a un esfuerzo térmico mecánico-dinámico.  $G''$  tiene un comportamiento frente a la temperatura algo diferente a  $G'$ . Otro de los criterios para la estimación de la  $T_g$  es a partir de la evolución del módulo de pérdidas,  $G''$ . En la transición vítrea, la componente viscosa de la respuesta del material se incrementa, ya que el reblandecimiento provoca mayor flujo viscoso en el material como consecuencia de los movimientos de las cadenas poliméricas. Así pues, bajo el

criterio de variación de  $G''$ , se puede estimar el valor de la  $T_g$  a partir del pico máximo de la curva que representa los valores de  $G''$ . Tal y como se observa en la Figura IV.4 la curva correspondiente a  $G''$  presenta un pico máximo, cuyo valor se corresponde con la  $T_g$ , 64,5 °C. A partir de esta temperatura, el valor del módulo empieza a caer hasta los 0,3 MPa para una temperatura de 90 °C aproximadamente. Este comportamiento se atribuye a un fenómeno de disipación de energía en el que están implicados los movimientos cooperativos de las cadenas poliméricas [124], también conocidos como movimientos segmentales dentro del material.

Respecto a la variación del factor de amortiguamiento,  $\tan \delta$ , en función de la temperatura, la gráfica presenta un pico de importante altura, Figura IV.4. Hay que tener en cuenta que  $\tan \delta$  representa la relación entre  $G''$  y  $G'$ , del PLA. A bajas temperaturas el valor de  $\tan \delta$  es muy bajo porque el PLA tiene un comportamiento perfectamente elástico, y alrededor de 60 °C empieza a crecer hasta alcanzar un pico máximo. Para el PLA este pico máximo presenta una intensidad o valor de 3, lo que indica que el PLA presenta un elevado valor en el factor de amortiguamiento. Finalmente, el último de los criterios para la estimación de la  $T_g$  es a través de la evolución de  $\tan \delta$  con la temperatura. Considerando que  $\tan \delta$  es el cociente entre  $G''$  y  $G'$ , y teniendo en cuenta los fenómenos de incremento de movilidad a nivel molecular, cuanto mayor es la ratio  $G''/G'$ , más cerca de la  $T_g$  se encuentra el material. Así pues, muchos autores consideran que el pico de  $\tan \delta$  es una buena estimación del valor de la  $T_g$  de un material ya que simultáneamente tiene en cuenta la evolución de  $G'$  y de  $G''$ . La estimación de la  $T_g$  del PLA según el criterio de la evolución de  $\tan \delta$  [90, 93], es de 71,6 °C tal y como se observa en la Figura IV.4 . Si comparamos las tres temperaturas de transición vítrea obtenidas mediante el análisis térmico mecánico-dinámico (63,8; 64,5 y 71,6 °C para  $G'$ ;  $G''$  y  $\tan \delta$  respectivamente) observamos un gran desfase, aproximadamente de 7 °C, entre las dos primeras y la correspondiente a  $\tan \delta$ . Esto es debido a que el pico de  $\tan \delta$  proporciona la temperatura correspondiente al punto medio de la transición del material entre los estados vítreo y viscoso.

En la gráfica también se observa un ligero incremento de  $\tan \delta$ , por encima de 90 °C, que se corresponde con el cambio de comportamiento del material por el

efecto de la cristalización fría del PLA, como se ha visto anteriormente, para volver a descender pasados unos 10 °C [90, 94, 95]

## 1.2. Caracterización de la HCA.

Las partículas de cáscara de avellana obtenidas a partir del residuo de la industria alimentaria, se someten al proceso de molienda. El producto obtenido se tamiza para estudiar el tamaño de partícula final. La distribución del tamaño de partícula se muestra en la Tabla IV.1. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que predomina el tamaño de partícula inferior a 63  $\mu\text{m}$ . La partícula es tan fina que este tipo de cargas se denominan “harinas celulósicas” por su procedencia natural.

**Tabla IV.1.** % en peso de la distribución del tamaño de partícula de harina de cáscara de avellana.

	Tamaño partícula ( $\mu\text{m}$ )				
	< 63	63-150	150-300	300-450	>450
% en peso	52,26	24,20	22,00	1,26	0,08

En la Figura IV.5 y Figura IV.6 se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de las partículas de harina de cáscara de avellana.

Tanto en la Figura IV.5 a) como en la b), a 500 y 1000 aumentos respectivamente, se observa que la distribución de tamaños es bastante homogénea. Las partículas muestran bordes redondeados y con geometrías redondeadas y ligeramente alargadas.

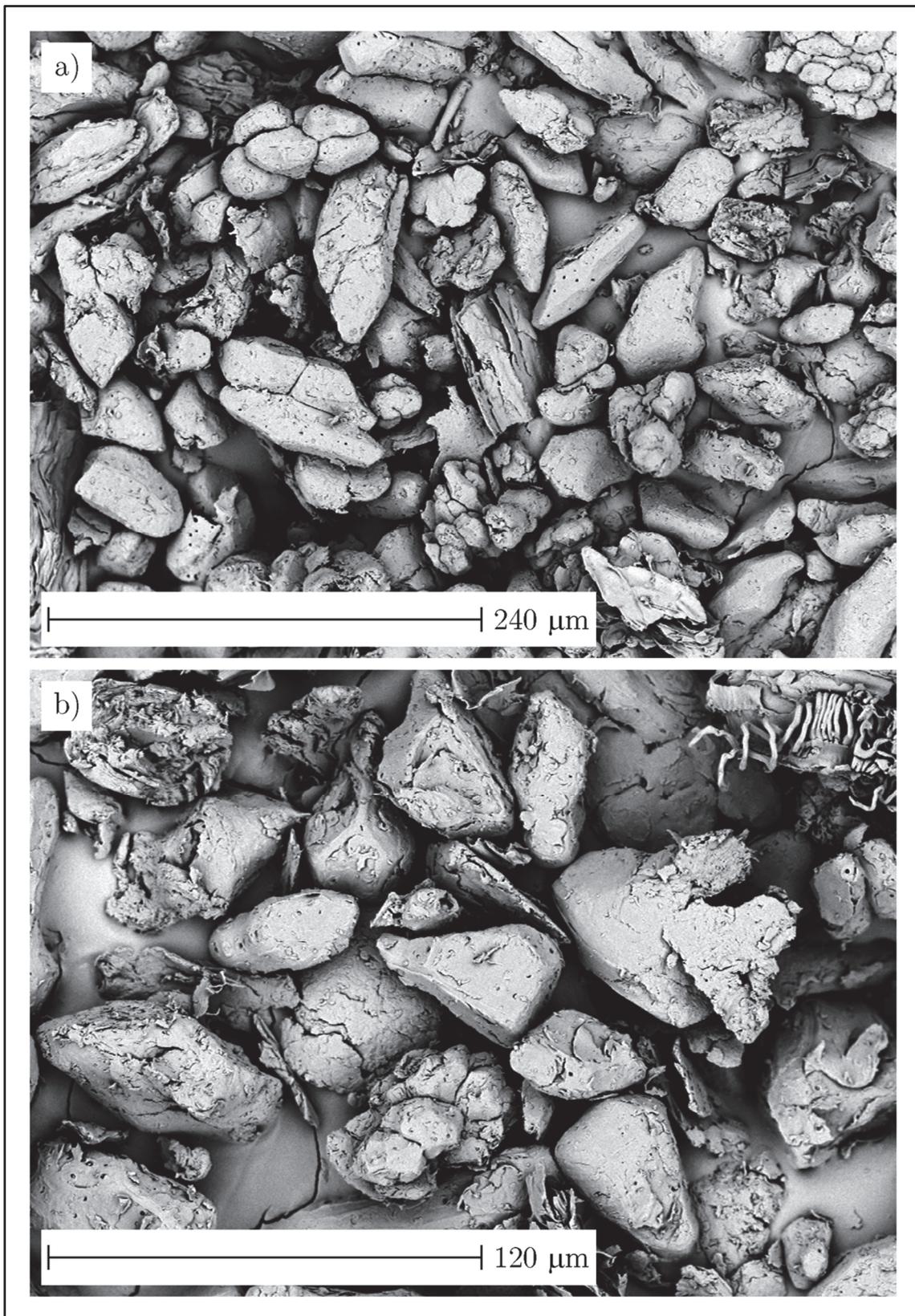


Figura IV.5. Morfología de las partículas de HCA mediante SEM, a) 500X y b) 1000X.

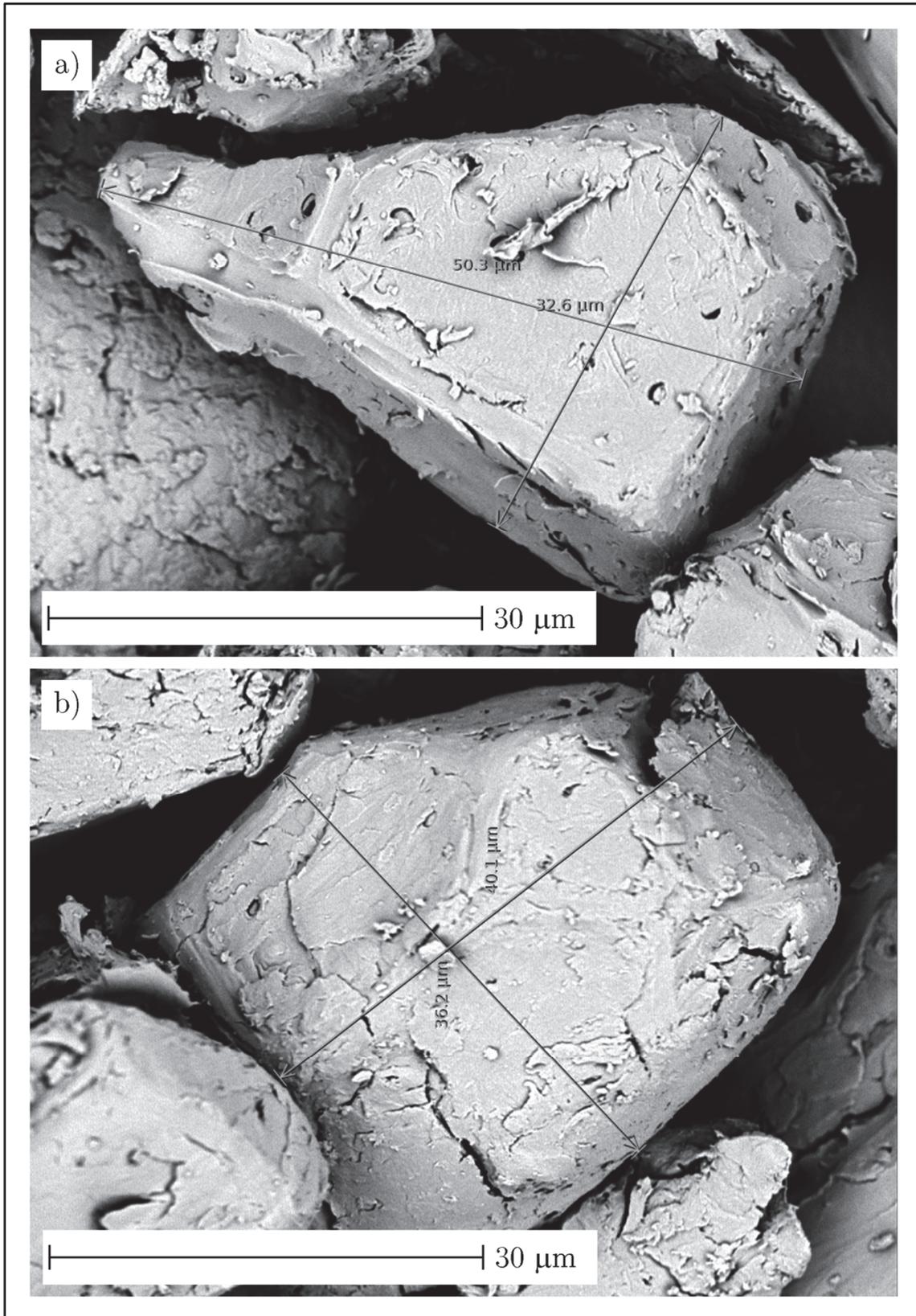
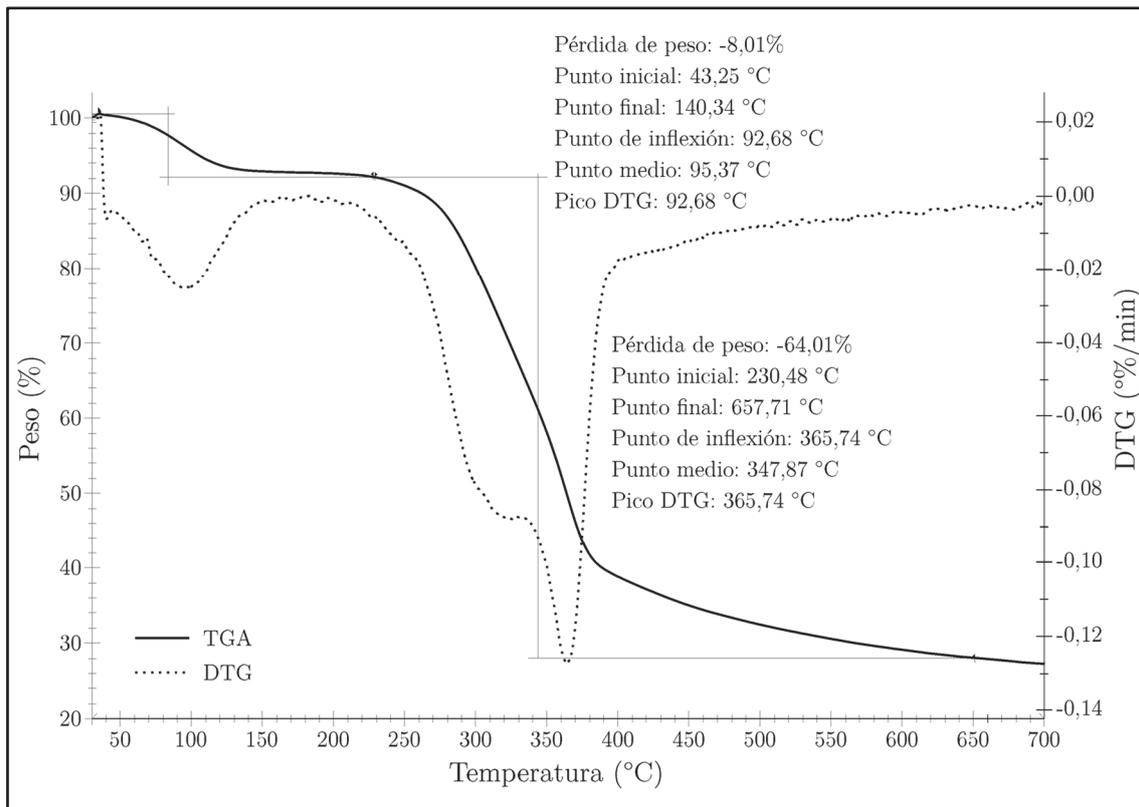


Figura IV.6. Medición de dos partículas de HCA mediante SEM a 4000X, a) y b).

Además, la superficie externa de las partículas presenta muy poca rugosidad; el aspecto es liso y fino, debido seguramente al proceso de molienda mediante molino centrífugo. Este tipo de superficie influirá en el tipo de biocompuestos que se obtendrán y analizarán en el presente estudio <sup>[94, 157]</sup>. La Figura IV.6 a) y b) muestran la morfología y medición de dos partículas de harina de cáscara de avellana realizada a 4000 aumentos mediante la técnica SEM. Todas las medidas tomadas no superan los 50  $\mu\text{m}$  como era de esperar tras los valores obtenidos en la Tabla IV.1.

En la Figura IV.7 se representa la curva termogravimétrica obtenida en la caracterización de la HCA. La curva correspondiente a las partículas naturales utilizadas en el presente estudio, presenta un primer descenso, que empieza sobre los 40 °C y termina cerca de los 140 °C, que supone una pérdida de peso de alrededor del 8%. Esto es debido a la pérdida de humedad de las partículas de agrorresiduo. La mayor pérdida de peso, aproximadamente del 64%, se observa a partir 230 °C, y corresponde a la degradación de la celulosa, hemicelulosa y lignina de las partículas de HCA. En primer lugar, se degrada la hemicelulosa, seguida de la celulosa y lignina. Perinovic y col. establecen que la degradación de los polisacáridos, hemicelulosa y celulosa empieza entre 220-290 °C, y la lignina a 200-500 °C. La lignina presenta un proceso de degradación más lento, por lo que el último tramo de la curva TGA de la HCA presenta una pendiente relativamente baja hasta alcanzar 700 °C, temperatura a la que termina el análisis. La degradación completa ocurre alrededor de 650 °C, quedando una ceniza o residuo carbonoso final del 28% procedente principalmente de la lignina <sup>[11, 16, 32, 100]</sup>.

Al igual que en la Figura IV.2 correspondiente al PLA la Figura IV.7 no solo muestra el termograma TGA de la harina de cáscara de avellana, sino también su primera derivada, DTG. Como se ha visto con anterioridad, la pérdida de peso en el caso de la HCA se produce en dos etapas. Como consecuencia de estas, la curva DTG presenta dos picos. El primer pico aparece a 92,7 °C y se corresponde con la máxima velocidad de pérdida de peso debido a la humedad presente en el material lignocelulósico. El segundo pico se presenta a 365,7 °C e indica la máxima velocidad de pérdida de peso al degradarse la hemicelulosa, celulosa y lignina.



**Figura IV.7.** Termogramas correspondientes al análisis TGA y a su primera derivada para las partículas de HCA.

Comparando el análisis termogravimétrico obtenido para la HCA con los termogramas de otros residuos celulósicos analizados en la bibliografía, la avellana presenta una estabilidad térmica algo superior, sobre todo ralentizando el proceso de degradación térmica. Los estudios consultados de Copur y col., ponen de manifiesto que esto es debido a que la cáscara de avellana es uno de los residuos lignocelulósicos con mayor contenido en lignina, concretamente 35,1%. Otros agrorresiduos presentan menores contenidos en lignina como el 15% la paja de cereales, 20% el carpelo de algodón, 30% las maderas blandas, 18% la madera de abeto, 21% el hueso de aceituna, etc. [32, 137]. Como consecuencia del alto contenido lignocelulósico de la cáscara de avellana, y como se ha mencionado anteriormente, su total degradación está alrededor de 650 °C.

Precisamente este alto contenido en lignina hace que la cáscara de avellana presente tanta dureza y rigidez. Esta característica es la responsable de que durante el proceso de molienda las partículas adquieran formas redondeadas y de tamaños

homogéneos. Residuos lignocelulósicos de menores durezas presentan formas de partículas más irregulares, astilladas y con formas fibrilares, como el serrín, la cáscara de arroz, la pinocha, etc. [6, 42, 43, 137].

Además, y debido a que en gran parte de la bibliografía analizada se le atribuyen propiedades antioxidantes a la cáscara de avellana, se lleva a cabo un análisis para determinar esta propiedad, la cual afectará de manera directa a todos los biocompuestos que contengan la HCA como carga. Para ello, se utilizan dos métodos experimentales para saber la capacidad antioxidante, DPPH y FRAP, basados en la captación de distintos radicales libres y en la capacidad de reducción férrica respectivamente. Para determinar el contenido en polifenoles y flavonoides, que son los compuestos que aportan propiedades antioxidantes naturales, se utiliza el método Folin-Ciocalteu. Los resultados obtenidos se observan en la Tabla IV.2.

**Tabla IV.2.** Capacidad antioxidante de la harina de cáscara de avellana y compuestos que contiene.

Capacidad antioxidante		Sustancias antioxidantes	
DPPH (%RSA)	FRAP (mg Trolox g <sup>-1</sup> muestra)	Polifenoles (mg quercetina g <sup>-1</sup> muestra)	Flavonoides (mg quercetina g <sup>-1</sup> muestra)
54 ± 5	1,40 ± 0,02	2,84 ± 0,38	0,96 ± 0,02

Con la técnica basada en la estabilidad del radical 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH) atribuida a la deslocalización del electrón desapareado, se obtiene un porcentaje de inhibición de radicales de alrededor de un 54%. Este valor indica la existencia de una considerable capacidad antioxidante.

La técnica FRAP determina la capacidad antioxidante de manera indirecta ya que se basa en el poder que tiene una sustancia antioxidante para reducir el hierro férrico (Fe<sup>3+</sup>), presente en un complejo férrico-2,4,6-tripiridil-s-triazina (TPTZ), hasta la forma ferrosa (Fe<sup>2+</sup>). Mediante esta técnica el valor obtenido tal y como se observa en la Tabla IV.2 es de 1,4 mg Trolox g<sup>-1</sup> de muestra (en comparación con el estándar de Trolox), lo que muestra cierta capacidad antioxidante. El método Folin-Ciocalteu se usa para determinar y cuantificar los fenoles totales. Se basa en la capacidad de los fenoles para reaccionar con agentes

oxidantes. El reactivo utilizado contiene molibdato y tungstato sódico, los cuales reaccionan con cualquier tipo de fenol, formando complejos fosfomolibdico-fosfotúngstico. La transferencia de electrones a pH básico reduce los complejos anteriores en óxidos, cromógenos de color azul intenso, de molibdeno y tungsteno, siendo proporcional este color al número de grupos hidroxilo de la molécula <sup>[158]</sup>. Los valores obtenidos para los polifenoles y flavonoides son de 2,84 y 0,96 mg de quercetina g<sup>-1</sup> de muestra respectivamente. Estos valores obtenidos son indicativos de cierta actividad antioxidante de HCA <sup>[149]</sup>.

## 2. Efecto de la adición de partículas de HCA sobre las propiedades de compuestos termoplásticos biobasados de PLA.

### 2.1. Efecto de la adición de partículas de HCA sobre las propiedades mecánicas de los compuestos biobasados de PLA.

El estudio de la variación de la respuesta mecánica de los biocompuestos en función de los contenidos de HCA, permitirá determinar el efecto de la misma sobre el comportamiento del material.

**Tabla IV.3.** Propiedades a flexión de los biocompuestos con diferentes % en peso de harina de cáscara de avellana y del PLA puro.

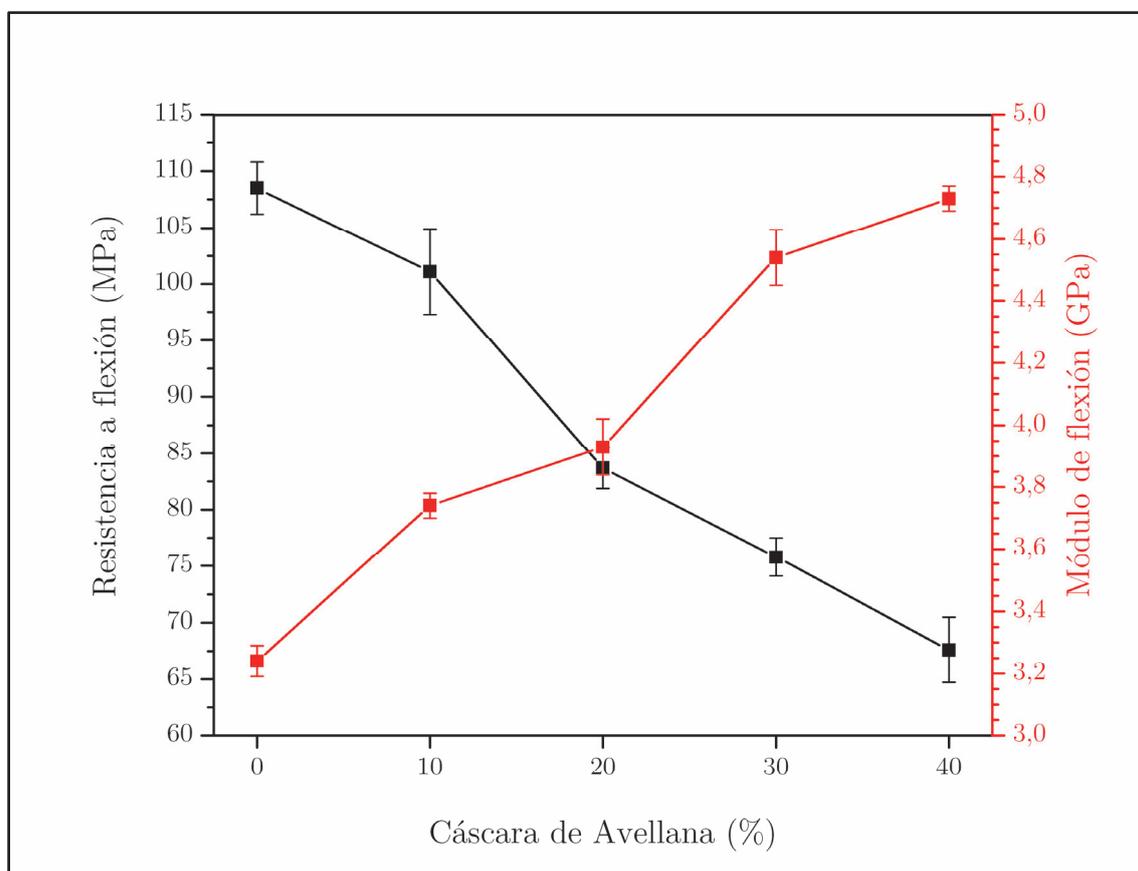
Nomenclatura	Contenido de HCA (% en peso)	Módulo de flexión (GPa)	Resistencia a flexión (MPa)
PLA	0	3,24 ±0,05	108,5 ±2,2
PLA90-HCA10	10	3,74 ±0,04	101,1 ±3,8
PLA80-HCA20	20	3,93 ±0,09	83,7 ±1,8
PLA70-HCA30	30	4,54 ±0,09	75,8 ±1,7
PLA60-HCA40	40	4,73 ±0,04	67,6 ±2,9

En primer lugar, se muestran los valores correspondientes al ensayo de flexión, Tabla IV.3. Los resultados obtenidos indican que para todas las composiciones de los biocompuestos se obtiene mayor módulo de flexión que el del PLA puro. Para cantidades en peso de 10% de HCA, el módulo de flexión es de 3,74 GPa respecto a 3,24 GPa del PLA puro, lo que supone un incremento de alrededor del 15%. Este incremento aumenta progresivamente con el contenido de carga natural; así para cantidades de 20 y 30 %, el valor obtenido del módulo flexión es de 3,93 GPa y 4,54 GPa, respectivamente. Para 40% en peso de HCA, se obtiene el valor más alto en el módulo de flexión, que fue de 4,73 GPa, valor que respecto al del PLA puro, supone un incremento de alrededor del 46%. Estos resultados ponen de manifiesto que la adición de partículas naturales de cáscara de avellana provoca una mayor rigidez en los compuestos biobasados de matriz de PLA y cargas celulósicas.

Por el contrario, la resistencia a flexión de los biocompuestos disminuye con la adición de HCA. La máxima resistencia a flexión se obtiene para el PLA sin carga, con 108 MPa y disminuye progresivamente con el aumento del contenido de HCA introducido. Para un 10% en peso de partículas celulósicas su valor es 101,1 MPa y disminuye hasta 67 MPa para el biocompuesto con 40% en peso de partícula natural. Este importante descenso pone de manifiesto una falta de transferencia de esfuerzos entre la matriz de PLA y las cargas celulósicas.

Esta disminución de la resistencia a flexión de los ecocompuestos puede ser debido a la falta de interacción entre la partícula y la matriz. La falta de unión entre la partícula celulósica de cáscara de avellana y la matriz polimérica de PLA fragiliza el material. Si no existe adhesión entre la matriz y la carga, o esta es muy baja, los fenómenos de adhesión en la entrecara polímero-partícula son de baja intensidad, e incluso nula. La superficie lisa y suave de las partículas de carga celulósica, no favorece los mecanismos de adhesión física del compuesto PLA/HCA a través de la interferencia mecánica. Alrededor de toda la superficie externa de las partículas lignocelulósicas existe un microhueco o microespacio que favorece el “efecto entalla”, el cual, actúa como concentrador de tensiones, fragilizando por tanto al material. Al aumentar el contenido de partículas de HCA, disminuye la continuidad de la matriz polimérica de PLA, por la presencia de mayor número de

microhuecos, lo que repercute en una menor resistencia a flexión de los compuestos en cuestión [13, 16, 20, 24, 25, 36, 90, 95].



**Figura IV.8.** Valores de la resistencia a flexión y del módulo de flexión en función del contenido de HCA.

En la Figura IV.8 se puede observar gráficamente la tendencia de la respuesta a flexión de los compuestos de matriz de PLA en función del contenido de carga lignocelulósica. Se observa que el módulo de flexión presenta un comportamiento completamente inverso respecto de la resistencia a flexión.

La Tabla IV.4 muestra los resultados obtenidos para el ensayo de resistencia al impacto y de dureza Shore D, tanto para los biocompuestos PLA/HCA como para el PLA puro. Los valores obtenidos para la resistencia al impacto sufren un importante descenso con el aumento de los contenidos en cargas celulósicas. La resistencia al impacto del PLA puro es la más alta con  $16,5 \text{ kJ m}^{-2}$  y disminuye hasta prácticamente la mitad,  $8,7 \text{ kJ m}^{-2}$ , para 40% en peso de HCA. Este

importante descenso en la resistencia al impacto, como se ha visto anteriormente, es debido a que existe una mala interacción en la entrecara entre las partículas de carga natural de HCA y la matriz de PLA. Alrededor de las partículas de HCA dispersas en la matriz de PLA existe falta de adhesión. Este fenómeno facilita el crecimiento de microgrietas por acumulación de tensiones durante el ensayo de impacto. La rotura del biopolímero ocurre con mayor facilidad, es más frágil.

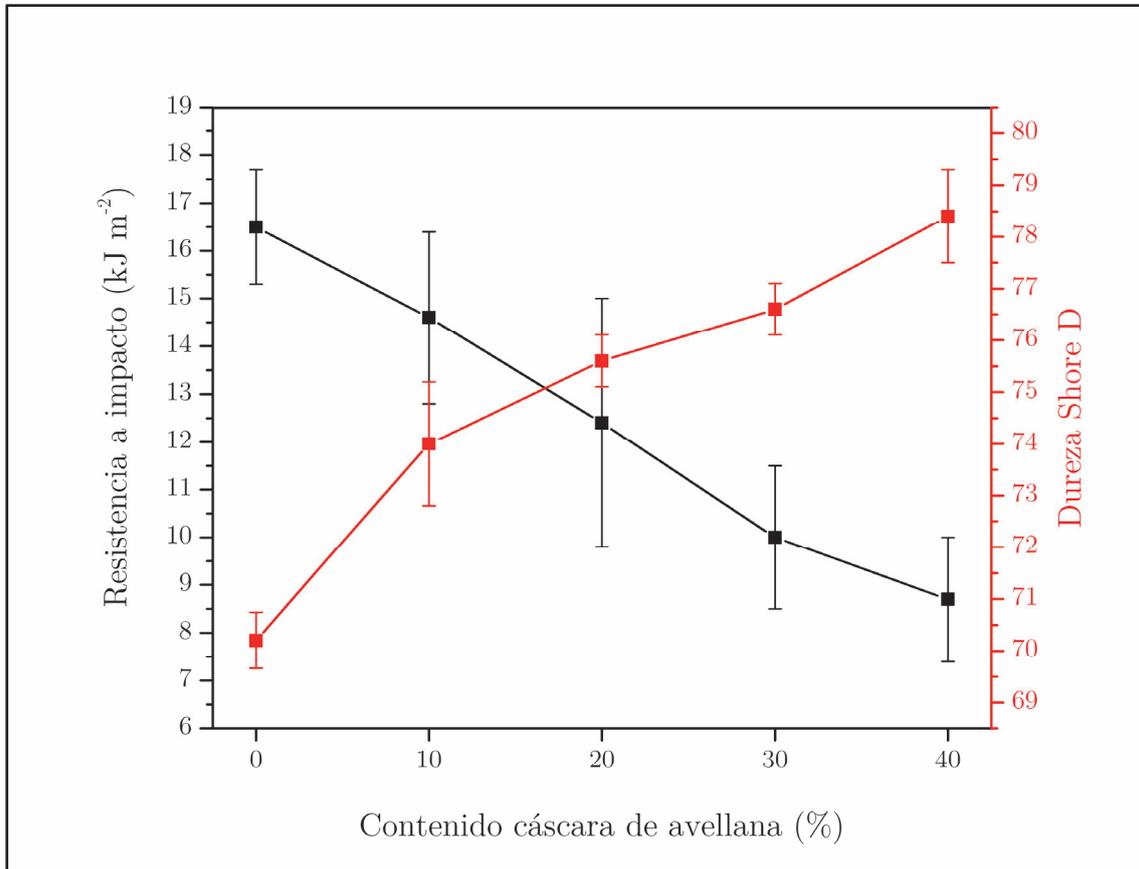
**Tabla IV.4.** Resultados de los ensayos de resistencia a impacto y dureza Shore D para el PLA puro y sus compuestos con diferente contenido de HCA.

Contenido de HCA (% en peso)	Resistencia impacto (kJ m <sup>-2</sup> )	Dureza Shore D (HS <sub>D</sub> )
0	16,5 ±1,2	70,2 ±0,5
10	14,6 ±1,8	74,0 ±1,2
20	12,4 ±2,6	75,6 ±0,5
30	10,0 ±1,5	76,6 ±0,5
40	8,7 ±1,3	78,4 ±0,9

Por otro lado, el aumento de la cantidad de HCA también incrementa la dureza del biocompuesto, y todas las composiciones con diferentes proporciones de HCA son de mayor dureza que el PLA de partida. En la Tabla IV.4 se observa que la dureza Shore D aumenta progresivamente desde un de 74 HS<sub>D</sub> para un 10% en peso de cáscara de avellana a un 78,4 para el 40% en peso. Al compararlo con el PLA sin carga, los incrementos de dureza son de 5,4%, 7,7%, 9% y 11,7% para contenidos en carga celulósica de 10, 20, 30 y 40% en peso, respectivamente. De la misma forma que se ha visto en la variación de los anteriores parámetros de caracterización mecánica, este endurecimiento de los materiales compuestos es debido a que el biocompuesto se hace más rígido y duro con el aumento de la cantidad de carga natural añadida [11, 20, 32, 95].

La Figura IV.9 representa gráficamente los valores mostrados en la Tabla IV.4. Se observa una tendencia claramente lineal para los dos ensayos. La pendiente de la recta de ajuste de los valores correspondientes al ensayo de resistencia al impacto es claramente negativa. Los valores de resistencia a impacto son inversamente proporcionales al contenido de HCA, pues disminuyen al aumentar el

contenido de esta. Un comportamiento totalmente opuesto se observa con la representación de los valores de dureza Shore D los cuales aumentan con el contenido de HCA, presentando la recta de ajuste una pendiente positiva.



**Figura IV.9.** Valores de los ensayos de resistencia a impacto y dureza Shore D en función del contenido de HCA.

## 2.2. Morfología de las superficies de fractura por impacto de los compuestos biobasados de PLA/HCA.

La observación macroscópica de la superficie de fractura no es significativa a la hora de justificar el aumento de rigidez y fragilidad de los biocompuestos analizados al aumentar el contenido de carga lignocelulósica añadida. Es necesario una técnica de mayor precisión, para poder observar microscópicamente estas superficies. La utilización de microscopía electrónica de barrido, donde se sustituye el haz de luz por un haz de electrones, permite la observación microscópica de las

superficies de las fracturas obtenidas durante la caracterización mecánica, siendo por tanto una herramienta complementaria que permite establecer categóricamente la inexistencia de fenómenos de entrecara polímero-partícula en los biocompuestos sometidos a estudio. Esta técnica analítica se estudia a continuación en este apartado.

El análisis de las morfologías que presentan las superficies de fractura o “fractografía”, permite obtener una importante información sobre el proceso de rotura de un material y la relación con el comportamiento mecánico del mismo. Mediante la técnica SEM, se obtienen con detalle las micrografías de las superficies de fractura tanto del PLA puro como de los biocompuestos PLA/HCA sometidos a estudio.

En primer lugar, se analiza la fractografía correspondiente a las probetas de impacto de PLA puro, Figura IV.10. El aspecto general de la fractura se caracteriza por su uniformidad, no existen zonas rugosas ni formación de crestas durante la rotura, indicativas de deformación plástica. La morfología de esta fractura presenta ciertas irregularidades y/o frentes de grieta rectilíneos, típica de un comportamiento frágil del material. La superficie del PLA presenta zonas muy lisas y homogéneas, y su comportamiento frágil (el valor de la resistencia a impacto es de  $16,5 \text{ kJ m}^{-2}$ ) se corrobora con el tipo de superficie de fractura obtenido.

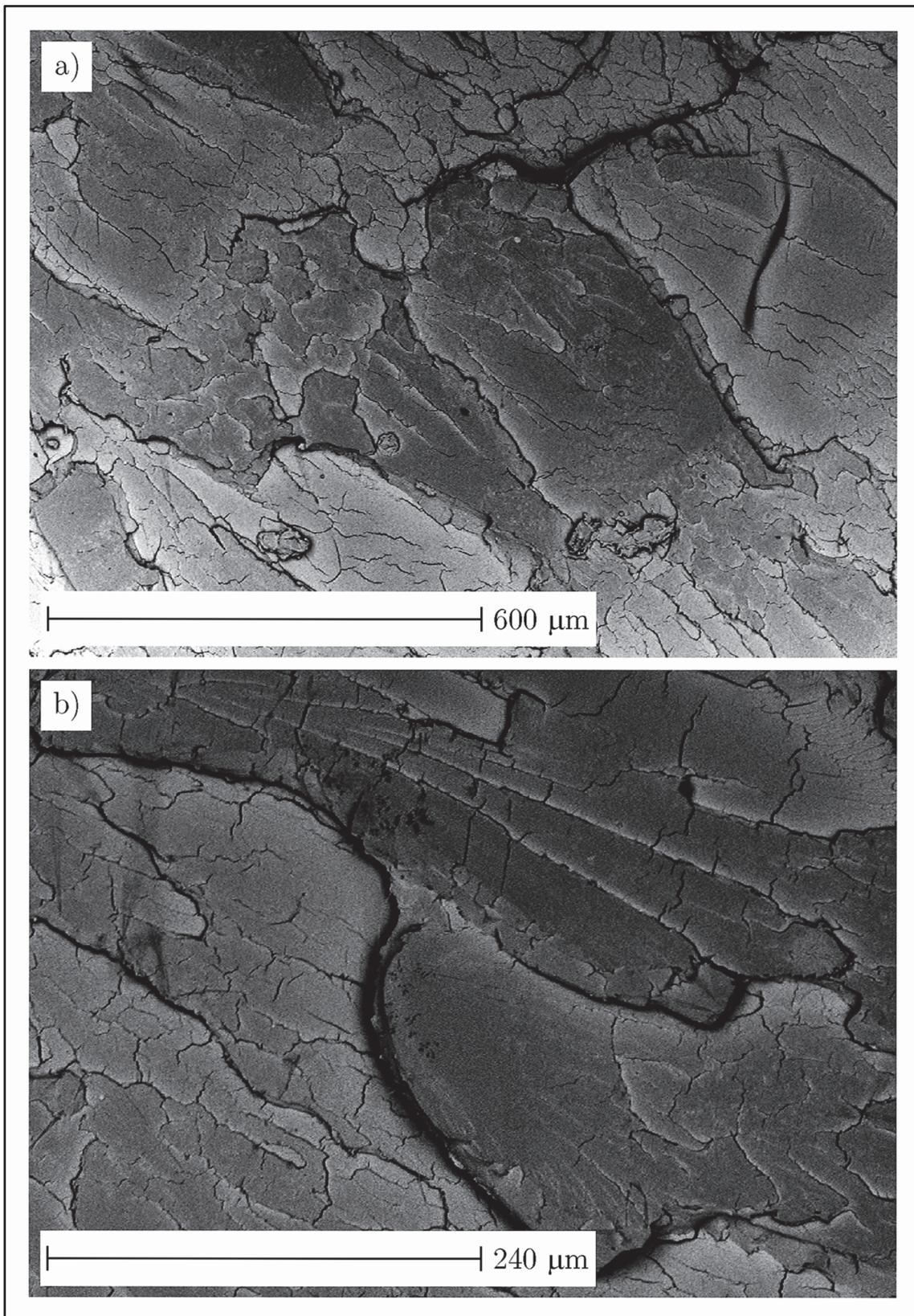
La Figura IV.11 y Figura IV.12 muestran las imágenes SEM de las fracturas correspondientes a los biocompuestos PLA/HCA con 10% y 20% en peso de HCA a 200 y 500 aumentos. Las imágenes correspondientes al resto de biocompuestos estudiados (30% y 40% en peso de HCA) se observan en la Figura IV.13 y Figura IV.14 respectivamente.

En las imágenes correspondientes a bajos aumentos, se observa una fase continua o matriz de PLA y una fase dispersa de partículas de pequeño tamaño y con formas redondeadas, correspondientes a la HCA. Las superficies de fractura de la muestra se caracterizan por presentar una buena dispersión de las partículas celulósicas. El procesado por extrusión de doble husillo corrotante facilita una

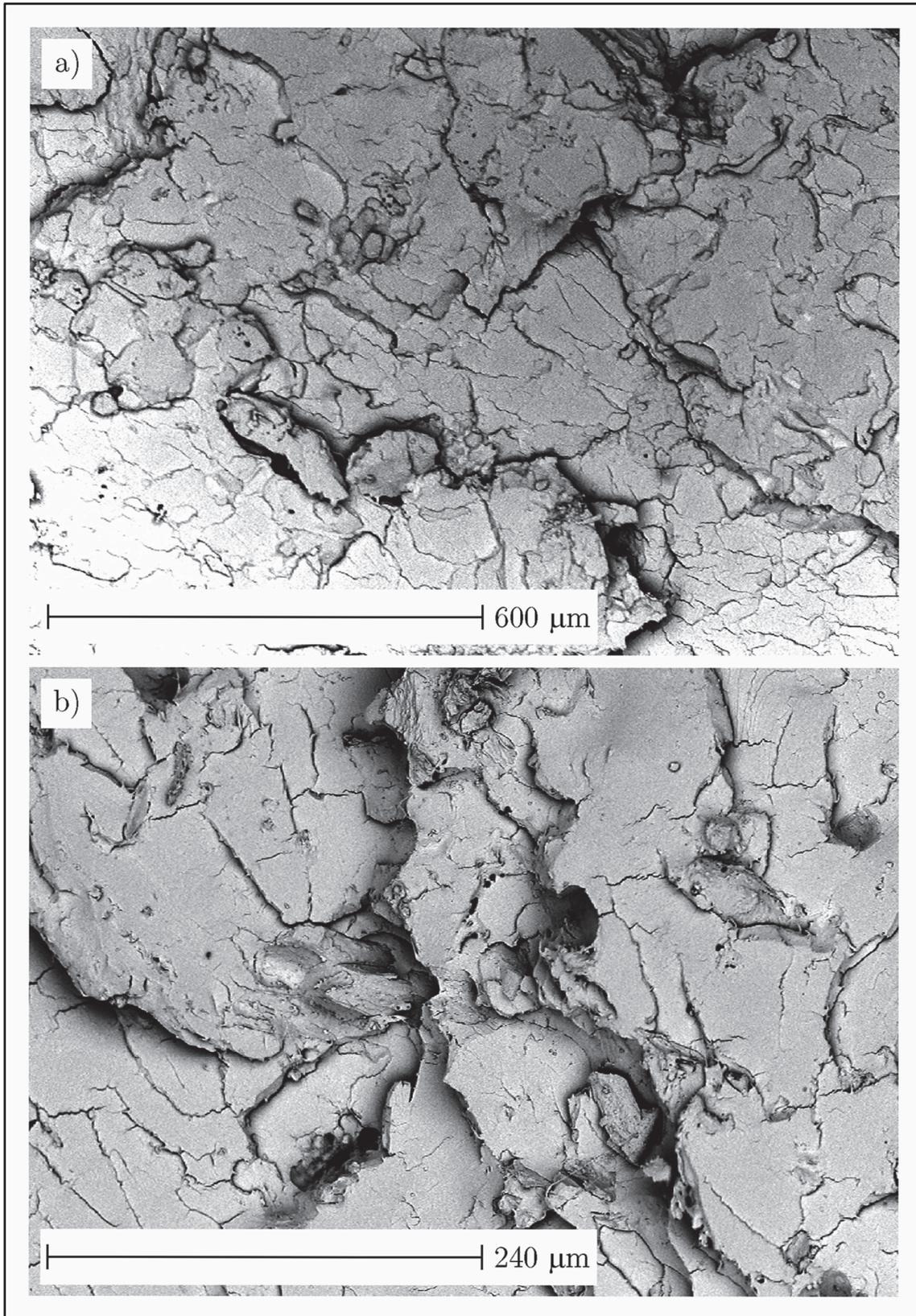
dispersión homogénea de las partículas de carga en la matriz polimérica y sin porosidad.

La superficie de fractura es bastante regular y homogénea, con una pequeña rugosidad formada durante la fractura, pero sin deformación plástica. En las imágenes SEM es visible la falta de interacción matriz-partícula celulósica. Alrededor de las partículas existe un hueco indicativo de la falta de adhesión entre el PLA y la partícula de cáscara de avellana. Esta falta de continuidad provoca el efecto de acumulación de tensiones cuando el biocompuesto se somete a cargas externas. Por este motivo, los compuestos PLA/HCA se fragilizan con el aumento de la cantidad de partículas celulósicas añadidas, como se ha visto en la caracterización mecánica del mismo. A mayores porcentajes en peso de HCA disminuye notablemente la resistencia al impacto y la resistencia a flexión. Esto se debe a que al aumentar la cantidad de partículas hay más densidad de huecos o discontinuidades haciendo más frágil al material compuesto [11, 16, 20, 21, 24, 32, 36, 90, 93].

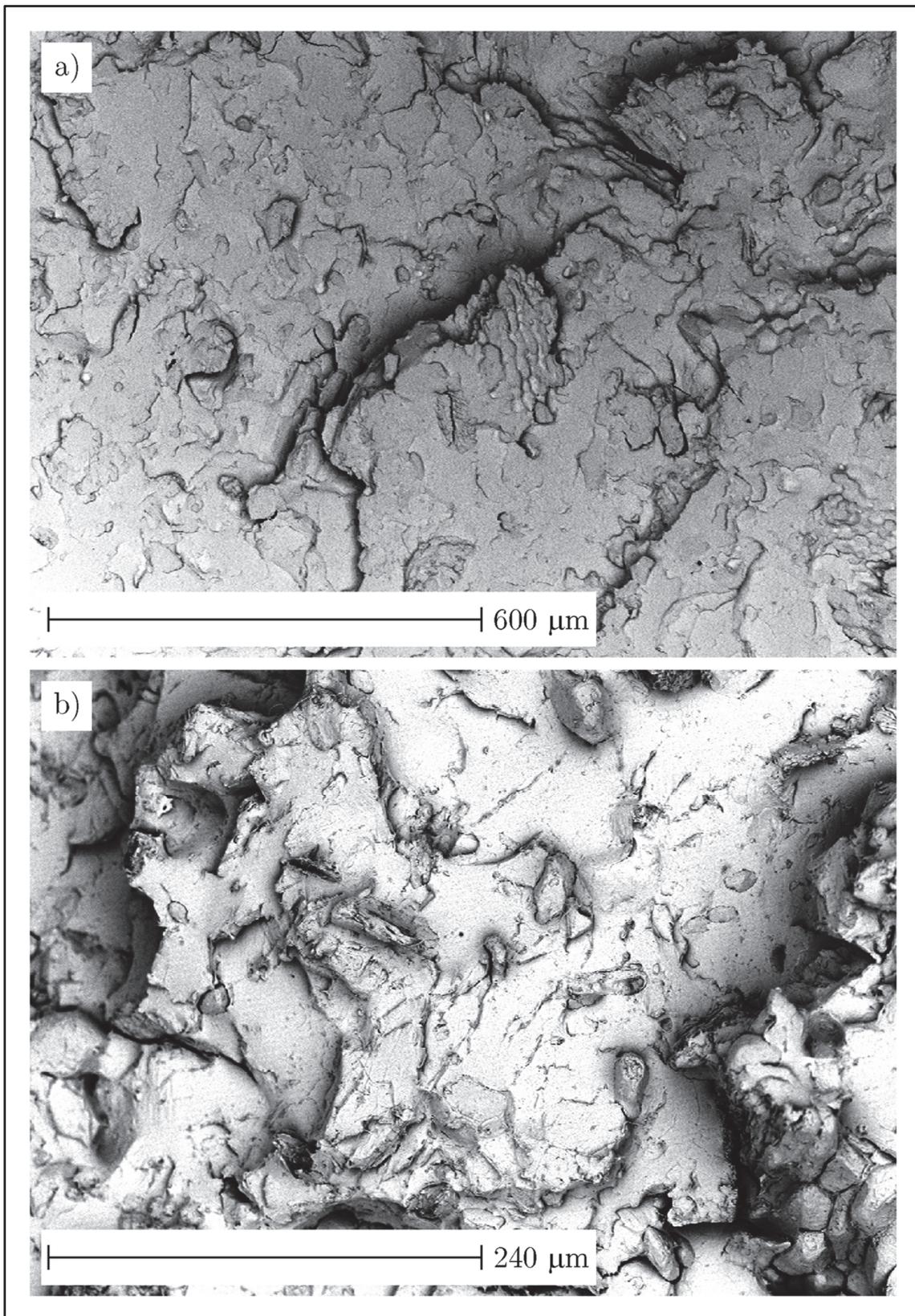
El estudio de las superficies de fractura a impacto de las muestras analizadas, permite observar la existencia de microespacios alrededor de las partículas de cáscara de avellana. Este hecho indica la falta de interacción matriz-partícula comentada en apartados anteriores.



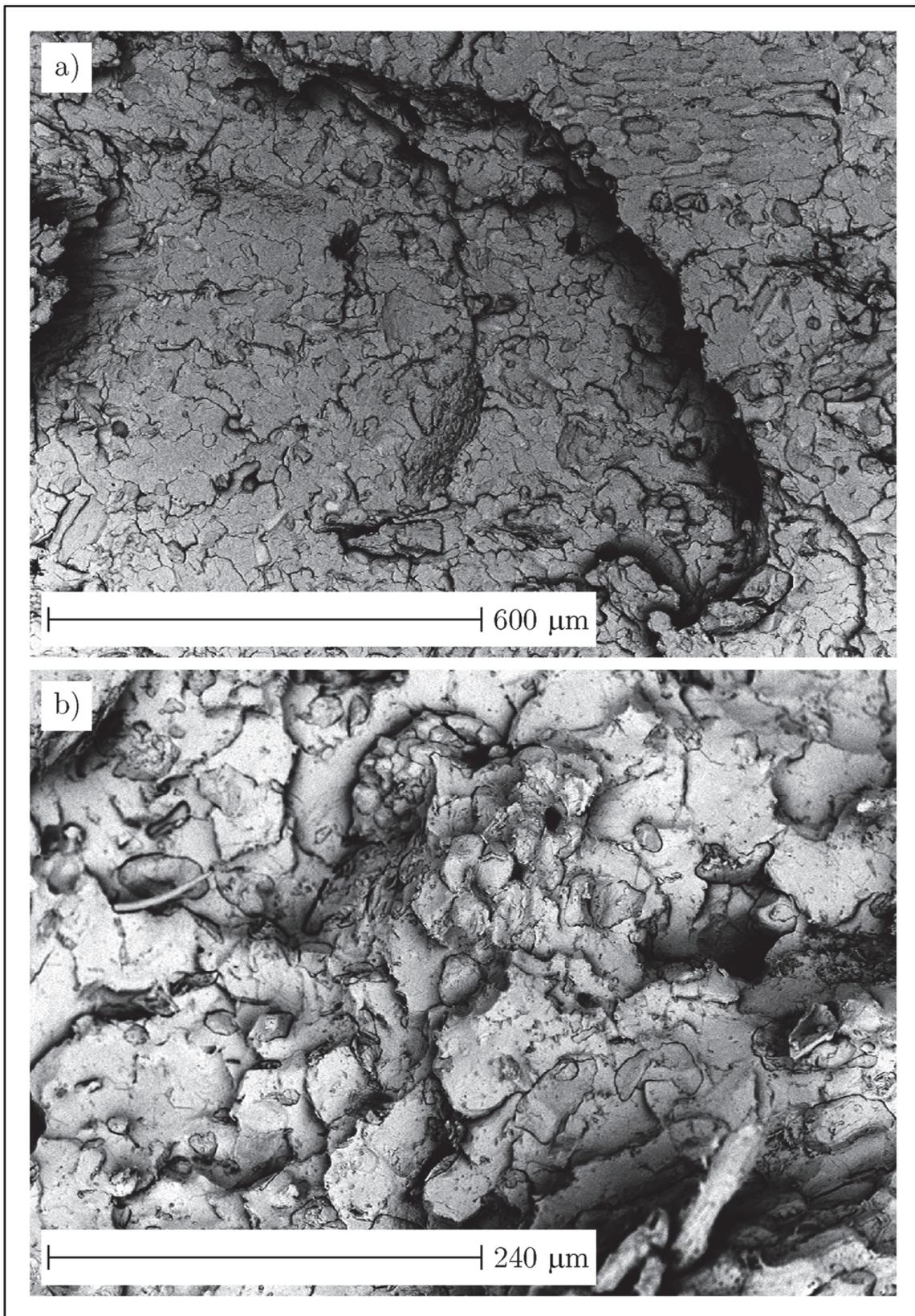
**Figura IV.10.** Morfología de la superficie de fractura a impacto del PLA sin carga mediante análisis SEM, a) 200X; b) 500X.



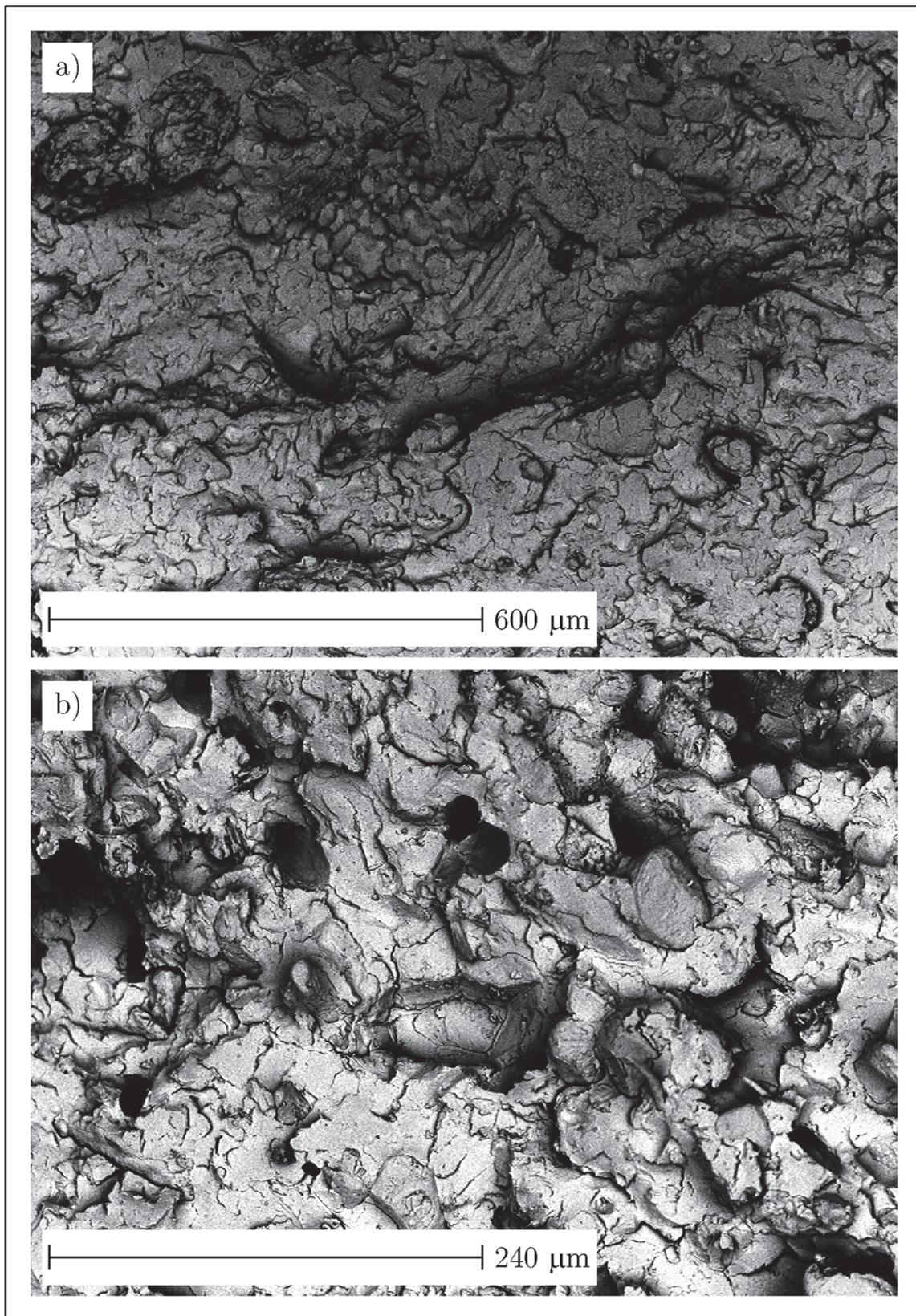
**Figura IV.11.** Imágenes SEM de la superficie de fractura a impacto del compuesto PLA/HCA con 10% de HCA, a) 200X; b) 500X.



**Figura IV.12.** Imágenes SEM de la superficie de fractura a impacto del compuesto PLA/HCA con 20% de HCA, a) 200X; b) 500X.



**Figura IV.13.** Imágenes SEM de la superficie de fractura a impacto del compuesto PLA/HCA con 30% de HCA, a) 200X; b) 500X.

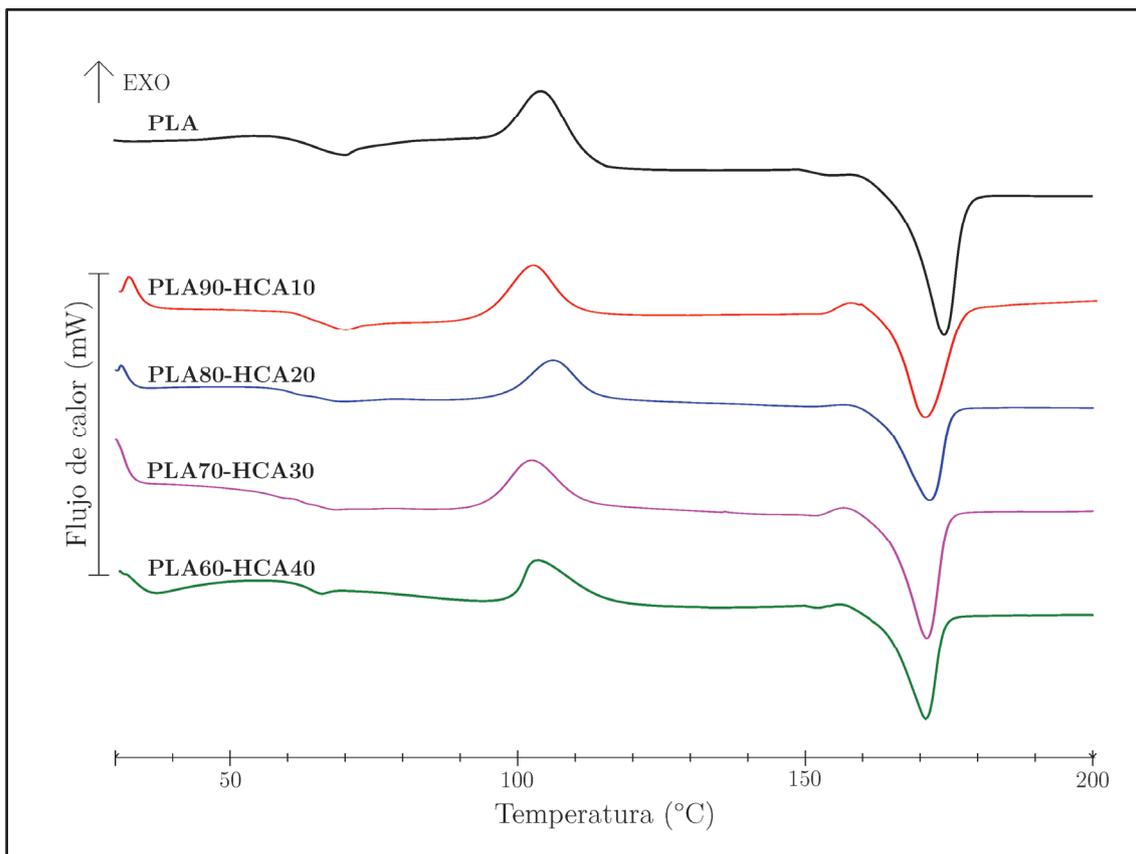


**Figura IV.14.** Imágenes SEM de la superficie de fractura a impacto del compuesto PLA/HCA con 40% de HCA, a) 200X; b) 500X.

### **2.3. Efecto de la adición de partículas de HCA sobre el comportamiento térmico de los compuestos biobasados de PLA.**

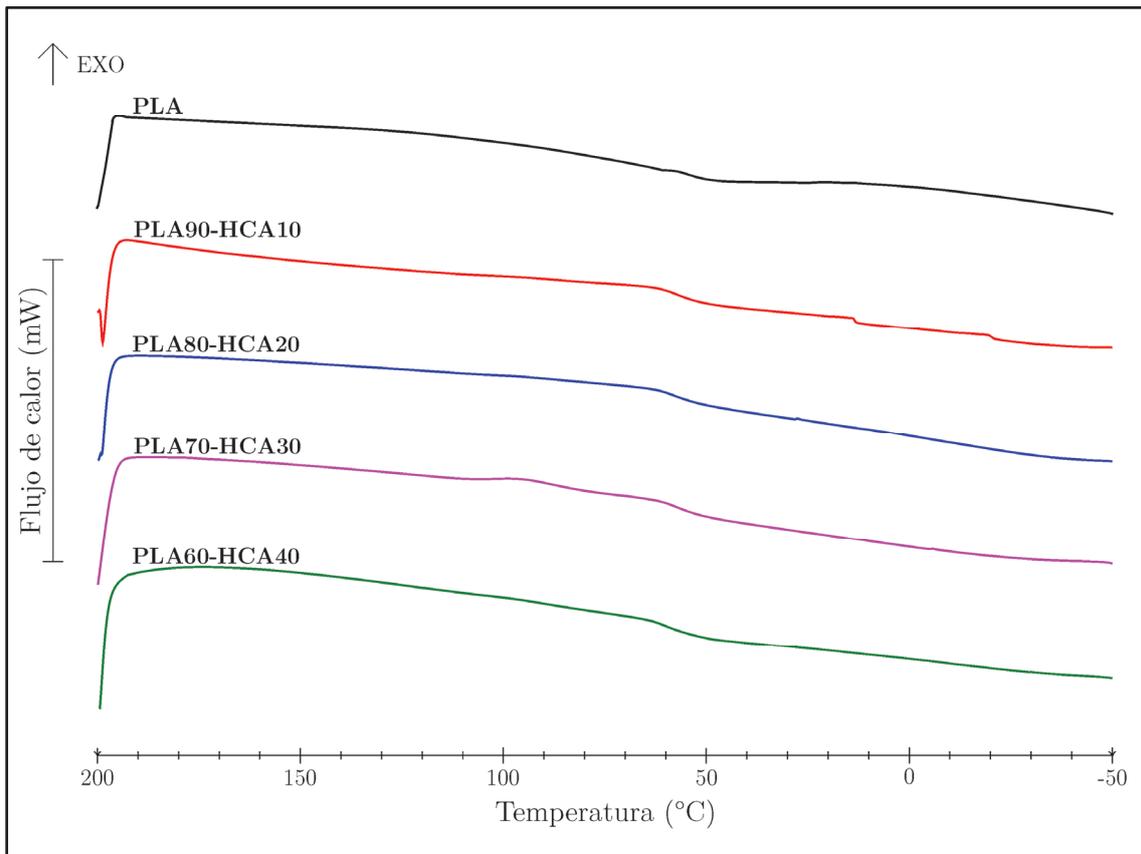
El análisis térmico mediante la técnica DSC de los biocompuestos con diferentes cantidades de harina de cáscara de avellana, HCA, en porcentaje en peso, y del PLA puro, fue realizado en tres tramos y con una atmósfera controlada de nitrógeno ( $66 \text{ mL min}^{-1}$ ), al igual que para el PLA sin carga analizado en el apartado 1.1. de este mismo capítulo. En el primer tramo de calentamiento  $[30, 200 \text{ °C}]$  se observan los procesos térmicos característicos del material, pero no se analizan ya que este primer calentamiento permite eliminar el historial térmico del material debido a su anterior procesado. Seguidamente se realiza un enfriamiento  $[200, -50 \text{ °C}]$  durante el cual no se observa ninguna reacción en el material, tan solo se aprecia un salto en la línea base correspondiente a la  $T_g$ . El tercer tramo corresponde a un segundo calentamiento de la muestra  $[-50, 350 \text{ °C}]$  en el que se obtienen los principales parámetros de caracterización térmica del material y que se observan en la Tabla IV.5. Los termogramas correspondientes al PLA puro y a los distintos biocompuestos, se observan en la Figura IV.15, Figura IV.16 y Figura IV.17 para los tramos 1, 2 y 3 respectivamente.

La Figura IV.15 se corresponde con los termogramas obtenidos en el primer tramo de calentamiento. Hay que tener en cuenta, que el procesado previo de los biocompuestos se realiza en dos etapas, una primera de extrusión con un posterior triturado, y una segunda de inyección. En la segunda etapa del procesado, las velocidades de enfriamiento son rápidas y pueden afectar la estructura interna del material. Con este calentamiento se consigue unificar el estado de partida para el análisis y caracterización de los materiales a estudiar. Aunque gráficamente se observan transiciones térmicas, no se van a tener en cuenta en el estudio porque están afectadas por los calentamientos y enfriamientos durante el procesado.



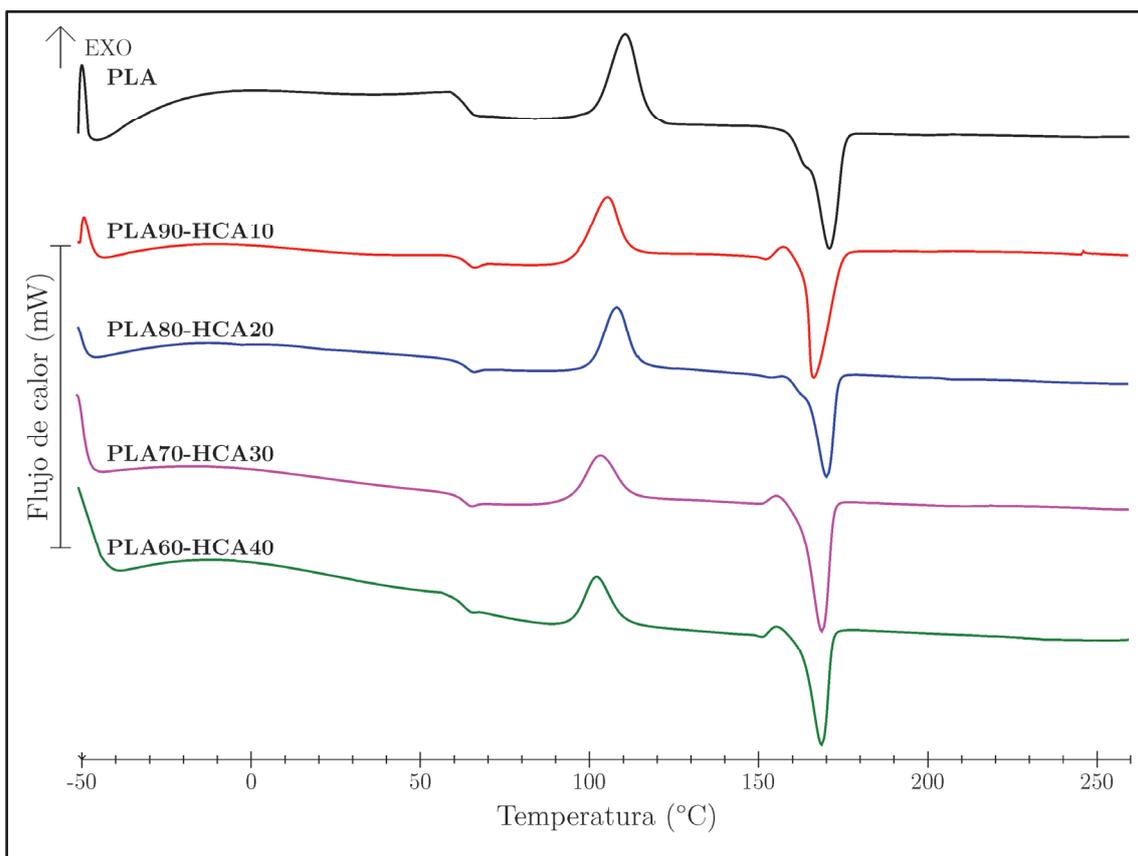
**Figura IV.15.** Termogramas DSC del PLA y compuestos PLA/HCA con distinto contenido de partículas naturales, correspondientes al tramo 1 de calentamiento, [30, 200 °C] a 10 °C min<sup>-1</sup>.

En la Figura IV.16 se representan comparativamente, para el PLA puro y para los biocompuestos con distintos contenidos en HCA, los termogramas correspondientes al segundo tramo programado en el DSC. En este caso corresponde al proceso de enfriamiento en condiciones controladas, desde la temperatura del final del primer tramo de calentamiento, 200 °C, hasta -50 °C. Se elige esta temperatura tan baja, para que sea el punto de partida del tercer tramo de calentamiento. De esta forma se pueden registrar las transiciones de los materiales analizados a muy baja temperatura. Gráficamente no se observa ninguna transición térmica excepto la transición vítrea, y hay un marcado paralelismo entre las distintas curvas, aunque cambie el contenido en peso de partículas celulósicas en los biocompuestos.



**Figura IV.16.** Termogramas DSC del PLA y compuestos PLA/HCA con distinto contenido de partículas naturales, correspondientes al tramo 2, programa de enfriamiento, [200,-50 °C] a 10 °C min<sup>-1</sup>.

Gráficamente, en la Figura IV.17 se representan las curvas calorimétricas correspondientes al tercer tramo de calentamiento [-50, 350 °C], donde se observan las principales transiciones térmicas que presenta el sistema PLA/HCA estudiado. Solo se han representado los termogramas hasta 260 °C ya que a partir de esta temperatura el PLA se degrada y las curvas se cruzan entre ellas sin aportar ningún dato significativo. La principal conclusión de la representación gráfica es el marcado paralelismo en todas las transiciones térmicas, desde el PLA sin carga, a los distintos biocompuestos con contenidos crecientes en carga natural de HCA: 10, 20, 30 y 40% respectivamente. Este paralelismo indica un comportamiento térmico de los biocompuestos muy similar al del PLA matriz.



**Figura IV.17.** Curvas calorimétricas DSC del PLA y compuestos PLA/HCA con distinto contenido de partículas naturales, correspondientes al tramo 3, calentamiento definitivo, [-50, 350 °C] a 10 °C min<sup>-1</sup>.

Los termogramas DSC muestran para todas las muestras un salto en la línea base, alrededor de 66,5 °C, que corresponde a la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , del material. Con la adición de partículas naturales no se observa ninguna variación importante en este parámetro. Si la adición de cargas lignocelulósicas en el PLA prácticamente no varía la  $T_g$ , significa que prevalece el comportamiento del PLA. Aunque se añada una alta cantidad de cáscara de avellana, 40%, el valor de  $T_g$  del compuesto es de 66,7 °C, frente a 66,4 °C del PLA matriz, según el análisis DSC, véase Tabla IV.5. Esta mínima variación puede ser debida a que no hay interacción de la partícula con la matriz polimérica, manteniendo el mismo comportamiento que el PLA puro <sup>[100]</sup>.

El primer pico que se observa, correspondiente a un proceso exotérmico, en los termogramas DSC de la Figura IV.17 corresponde al proceso de cristalización

en frío identificado mediante la temperatura de pico,  $T_{cf}$ . El valor de  $T_{cf}$  para el PLA puro es 111,5 °C, mientras que añadiendo solo un 10% de harina de cáscara de avellana, este parámetro disminuye hasta 104,2 °C, lo que indica que el proceso de cristalización fría se adelanta. Para contenidos mayores de HCA en los biocompuestos la  $T_{cf}$  se mantiene alrededor de 104 °C, y disminuye ligeramente hasta 103 °C para un 40% en peso de carga celulósica. Si la presencia de partículas de cáscara de avellana adelanta la cristalización en frío, significa que se favorece el proceso de formación de cristalitas. Cabe esperar, por tanto, un efecto nucleante de las partículas de cáscara de avellana.

El segundo pico, transición endotérmica, corresponde al proceso de fusión del material, identificado según la temperatura de pico,  $T_m$ . Para el PLA puro su valor es 170,8 °C, y de la misma forma que ocurre con la  $T_g$ , no presenta variaciones importantes con la adición de cantidades variables de HCA, como se observa en la Tabla IV.5, donde se resumen las propiedades térmicas obtenidas en el segundo ciclo de calentamiento, tramo 3.

**Tabla IV.5.** Propiedades térmicas del PLA sin carga y de sus compuestos con diferentes cantidades (% en peso) de HCA obtenidas mediante DSC en el tramo 3.

Contenido de HCA (% en peso)	$T_g$ (°C)	$T_{cf}$ (°C)	$T_m$ (°C)
0	66,4	111,5	170,8
10	66,8	104,2	170,8
20	66,5	104,8	169,9
30	66,4	104,4	169,5
40	66,7	103,0	169,1

Mediante el análisis DSC se obtienen las entalpías de las transformaciones térmicas que sufre el material, como información adicional del proceso sobre las energías que intervienen en los mismos. En la Tabla IV.6 se observan los valores numéricos correspondientes a las entalpías exotérmicas correspondientes al proceso de cristalización en frío y las entalpías endotérmicas del proceso de fusión, para el sistema PLA/HCA analizado y para el PLA sin carga.

**Tabla IV.6.** Entalpías asociadas a las transformaciones térmicas y cristalinidad de los biocompuestos con diferentes cantidades de HCA (% en peso) y del PLA sin carga.

Contenido de HCA (% en peso)	$\Delta H_{cf}$ (J g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{cf}^*$ (J g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_m^*$ (J g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
0	23,6	23,6	-33,8	-33,8	11
10	22,2	24,7	-34,1	-37,9	14
20	20,9	26,2	-32,4	-40,5	15
30	19,0	27,2	-31,1	-44,5	18
40	18,0	30,0	-28,0	-46,7	18

\* Son las entalpías normalizadas de cristalización ( $\Delta H_{cf}^*$ ) y de fusión ( $\Delta H_m^*$ ) según el % en peso de PLA en el compuesto.

Estos datos numéricos son los que se obtienen directamente del análisis de los termogramas DSC; no obstante, hay que tener en cuenta que las partículas de cáscara de avellana adicionadas al PLA no experimentan ninguna transición térmica en el rango de temperaturas considerado. Teniendo en cuenta que los biocompuestos estudiados presentan contenidos en peso de cargas lignocelulósicas considerables: 10, 20, 30 y 40%, el contenido real de PLA presente en las muestras de los biocompuestos analizados es 90, 80,70 y 60% sobre el peso total de la muestra. Por este motivo, los valores de entalpía obtenidos se normalizan respecto al peso real de PLA de cada biocompuesto, ya que es el que realmente experimenta los procesos térmicos de cristalización y de fusión. Hay que tener en cuenta, que los resultados de los valores de las entalpías normalizadas se obtienen con los valores de entalpía ( $\Delta H_{cf}$  y  $\Delta H_m$ ) divididos entre el peso de PLA total de la muestra. Las entalpías se corrigen en función del porcentaje real en peso de PLA de cada compuesto ( $\Delta H_{cf}^*$  y  $\Delta H_m^*$ ), eliminando el efecto diluyente de la carga añadida.

Además, puesto que el PLA utilizado como matriz en los biocompuestos es semicristalino, con los datos de los termogramas DSC se calcula el grado de cristalinidad  $X_c$ (%) en los biocompuestos, utilizando la Ecuación IV.2:

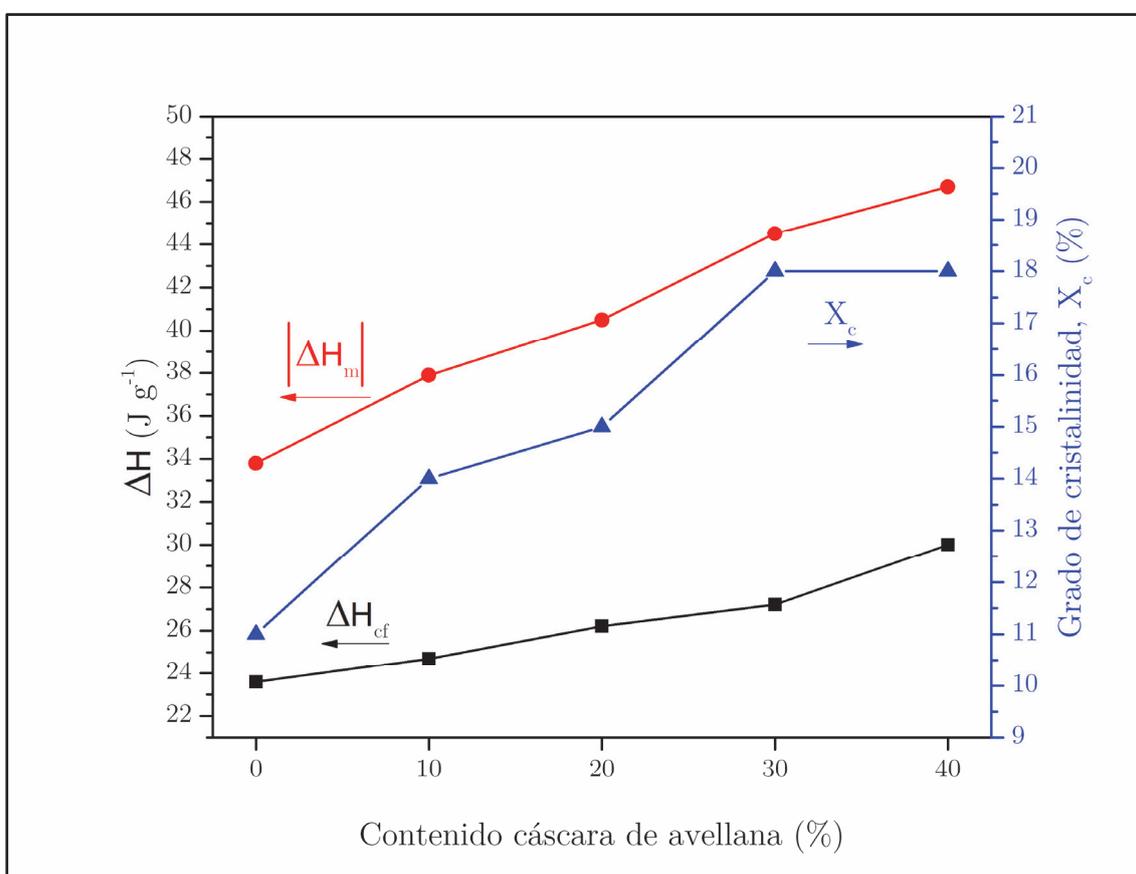
$$X_c (\%) = \left[ \frac{|\Delta H_m| - |\Delta H_{cc}|}{|\Delta H_{100\%}| \cdot w_{PLA}} \right] \cdot 100 \quad \text{Ecuación IV.2}$$

Donde  $\Delta H_m$  es la entalpia de fusión (valor negativo debido al proceso endotérmico),  $\Delta H_{cf}$  es la entalpia de cristalización en frío (valor positivo debido al proceso exotérmico),  $\Delta H_{100\%}$  es la entalpia de fusión del PLA 100% cristalino (-93,7 J g<sup>-1</sup>) y  $w_{PLA}$  es la fracción en peso de PLA de la muestra [25, 90, 93, 99, 103, 104, 128].

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto un interesante aumento en los valores calculados del porcentaje de cristalinidad en los biocompuestos al compararlos con el del PLA sin carga. Concretamente, con solo un 10% en peso de partículas celulósicas, el biocompuesto presenta un 14% de cristalinidad, que pasa al 15% para un 20% de carga. Esto supone incrementos en cristalinidad del 27% y 36% respectivamente, respecto a la del PLA sin carga ( $X_c(\%) = 11$ ). Para mayores contenidos en HCA en el material compuesto, 30 y 40%, los valores de cristalinidad son del 18%, lo que supone un incremento del 63% respecto a la del PLA.

Del mismo modo, la variación de los valores de las entalpías normalizadas,  $\Delta H_{cf}^*$  y  $\Delta H_m^*$ , con el aumento de la cantidad de HCA, sigue la misma tendencia anterior. A mayor contenido en cargas celulósicas aumentan los valores de la entalpia de cristalización en frío. Al producirse mayor cristalinidad, o lo que es lo mismo, más cantidad de formaciones de cristalitas en la cadena polimérica, se desprende más cantidad de energía (entalpia) durante esta transición térmica. Por ejemplo, el PLA sin carga presenta una entalpia de cristalización normalizada de 23,6 J g<sup>-1</sup> para un 11% de cristalinidad; con una adición del 10% de HCA el biocompuesto aumenta la cristalinidad al 14%, y la  $\Delta H_{cf}^*$  es de 24,7 J g<sup>-1</sup>. De la misma forma, para cristalinidad del 15% (20% en peso de HCA) la  $\Delta H_{cf}^*$  aumenta a 26,2 J g<sup>-1</sup>, esto representa unos incrementos de 5% y 11% para los compuestos con 10% y 20% en peso de HCA. Los materiales compuestos con mayor cantidad de HCA presentan mayor  $\Delta H_{cf}^*$  hasta 30 J g<sup>-1</sup> para una cristalinidad del 18%, suponiendo un incremento de aproximadamente 27%. Una mayor cristalinidad o plegamiento de las cadenas poliméricas de PLA se corresponde con mayores valores de  $\Delta H_{cf}^*$ , ya que se requiere más energía durante este proceso de formación de cristalitas.

Este aumento de la cristalinidad al aumentar el contenido de partículas de HCA en los biocompuestos, indica que las partículas actúan como nucleantes en la cristalización, tal y como se ha intuido previamente. La naturaleza química de la superficie de las partículas celulósicas favorece la formación de cristalitas en los compuestos con matriz polimérica de PLA. Perinovic y col. sugieren que la lignina (componente de la HCA) presente en cargas celulósicas naturales actúa como un agente nucleante [25, 93, 100, 159]. El efecto nucleante de las partículas favorece la formación de cristales actuando como núcleos estables, por lo tanto, se crea mayor zona cristalina.



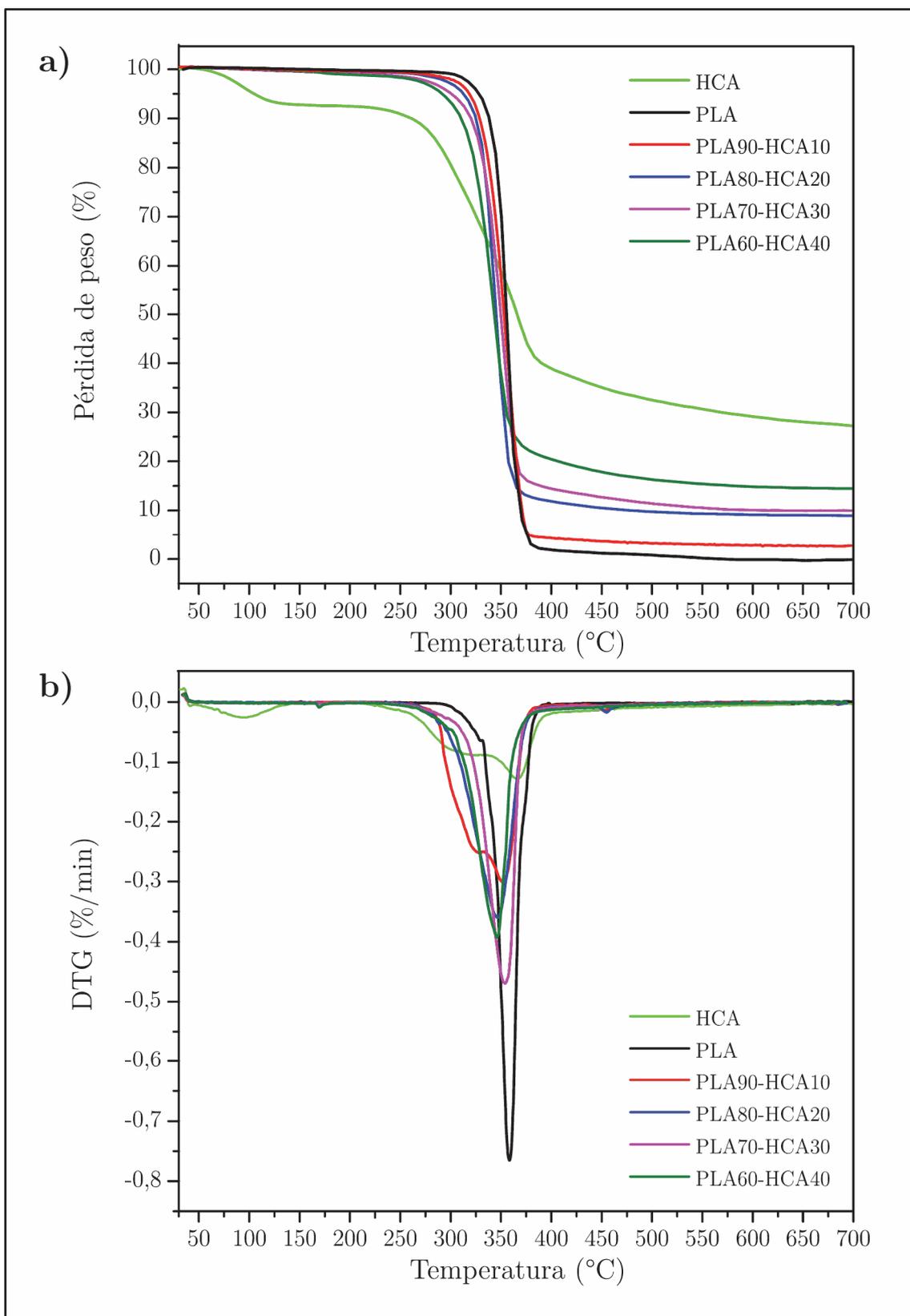
**Figura IV.18.** Tendencia de las entalpías normalizadas de cristalización en frío y de fusión y de la cristalinidad en función del contenido de HCA introducido.

En el caso de la energía ligada a la transición térmica de fusión de los materiales analizados ocurre lo mismo: a medida que se aumenta la cantidad de carga lignocelulósica, existe un incremento del valor absoluto de la entalpía  $\Delta H_m^*$ . Esto indica que se ha requerido un mayor aporte de energía para conseguir fundir

este material, por su mayor cristalinidad y que se corresponde con los valores  $X_c(\%)$ . Numéricamente se puede observar cómo el PLA presenta un valor absoluto de la  $\Delta H_m^*$  de 33,8 J g<sup>-1</sup> y aumenta progresivamente a medida que se incrementa el contenido en HCA presente en los biocompuestos, hasta un valor absoluto de 46,7 J g<sup>-1</sup> para el mayor contenido en carga introducido, 40%. Esto supone un incremento máximo de la  $\Delta H_m^*$  de 38%. Tal y como se ha comentado anteriormente, este aumento progresivo también se debe al aumento de la cristalinidad de los materiales compuestos PLA/HCA. Esta tendencia directamente proporcional de las entalpías de cristalización en frío, de fusión y de la cristalinidad con respecto al contenido de HCA introducido se observa en la Figura IV.18.

La estabilidad térmica de los biocompuestos pertenecientes al sistema PLA/HCA, se analiza mediante análisis TGA. En la Figura IV.19 a) se observan las curvas termogravimétricas del PLA puro y la de los biocompuestos PLA/HCA con formulaciones con distinto contenido en HCA. La Figura IV.19 b) muestra las curvas DTG correspondientes a la primera derivada de los termogramas TGA analizados.

Las curvas termogravimétricas obtenidas se caracterizan por presentar la misma forma geométrica tanto para el PLA puro como para los cuatro biocompuestos analizados. Todas ellas muestran un primer tramo, prácticamente horizontal, sin pérdida de peso, estable térmicamente hasta temperaturas entre 320-340 °C. A partir de esta temperatura empieza su degradación térmica, y finaliza el proceso de degradación alrededor de 365 °C. Tras el análisis de la curva termogravimétrica del biocompuesto PLA90-HCA10 se observa que los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el proceso de degradación térmica ocurre en un único salto indicativo de la pérdida de masa del material. Este proceso se inicia a 338 °C y finaliza a 367 °C, con una pérdida de peso de 97,9 % de la masa inicial de la muestra. El residuo final o ceniza es del 2,1%, ya que al ser un polímero biodegradable con cargas lignocelulósicas queda un residuo carbonoso final procedente principalmente de la lignina, como se ha visto en el estudio de la cáscara de avellana, apartado 1.2. del capítulo que nos ocupa.



**Figura IV.19.** Análisis comparativo de los termogramas TGA y de las curvas derivadas, DTG, de la HCA, del PLA puro y de los biocompuestos PLA/HCA.

Analizadas de la misma forma las curvas termogravimétricas de todos los biocompuestos, los resultados, de la temperatura de inicio y final de degradación, la pérdida de peso y el residuo final, se indican en la Tabla IV.7.

**Tabla IV.7.** Resultados del estudio comparativo de los parámetros de la degradación térmica del PLA y biocompuestos PLA/HCA obtenidos por termogravimetría, TGA.

Contenido de HCA (% en peso)	Inicio (°C)	Final (°C)	$\Delta$ Peso (%)	Residuo (%)	Pico DTG (°C)
0	345	368	-99,3	0,7	358
10	338	367	-97,9	2,1	355
20	318	366	-91,1	8,9	346
30	331	366	-90,4	9,6	354
40	320	361	-85,5	14,5	346
100	230*	657*	-64,0*	28,0	366*

\* Solo se ha tenido en cuenta el proceso de mayor pérdida de peso.

Como se analiza en el estudio inicial del PLA, apartado 1.1. del presente capítulo, su curva TGA, Figura IV.2, el proceso de degradación térmica se produce en una única etapa. En este proceso el PLA pierde el 99,3% de su masa, finalizando la degradación alrededor de 368 °C. De la misma manera, en el apartado 1.2. del capítulo “Resultados y discusión” se estudia la pérdida de peso de la HCA mediante el análisis TGA, Figura IV.7, donde se observan dos etapas. Una inicial donde pierde alrededor del 8% del peso y una segunda donde la pérdida de peso es del 64%. La primera está asociada a la humedad contenida en la HCA y la segunda con la degradación de la celulosa, hemicelulosa y lignina. Aproximadamente a 550 °C se produce la degradación total quedando un residuo carbonoso final de 28% o ceniza procedente de la lignina [6, 11, 16, 32, 42, 100].

Las curvas TGA de los biocompuestos, para cualquier contenido en cáscara de avellana se caracterizan por presentar temperaturas de inicio de la degradación más bajas, exactamente entre 318-338 °C, que el PLA puro, 345 °C. La adición de cargas lignocelulósicas, que presentan menor estabilidad térmica, provoca que el inicio de la degradación de los biocompuestos ocurra a menor temperatura. Las curvas TGA de los materiales compuestos son muy similares a las del PLA, con prácticamente un único salto de rápida degradación. Este proceso finaliza a

temperaturas entre 361-367 °C para las distintas cantidades de carga añadidas. Las pérdidas de peso durante la degradación de los compuestos PLA/HCA son menores cuanto mayor es el contenido de HCA. El residuo final o cenizas es mayor cuanto mayor es el contenido en cargas del biopolímero, por la naturaleza lignocelulósica de las mismas.

Estos resultados indican que a altas temperaturas la adición de HCA al PLA disminuye su estabilidad térmica respecto al PLA sin cargas. Esto podría ser debido a la naturaleza lignocelulósica de las cargas, ya que sus componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina) tienen mayor sensibilidad a la degradación térmica por la presencia de grupos hidroxilo [21, 22, 100].

En la Tabla IV.7 también se muestra la temperatura a la que se obtiene el pico para las curvas derivadas DTG, primera derivada, de las curvas TGA de la Figura IV.19 b). Cabe destacar que tanto en la Figura IV.19 a) como en la Figura IV.19 b) se muestra los valores para la HCA y el PLA puro obtenidos en apartados anteriores como los correspondientes a los biocompuestos PLA/HCA para poder así establecer una comparación.

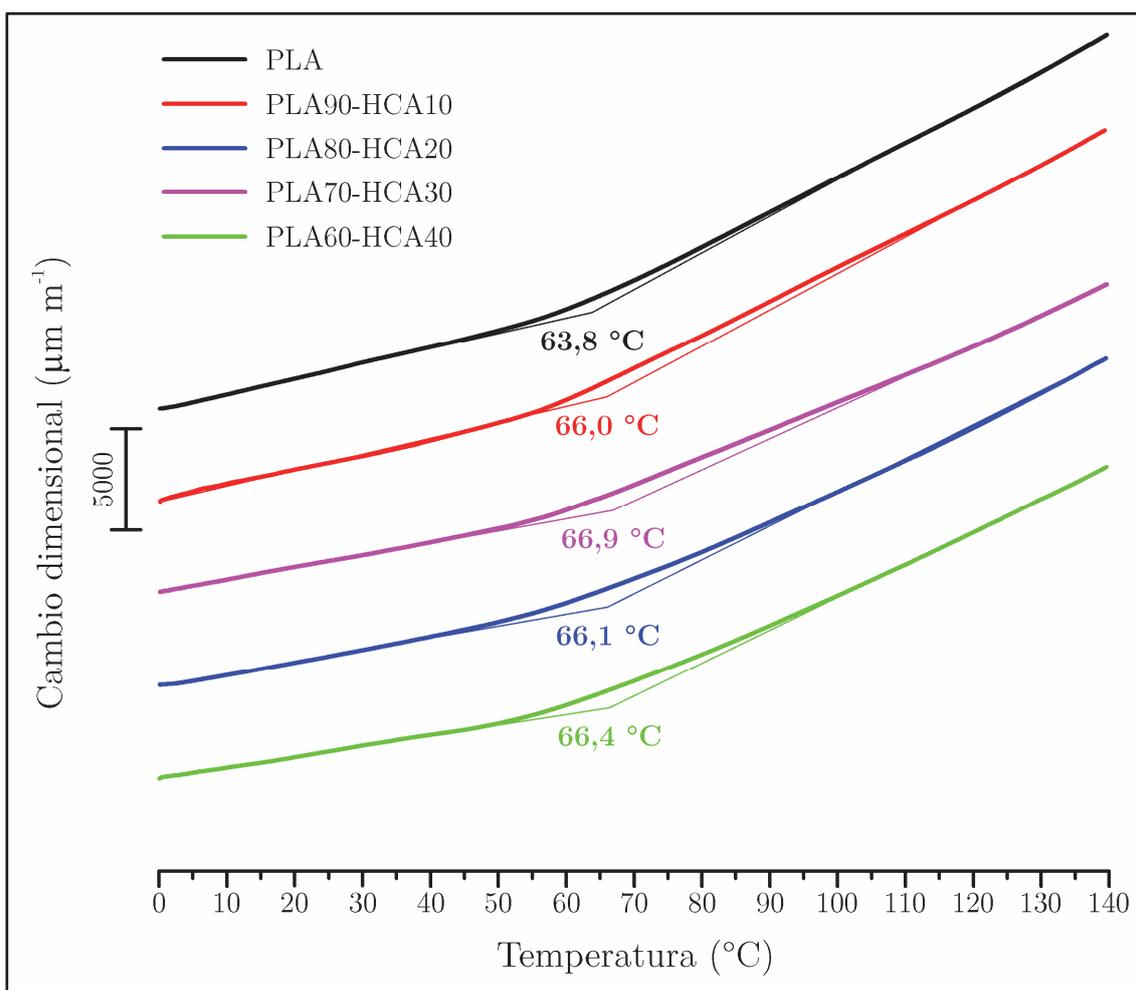
Se observa que el porcentaje de residuo aumenta a medida que las formulaciones de estos biocompuestos presentan mayor cantidad de cargas lignocelulósicas ya que tras la degradación queda mayor cantidad de residuo carbonoso.

## **2.4. Efecto de la adición de partículas de HCA sobre el comportamiento termomecánico de los compuestos biobasados de PLA.**

Uno de los parámetros más interesantes en la cuantificación del comportamiento termomecánico de los materiales es el CDTL. Mediante la técnica de análisis TMA, se obtiene gráficamente la variación del cambio dimensional que sufre el material en función de la temperatura. Al tratarse de un material compuesto

por una matriz de polímero termoplástico, PLA, la gráfica obtenida experimentalmente presenta dos tramos bien diferenciados, como ocurría para el PLA sin carga (apartado 1.1. capítulo IV). El primer tramo correspondiente a bajas temperaturas y el segundo, a altas temperaturas. Este tramo corresponde a valores bajos del cambio dimensional cuantificado, mientras que los valores altos de este se obtienen en el segundo tramo. Este fenómeno permite el cálculo del CDTL, como la pendiente de las aproximaciones lineales para cada uno de los tramos de la gráfica obtenida. En la Figura IV.20 se observa el estudio comparativo de las curvas resultantes del análisis TMA del PLA virgen y de los biocompuestos PLA/HCA con diferente contenido de HCA. En la Tabla IV.8 se muestran los valores de los parámetros obtenidos mediante este análisis.

En primer lugar, analizamos los resultados del CDTL para temperaturas inferiores a  $T_g$ . En la Tabla IV.8 se observa que, al aumentar el contenido en HCA en el biocompuesto, disminuye el valor del CDTL. El PLA puro estudiado presenta un valor inicial de  $78,4 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , que disminuye hasta  $70,6 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  con solo un 10% en peso de partículas celulósicas. Esta disminución es progresiva, con valores de CDTL de  $64,1 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $61,1 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  y  $54,9 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , para contenidos de 20, 30 y 40% en peso de HCA, respectivamente. Para altos contenidos en cargas lignocelulósicas (40%) supone una disminución del CDTL prácticamente del 30%. Al aumentar el contenido en cargas naturales, los biocompuestos son más rígidos y presentan menores dilataciones lineales a temperaturas inferiores a  $T_g$ . Los resultados obtenidos en el estudio a temperaturas superiores a  $T_g$ , presentan la misma tendencia anterior. El PLA virgen presenta un valor del CDTL de  $171,4 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , que disminuye hasta  $167,8 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  con solo un 10% en peso de partícula celulósica. El CDTL disminuye a  $154,4 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ;  $138,9 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  y  $155,2 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , para contenidos de 20, 30 y 40% en peso de HCA, respectivamente. Según Singh y col. la disminución del valor CDTL con el aumento de la cantidad de cargas celulósicas es debido a que la superficie de las partículas lignocelulósicas actúan como punto de nucleación para la formación de cristalitas en el polímero. Esta cristalinidad aumenta el empaquetamiento de las cadenas poliméricas de la matriz aumentando también su densidad, por lo que reducen los valores del CDTL obtenidos al aumentar la cantidad de HCA de los biocompuestos [22].



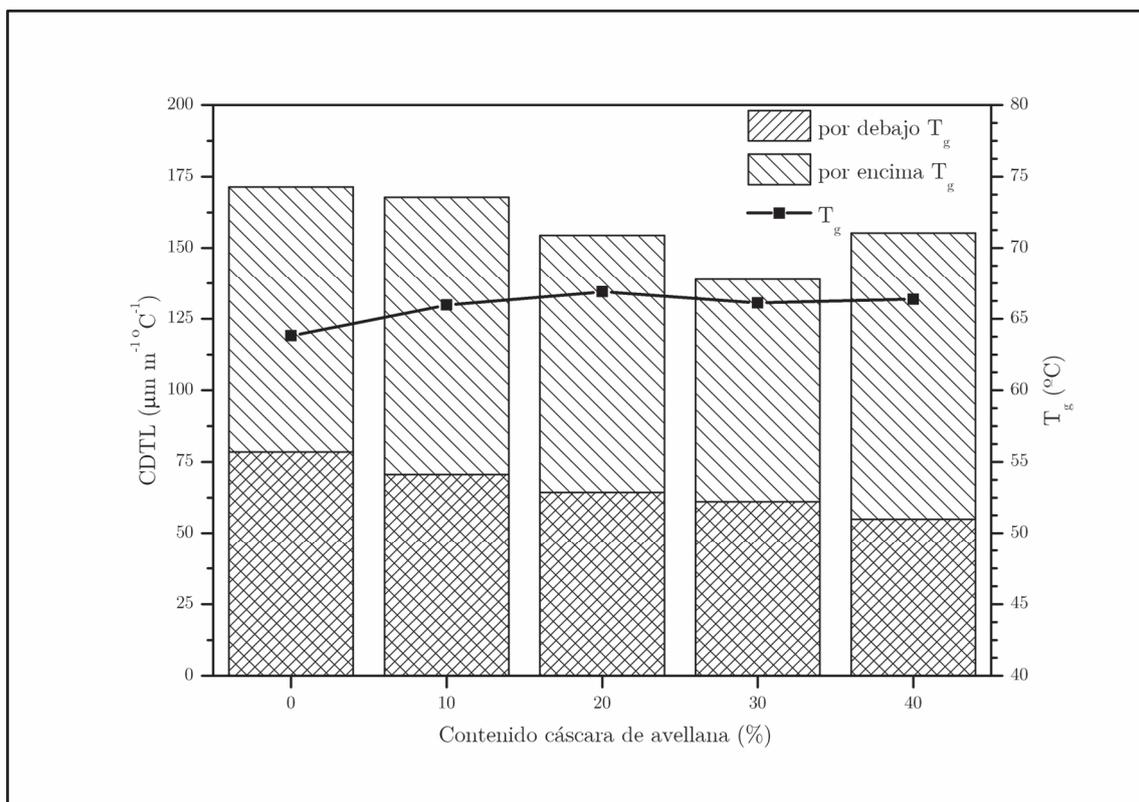
**Figura IV.20.** Estudio comparativo de las curvas resultantes del análisis TMA del PLA virgen y de los biocompuestos PLA/HCA con diferente contenido de HCA.

Tal y como se observa en la Figura IV.20, el comportamiento de las curvas termomecánicas es el mismo para el PLA y todos los biocompuestos. Para temperaturas por debajo de la  $T_g$ , temperaturas bajas, la dilatación tanto del PLA virgen como la de los biocompuestos es relativamente baja. Se comportan como un sólido elástico, debido a que el material es más rígido ya que las cadenas poliméricas presentan muy poca movilidad. Mientras que, a temperaturas superiores a la  $T_g$ , temperaturas altas, la dilatación de los materiales es mayor porque las cadenas poliméricas tienen mayor movilidad, siendo su comportamiento el de un sólido viscoso. Aunque aumenten el contenido de carga natural introducido en el biocompuesto, el comportamiento del mismo frente al cambio dimensional que sufre con la temperatura es muy similar, y, además, igual al del PLA virgen que actúa como matriz. En este análisis TMA se observa que el comportamiento predominante

en los biocompuestos es el del PLA que actúa como fase matriz de dichos compuestos.

**Tabla IV.8.** Resultados del estudio comparativo de los parámetros obtenidos mediante análisis TMA del PLA virgen y los biocompuestos PLA/HCA con distinto contenido de HCA.

Contenido de HCA (% en peso)	CDTL por debajo de $T_g$ ( $\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	CDTL por encima de $T_g$ ( $\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )
0	78,4	63,8	171,4
10	70,6	66,0	167,8
20	64,1	66,9	157,7
30	61,1	66,1	138,9
40	54,9	66,4	155,0



**Figura IV.21.** Evolución del CDTL para el PLA virgen y sus biocompuestos PLA/HCA con diferentes cantidades de HCA. También se representa la  $T_g$ .

En la Figura IV.21 se representa la variación del CDTL, por debajo y por encima de la  $T_g$ , y esta última para el PLA virgen y los biocompuestos PLA/HCA en función del contenido de carga lignocelulósica. En general, a temperaturas

inferiores a  $T_g$  los valores del CDTL son muy inferiores a los del CDTL por encima de  $T_g$ . La dilatación del material es menor a bajas temperaturas porque el material es más rígido, por lo que, por debajo de  $T_g$  el comportamiento del material es el de un sólido elástico. Por el contrario, por encima de  $T_g$  el comportamiento es viscoso, por lo que la dilatación es mayor con valores mayores del CDTL.

El efecto de la cantidad de partículas de HCA en las formulaciones de los compuestos biobasados de PLA, bajo la sollicitación de esfuerzos mecánicos dinámicos a torsión con el aumento de la temperatura, se analiza mediante la técnica de análisis DMTA. En la Figura IV.22 a) se observa la variación de  $G'$  en función de la temperatura para el PLA virgen y sus biocompuestos PLA/HCA con diferentes contenidos en peso de HCA. Se realiza el mismo estudio llevado a cabo en el apartado 1.1. de este mismo capítulo, en el que se caracteriza el PLA mediante esta técnica de análisis, para la caracterización de los biocompuestos PLA/HCA. Por debajo de la  $T_g$ , los valores de  $G'$  son elevados, indicativo de un comportamiento elástico-vítreo. Al superar la  $T_g$ , los valores de  $G'$  caen drásticamente, debido a un comportamiento elástico-plástico. El valor de la  $T_g$  se obtiene del punto de intersección de las rectas tangentes a las zonas de la curva con comportamiento elástico y plástico. Al superar los [88, 92 °C] para todos los biocompuestos, el valor de  $G'$  se incrementa ligeramente como consecuencia del proceso de cristalización fría que presenta el PLA. Pasados [10, 15 °C] el valor de  $G'$  se estabiliza. Por tanto, el comportamiento pasa de ser plástico a recuperar cierta elasticidad [95]. En la Tabla IV.9 se observa el valor de  $G'$  en función del contenido de HCA, para cuatro temperaturas distintas.

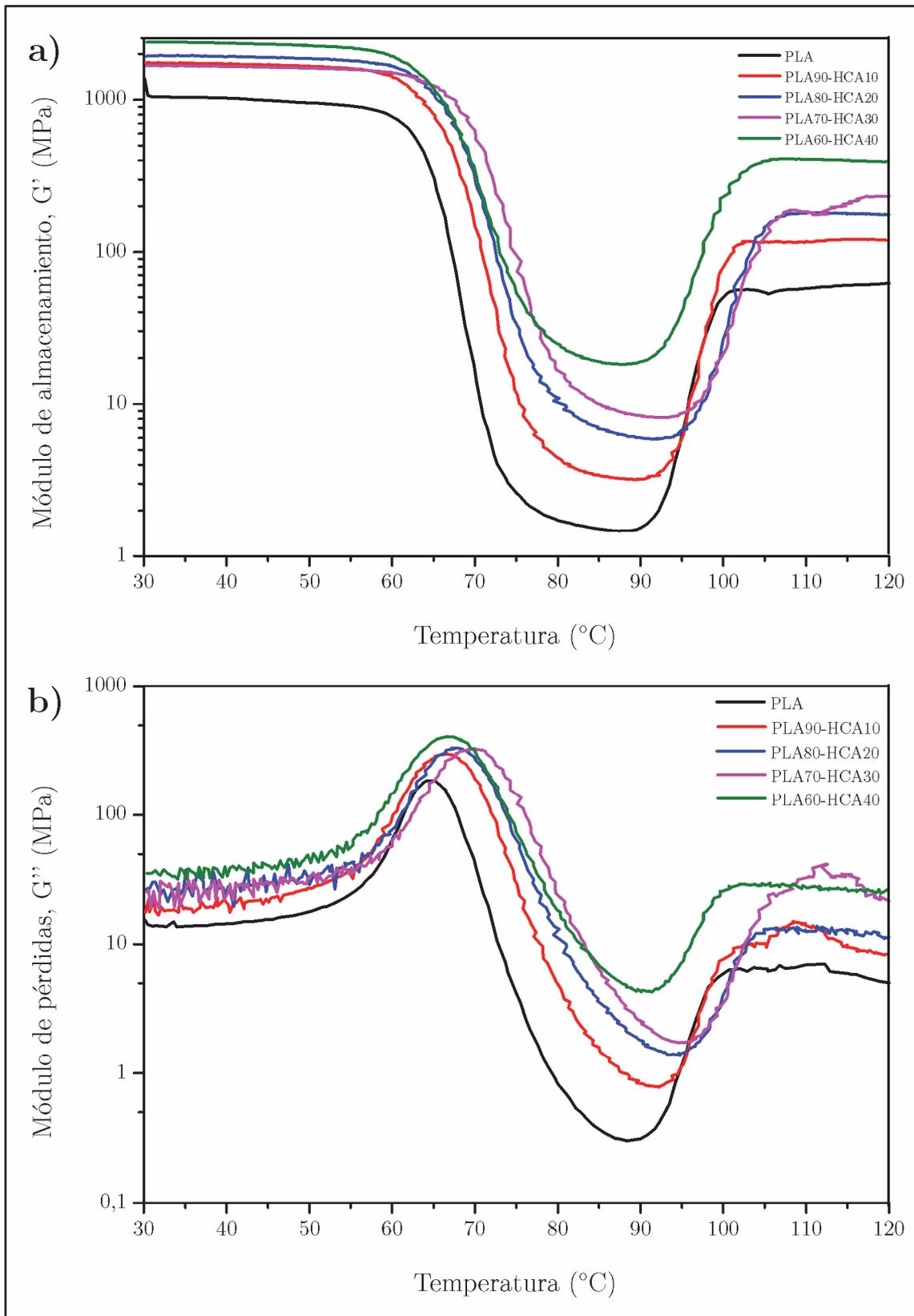
**Tabla IV.9.** Variación de  $G'$  en función del contenido de HCA para 4 temperaturas diferentes.

Contenido de HCA (% en peso)	Módulo de almacenamiento (MPa)			
	a 30 °C	a 50 °C	a 90 °C	a 120 °C
0	1380	954	1,54	61,74
10	1737	1661	3,22	119,83
20	1935	1877	5,99	177,25
30	1677	1615	8,34	233,82
40	2392	2272	18,99	393,10

Los valores de  $G'$  presentan un aumento significativo al aumentar el contenido en peso de HCA, a temperaturas inferiores a la  $T_g$ . Por ejemplo, a 30 °C el valor de  $G'$  para PLA puro es de 1380 MPa, que aumenta hasta 1737 MPa con solo un 10% de HCA, lo que supone un incremento del 26%. Si aumentamos el contenido en partículas naturales de HCA al 40% en peso, a esta misma temperatura  $G'$  aumenta a 2392 MPa para dicho biocompuesto, lo que significa un incremento del 73%. El valor superior de  $G'$  de los compuestos PLA/HCA con respecto al del PLA sin carga, indica que los biocompuestos presentan mayor rigidez debido a la presencia de las partículas lignocelulósicas.

En la columna de la Tabla IV.9 correspondiente a la temperatura de 50 °C, todavía relativamente baja, el valor de  $G'$  del PLA sin carga ya presenta un importante descenso hasta 954 MPa. Esto representa un descenso superior al 30% respecto al valor obtenido a 30 °C. Sin embargo, los descensos que sufren los valores de  $G'$  para los distintos biocompuestos al pasar de 30 a 50 °C son menores, concretamente 4, 3, 3,7 y 5% para contenidos de 10, 20, 30 y 40% de HCA respectivamente. Esto significa que los materiales con cargas celulósicas mantienen la rigidez con valores similares de  $G'$  a temperaturas mayores, 50 °C. Además, como ocurría a 30 °C, el aumento del contenido de cargas lignocelulósicas en el biocompuestos aumenta considerablemente  $G'$  a 50 °C. Concretamente, para el biocompuesto con 40% de HCA, el valor de  $G'$  es más del doble que el del PLA sin carga, ya que  $G'$  para el PLA puro es de 954 MPa y el valor del módulo para el biocompuesto con un 40% de HCA es de 2272 MPa.

Para una temperatura de 90 °C tomada como ejemplo, los valores de  $G'$  son muy bajos en comparación con los anteriores. Al aumentar la temperatura,  $G'$  disminuye drásticamente al superar la temperatura de reblandecimiento de los materiales, debido al cambio de comportamiento elástico-viscoso que sufren. Los valores de  $G'$  para esta temperatura pueden aproximarse a lo que algunos autores denominan “*rubbery modulus*”<sup>[94]</sup>. Estos valores son mayores para los biocompuestos que para el PLA puro, y aumenta con el contenido del % en peso de HCA.



**Figura IV.22.** Variación de  $G'$ , a) y de  $G''$ , b) en función de la temperatura para el PLA virgen y los biocompuestos PLA/HCA.

En esta temperatura de 90 °C, para el PLA sin carga,  $G'$  es solo 1,54 MPa y añadiendo solamente un 10% de partículas HCA ya se duplica su valor, 3,22 MPa. Al aumentar al 20 y 30% el contenido en HCA, el valor de  $G'$  se cuadriplica y se quintuplica, con valores de 5,99 MPa y 8,34 MPa, respectivamente. El biocompuesto 60PLA-40HCA es el que presenta los máximos valores de  $G'$  a dicha temperatura, prácticamente 19 MPa, lo que supone un valor 12 veces superior respecto al PLA sin carga. Este fenómeno se debe a que la existencia de partículas lignocelulósicas dispersas en la matriz de PLA, restringe la movilidad de las cadenas poliméricas, disminuyendo su comportamiento viscoso, lo que provoca un aumento del valor de  $G'$  al aumentar la cantidad de carga.

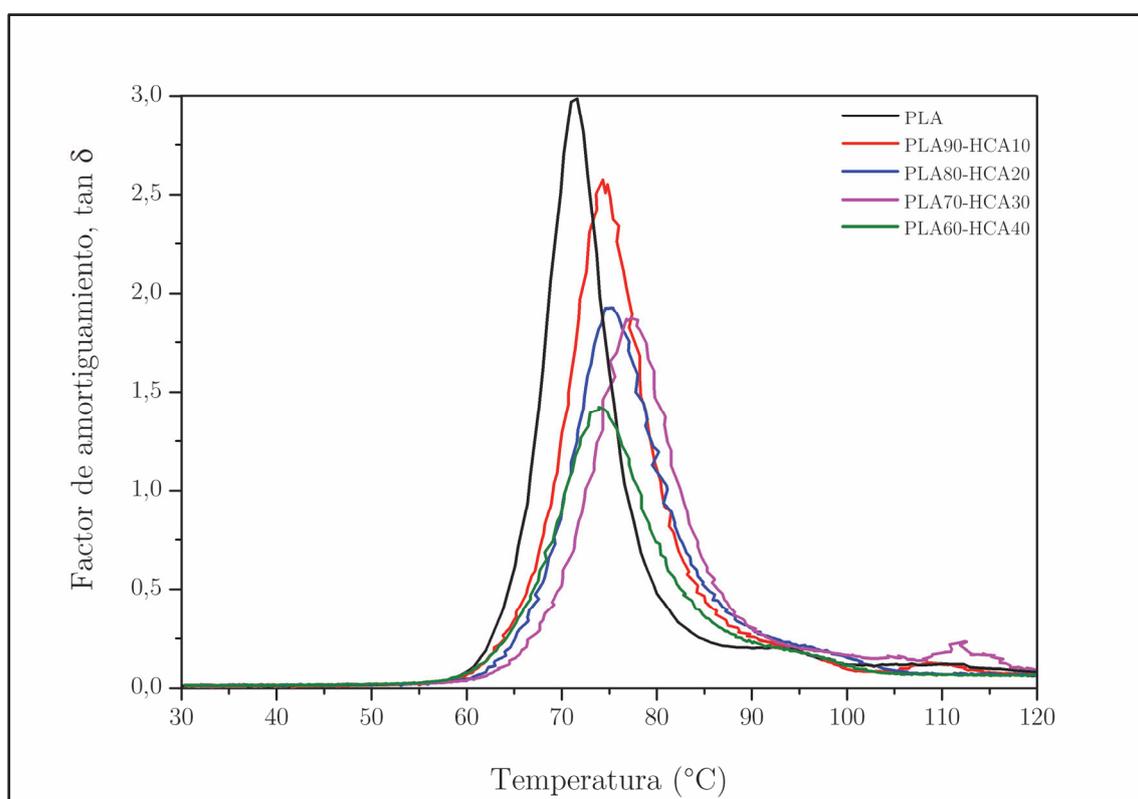
A temperatura superiores a 90 °C, gráficamente se observa un ligero incremento en las curvas de  $G'$  provocado por el proceso de cristalización fría que presenta el PLA matriz de los biocompuesto. El comportamiento del material pasa de ser totalmente viscoso a presentar cierta elasticidad. Como se ha visto con anterioridad, 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 el valor de  $G'$  <sup>[95]</sup>. En la Tabla IV.9 también se observan los valores de  $G'$  para una temperatura de 120 °C, temperatura superior a la de cristalización fría del PLA. De la misma forma que en el análisis de  $G'$  en las otras temperaturas, cualquiera de los biocompuestos estudiados presenta valores de  $G'$  muy superiores al correspondiente al PLA puro a la misma temperatura. Por ejemplo, el biocompuesto 90PLA-10HCA tiene un  $G'$  prácticamente el doble, 120 MPa, que el del PLA virgen, 61,7 MPa. Este valor de  $G'$  aumenta hasta 177 MPa con un 20% en peso de HCA en el PLA matriz, o lo que es lo mismo, prácticamente se triplica el valor. La misma tendencia creciente se observa en el biocompuesto con 30% de HCA ya que el valor de  $G'$  se incrementa hasta 233,8 MPa. Para el material compuesto con mayor contenido en cargas naturales, PLA60-HCA40, el valor de  $G'$ , 393 MPa, a 120 °C es seis veces superior (537%) al  $G'$  del PLA puro a la misma temperatura. No obstante, los valores de  $G'$  a esta temperatura para todos los biocompuestos analizados, aunque hayan sufrido un aumento respecto a los

obtenidos a 90 °C, son 1 orden de magnitud ( $10^1$  MPa) inferiores a los valores de  $G'$  antes de  $T_g$ . Al igual que ocurría con las anteriores temperaturas analizadas el valor de  $G'$  a 120 °C es superior para los biocompuestos respecto al PLA sin carga. Este efecto vuelve a ser debido a que la presencia de cargas celulósicas disminuye la movilidad de las cadenas poliméricas del PLA, haciendo que el biocompuesto sea más rígido a estas temperaturas. Además, anteriormente se ha mencionado que la superficie de las cargas lignocelulósicas actúa como nucleante en el proceso de cristalización. Los biocompuestos presentan más zonas cristalinas del PLA matriz cuanto mayor contenido en HCA tenga, por lo que también aumenta el valor de  $G'$  [94, 157].

En la Figura IV.22 b) se observa la variación de  $G''$  en función de la temperatura para el PLA virgen y sus biocompuestos PLA/HCA con diferentes contenidos en peso de HCA. El comportamiento que presenta  $G''$  para los biocompuestos es análogo al del PLA, Figura IV.4 del capítulo IV, apartado 1.1. El pico que muestran cada una de las curvas representadas está asociado a la temperatura de reblandecimiento,  $T_g$  [22, 93]. A temperaturas por debajo de la  $T_g$  el comportamiento del material es el de un sólido elástico. Se observa que el pico se desplaza a temperaturas mayores para los compuestos con mayor cantidad de HCA introducida. A partir de esta temperatura el valor de  $G''$  cae hasta un mínimo, en un intervalo de temperaturas entre 88-95 °C según el compuesto. Esta caída es debida a un fenómeno de disipación de energía como consecuencia de los movimientos segmentales de las cadenas poliméricas. A partir de este pico mínimo, el valor de  $G''$  sufre un ligero incremento hasta los 98 °C para el PLA sin cargas y 105 °C para los compuestos con HCA. Este incremento de  $G''$  es debido al proceso de cristalización fría presente en la matriz de PLA.

La Figura IV.23 representa la variación de  $\tan \delta$ , en función de la temperatura para el PLA virgen y sus biocompuestos con HCA. Al igual que ocurre con el PLA virgen, Figura IV.4, el valor de  $\tan \delta$  es muy bajo para temperaturas inferiores a aproximadamente 60 °C, para todos los compuestos. A partir de esta temperatura  $\tan \delta$  empieza a crecer hasta alcanzar el pico máximo, valor estimado como una buena aproximación de la  $T_g$  [90, 93], ya que el pico corresponde al punto medio de la transición vítrea-viscosa. Se observa que la intensidad del pico

disminuye con el aumento de HCA introducida, debido a que el aumento de la carga lignocelulósica disminuye la continuidad de la fase matriz de PLA. Además, el pico está ligeramente desplazado hacia mayores temperaturas con el aumento del contenido de HCA ya que estas disminuyen la movilidad de las cadenas poliméricas de los biocompuestos. Al igual que ocurría en el análisis del PLA, se observa un ligero incremento de  $\tan \delta$  alrededor de los 105 °C como consecuencia del cambio de comportamiento del compuesto por el efecto de la cristalización fría que presenta el PLA [90, 94, 95].



**Figura IV.23.** Variación de  $\tan \delta$ , en función de la temperatura para el PLA virgen y los biocompuestos PLA/HCA.

El análisis DMTA tanto del PLA virgen como del resto de los biocompuestos sometidos a estudio presentan un comportamiento similar, tanto en  $G'$ ,  $G''$  como en  $\tan \delta$ . En la Tabla IV.10 y a modo de resumen se muestran los valores obtenidos en el análisis DMTA del PLA virgen y el de los cuatro biocompuestos con diferentes porcentajes en peso de HCA sometidos a estudio.

**Tabla IV.10.** Resumen de los resultados obtenidos mediante análisis DMTA tanto del PLA sin carga como de sus biocompuestos con diferentes cantidades en peso de HCA.

Contenido de HCA (% en peso)	Módulo de almacenami.				Módulo de pérdidas				Factor de amor. (C <sub>f</sub> )		
	Cristalización fría				Cristalización fría				T <sub>g</sub> °C	tan δ	T <sub>inicio</sub> °C
	T <sub>g</sub> °C	T <sub>inicio</sub> °C	G' <sub>inicio</sub> MPa	G' <sub>final</sub> MPa	T <sub>g</sub> °C	T <sub>inicio</sub> °C	G'' <sub>inicio</sub> MPa	G'' <sub>final</sub> MPa			
0	63,8	88,4	1,5	61,7	64,5	88,4	0,30	5,03	71,6	2,99	105,3
10	65,2	90,3	3,2	120,0	66,4	92,3	0,79	8,42	74,3	2,58	102,3
20	66,5	91,7	5,9	176,4	68,2	94,8	1,4	11,34	75,4	1,93	107,6
30	68,2	92,6	8,2	233,6	70	94,7	1,7	21,9	77,3	1,87	107,7
40	65,2	87,8	18,2	393,1	66,7	91,4	4,3	26,5	73,9	1,41	105,1

Nota: los valores de G'<sub>final</sub> como G''<sub>final</sub> se corresponden a la temperatura de 120 °C.

Otros parámetros que permiten cuantificar el comportamiento térmicomecánico de los compuestos biobasados en PLA y HCA, sometidos a estudio en el presente trabajo, son la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST) y la temperatura de flexión térmica (HDT). La primera, muestra el valor de la temperatura a la que un termoplástico empieza a reblandecerse rápidamente, mientras que la segunda, muestra el comportamiento relativo del material bajo carga a flexión a alta temperatura. En la Tabla IV.11 se observan los resultados numéricos obtenidos para estos dos parámetros térmicos, tanto para el PLA sin carga como para los distintos contenidos en porcentaje de peso de HCA en los biocompuestos PLA/HCA.

**Tabla IV.11.** Temperaturas de reblandecimiento Vicat (VST) y de deformabilidad por calor (HDT) para el PLA puro y sus biocompuestos con HCA.

Contenido de HCA (% en peso)	VST (°C)	HDT (°C)	Densidad (g cm <sup>-3</sup> )
0	52,8 ±0,7	47,6 ±0,6	1,18 ±0,04
10	54,1 ±1,2	53,1 ±0,4	1,19 ±0,03
20	54,5 ±1,1	53,1 ±0,4	1,20 ±0,03
30	58,4 ±0,8	54,6 ±0,5	1,23 ±0,05
40	64,4 ±1,1	54,5 ±0,6	1,26 ±0,04

La temperatura Vicat o VST presenta un importante aumento con la adición de partículas de HCA. La temperatura Vicat para el PLA sin carga es de 52,8 °C,

que aumenta a 54,1 °C con la adición de un 10% de HCA, lo que supone un incremento del 2,5%. De la misma manera, para un 20 y 30% de contenido en carga lignocelulósica en el biocompuesto, la temperatura Vicat es de 54,5 y 58,4 °C, respectivamente. Esto supone incrementos del 3 y 10%. Para altos contenidos en cargas de HCA, 40% en peso, se observa el máximo aumento de temperatura Vicat con 64,4 °C, que significa un incremento del 22%.

Respecto a la temperatura HDT, este aumento es menor, pero también se incrementan los valores obtenidos en este parámetro con el contenido de cargas celulósicas. Como en el caso anterior, para altos contenidos en cargas de HCA, 40% en peso, se observa el máximo aumento de temperatura HDT con 54,5 °C, respecto a 47,6 °C del PLA sin cargas, lo que significa un incremento del 14%.

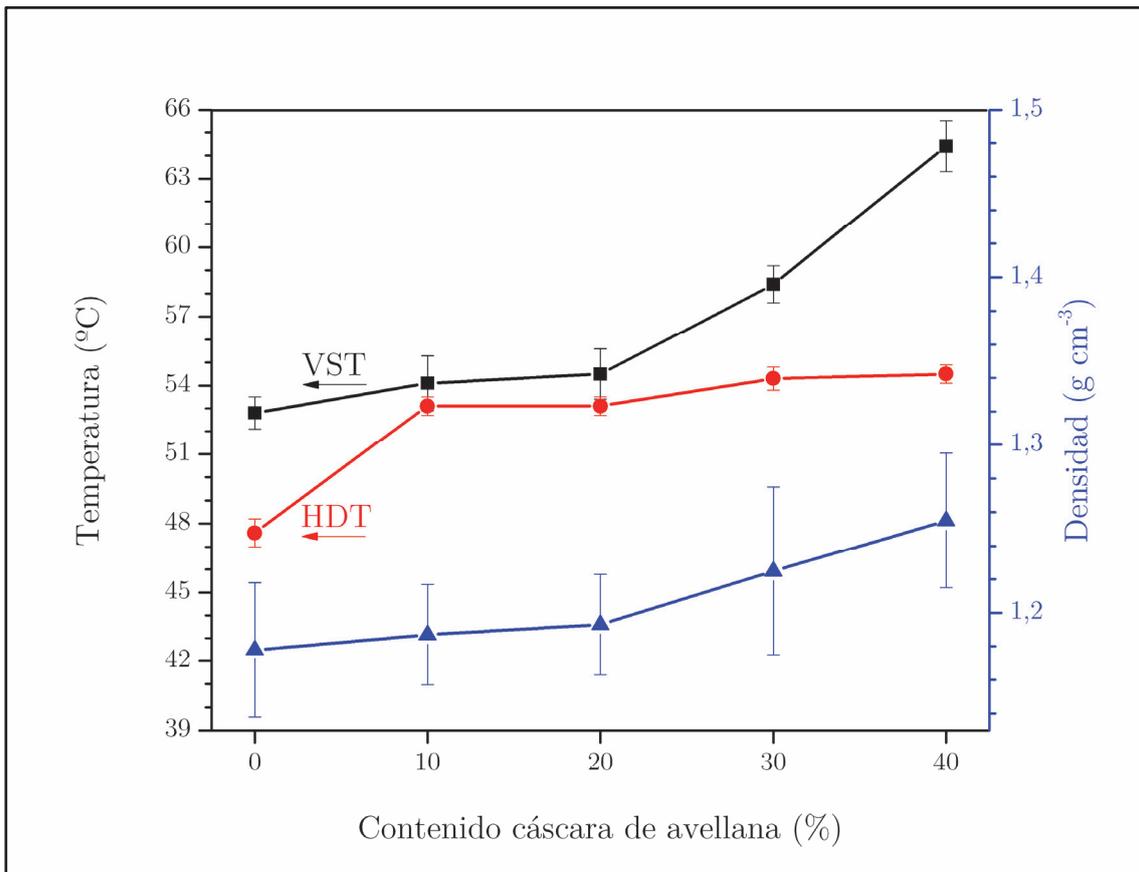
Singh y col. atribuyen el aumento de la temperatura HDT al aumento de cristalinidad que sufre el PLA por el efecto nucleante de las partículas celulósicas [22]. Como se ha mencionado anteriormente en el análisis DSC, la superficie de las partículas de harina de cáscara de avellana actúa como punto de nucleación en la formación de cristalitas en las cadenas poliméricas del PLA. Este fenómeno se traduce en un aumento de cristalinidad,  $X_c(\%)$ , de los materiales biobasados PLA/HCA con el aumento de carga celulósica. Al existir más zonas “ordenadas” en la estructura interna del PLA matriz, el polímero es algo más denso y necesita mayor temperatura para que las cadenas poliméricas adquieran movilidad. Esta movilidad de las cadenas es la responsable del reblandecimiento del material bajo la acción de cargas externas, tanto en el ensayo VST como HDT.

La densidad del PLA y de sus biocompuestos con HCA se muestran en la Tabla IV.11. Los valores de densidad presentan un ligero aumento al aumentar la cantidad de HCA del biocompuesto. Hay que tener en cuenta que el residuo agroalimentario utilizado se caracteriza por ser ligero. Al tratarse de un material natural de tipo lignocelulósico la densidad aparente que presenta es baja (0,36 g cm<sup>-3</sup> para la cáscara de avellana partida por la mitad; 0,43 g cm<sup>-3</sup> para la cáscara de avellana picada y 0,47 g cm<sup>-3</sup> para la HCA). Por este motivo, aunque los contenidos en peso de HCA en la formulación del material compuesto sean importantes, entre 10-40%, no afectan de forma notoria a la densidad del mismo.

Por ejemplo, para la máxima cantidad de cáscara añadida, 40%, la densidad sufre un incremento de solo el 6% respecto a la densidad de PLA. Por lo tanto, los biocompuestos obtenidos del sistema PLA/HCA pueden calificarse como materiales ligeros.

Al comparar estos resultados de densidad del material con las temperaturas VST y HDT, se observa que la resistencia de los materiales bajo la acción de temperatura, es mayor cuanto más denso es el material. Esto es debido a que con mayor cantidad de cargas celulósicas el compuesto es más rígido y presenta mayor resistencia a las deformaciones. La presencia de una fase dispersa, partículas de HCA, disminuye la continuidad de la matriz de PLA, dificultando la movilidad de las cadenas que es el mecanismo responsable de la deformación del material termoplástico [22].

Gráficamente, en la Figura IV.24 se representa la relación entre las temperaturas VST y HDT y la densidad de los distintos materiales compuestos estudiados, en función del contenido en cargas lignocelulósicas. Es interesante el efecto de la cantidad de cáscara de avellana añadida al material compuesto, ya que a partir de cantidades del 20% en peso, el aumento de las temperaturas VST y HDT, se hace más patente. Además, es un comportamiento paralelo al incremento de la densidad. Las cargas lignocelulósicas como fase dispersa en la estructura del material tienen un efecto rigidificador, que provoca que se requieran mayores temperaturas para que el material compuesto sufra cierto reblandecimiento, y que se corresponde con mayores valores de densidad del mismo.



**Figura IV.24.** Variación de la densidad y de las temperaturas VST y HDT para los diferentes biocompuestos en función del contenido de HCA.

## 2.5. Conclusiones parciales.

Con respecto a la formulación de los biocompuestos de PLA/HCA es posible concluir lo siguiente:

### EN RELACIÓN A LAS PROPIEDADES MECÁNICAS.

- La adición de partículas de HCA provoca una mayor rigidez en los biocompuestos PLA/HCA, con su consiguiente aumento de dureza. El módulo de flexión asciende hasta los 4,73 GPa, lo que supone un incremento del 46% con respecto al valor del módulo para el PLA virgen. Como consecuencia, la resistencia a flexión disminuye debido a la falta de interacción entre la partícula lignocelulósica y la matriz de PLA.

- Mediante técnicas de microscopía SEM se ha observado la presencia de un microhueco que actúa como concentrador de tensiones, donde se distingue una fase continua correspondiente a la matriz de PLA y una fase dispersa que se corresponde con las partículas de HCA. Hecho que fragiliza el compuesto.
- La técnica SEM también ha corroborado una buena dispersión de partículas, indicando que el proceso de extrusión corrotante con doble husillo es apto para conseguir una buena homogeneidad en los biocompuestos.
- La falta de intensas interacciones entre partículas y matriz provoca que los compuestos del sistema PLA/HCA presenten una resistencia a impacto inferior a la del PLA virgen. De hecho, la energía de impacto del PLA virgen ( $16,5 \text{ kJ m}^{-2}$ ) se reduce hasta valores del orden de  $8,7 \text{ kJ m}^{-2}$  para el compuesto con un 40% en peso de HCA.
- De forma global, a medida que aumenta el contenido en HCA, el biocompuesto se hace más rígido y, como consecuencia de la baja interacción matriz-partícula, las propiedades ligadas a la cohesión en el material, se ven reducidas. En particular, tanto la resistencia a flexión como la de a impacto se ven reducidos con el contenido de HCA.

### **EN RELACIÓN AL COMPORTAMIENTO TÉRMICO.**

- En lo referente al análisis DSC, los termogramas de los biocompuestos con HCA presentan un comportamiento térmico similar al del PLA sin cargas. La  $T_g$  no se modifica independientemente del contenido en HCA, manteniendo valores alrededor de los  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ , prevaleciendo el comportamiento de la matriz polimérica de PLA. El hecho que no varíe la  $T_g$ , es un claro indicador de la falta de interacción entre las partículas y la matriz.

- El proceso de cristalización fría, de naturaleza exotérmica, se adelanta cuanto mayor es el contenido en HCA. En particular, cambia desde valores en torno a 115,5 °C para el PLA virgen hasta valores del orden de 103 °C para el compuesto con un 40% en peso de HCA, lo cual sugiere un efecto nucleante por parte de la celulosa contenida en el residuo de HCA.
- El proceso endotérmico de fusión, al igual que le ocurría a la transición vítrea, se mantiene invariable en valores de temperatura alrededor de los 170 °C, independientemente del contenido de HCA del biocompuesto. Este hecho, de nuevo, muestra evidencias de la falta de interacción partícula-matriz.
- La cristalinidad de los biocompuestos es uno de los parámetros que se ve afectado por la presencia de HCA. En concreto, aumenta con el contenido de HCA pasando de un valor del 11% para el PLA virgen hasta un 18% para los compuestos con un 30 y 40% de HCA. El aumento de la cristalinidad viene dado como consecuencia del aumento de cristalitas en la cadena polimérica producido por las partículas de HCA que actúan como nucleantes gracias a la lignina presente en las partículas de HCA.
- En relación a la estabilidad térmica a elevadas temperaturas, las curvas del análisis TGA tanto del PLA virgen como de los biocompuestos PLA/HCA presentan la misma geometría. La estabilidad térmica a altas temperaturas disminuye con el aumento de HCA. Esto se debe a la sensibilidad a la degradación térmica que presentan los componentes lignocelulósicos presentes en las partículas de HCA (celulosa, hemicelulosa y lignina). En consecuencia, cuanto mayor es el contenido en HCA, mayor es la cantidad de residuo carbonoso del biocompuesto tras el proceso de degradación.

**RESPECTO AL COMPORTAMIENTO TERMOMECAÁNICO.**

- Respecto a la temperatura VST como la HDT, destaca su aumento con la adición de partículas de HCA. En relación a la temperatura Vicat el aumento llega a ser hasta del 22%, pasando de un valor de 52,8 °C para el PLA virgen a 64,4 °C para el biocompuestos con elevado contenido de HCA. En cuanto a la temperatura HDT, se alcanza un incremento porcentual máximo del orden del 15%. Esta tendencia es consecuencia del aumento de cristalinidad con el de contenido de HCA ya que las zonas cristalinas soportan los estados tensionales mejor que las zonas amorfas.
- En cuanto al análisis termomecánico, al tratarse de materiales compuestos, las curvas de variación dimensional frente a temperatura muestran dos tramos bien diferenciados, al igual que en la del PLA, con un CDTL diferente para cada tramo. Para temperaturas por debajo de la  $T_g$ , el CDTL disminuye con el aumento de HCA adicionado. En particular, pasa de valores de 78,4  $\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para el PLA virgen hasta valores de 54.9  $\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para los biocompuestos con un 40% en peso de HCA. Esta tendencia se mantiene por encima de la  $T_g$ , con valores superiores debido a la mayor movilidad de las cadenas de PLA por encima de su  $T_g$ .
- Los valores de la  $T_g$ , también se pueden obtener a partir de la información que suministra la técnica de análisis TMA. En particular, el cambio de pendiente en la línea correspondiente a la expansión lineal, ofrece resultados de  $T_g$  fiables y en concordancia con los obtenidos mediante otras técnicas como DSC (en torno a 66 °C).
- La mayor rigidez con el contenido en HCA también se ha puesto de manifiesto en el estudio mediante análisis DMTA. El valor de  $G'$  aumenta con el contenido de HCA adicionado, como consecuencia de la mayor rigidez que proporcionan las partículas lignocelulósicas. En el rango de temperaturas donde se produce el proceso de cristalización fría (90-100 °C) la tendencia de  $G'$  con el contenido de HCA es más pronunciada debido al aumento de la cristalización que sufre el

compuesto como consecuencia del efecto nucleante de las partículas de HCA. Así pues, el módulo  $G'$  para el PLA virgen en el comienzo de la cristalización fría es de 1,5 MPa mientras que para el compuesto con 30% de HCA dicho módulo,  $G'$  alcanza un valor de 8,2 MPa.

- Los biocompuestos más atractivos desde el punto de vista industrial son aquellos con formulaciones entre el 20 y 30% en peso de contenido de HCA, ya que poseen el mejor balance de propiedades mecánicas, aunque con un cierto contenido frágil.

### **3. Efecto de la adición de ELO sobre las propiedades de biocompuestos de PLA con partículas de HCA.**

En la primera etapa del presente trabajo dedicada al desarrollo, procesado y caracterización de biocompuestos de PLA con diferentes contenidos en peso de HCA, se han obtenido materiales adecuados para aplicaciones tecnológicas. Las propiedades de los biocompuestos PLA/HCA obtenidos ponen de manifiesto que son buenos candidatos para competir con los denominados “*Wood Plastic Composites*”, con las ventajas añadidas de su biodegradabilidad, procedencia de fuentes renovables y eficiencia medioambiental.

No obstante, de forma general, los materiales compuestos de matriz polimérica con cargas lignocelulósicas se caracterizan por presentar muy baja interacción entre la matriz y el refuerzo. Esto es debido principalmente a la diferente naturaleza de los materiales. Los polímeros utilizados como matrices se caracterizan por su baja polaridad e hidrofobicidad, mientras que las cargas/refuerzos lignocelulósicos presentan polaridad e hidrofiliidad. Estas características son las responsables de la baja interacción matriz/refuerzo, al no establecerse intensas interacciones en la entrecara. La estructura interna de este tipo de materiales compuestos no tiene continuidad. Estructuralmente hay un microhueco entre el

refuerzo y la matriz que actúa como concentrador de tensiones. En estas zonas de discontinuidad o huecos, se concentran las tensiones mecánicas al aplicar esfuerzos externos, aumentando el comportamiento frágil del material compuesto. Esta fragilización, junto con la propia del PLA matriz, hacen que los biocompuestos PLA/HCA tengan un comportamiento mecánico poco dúctil y con baja tenacidad.

Una posible mejora para este comportamiento poco dúctil es la adición de productos que actúen como plastificantes del biopolímero. Para mantener el carácter sostenible del biocompuesto estudiado, se han incorporado distintas cantidades de un plastificante de origen renovable procedente de un aceite vegetal, concretamente aceite de linaza epoxidado, ELO.

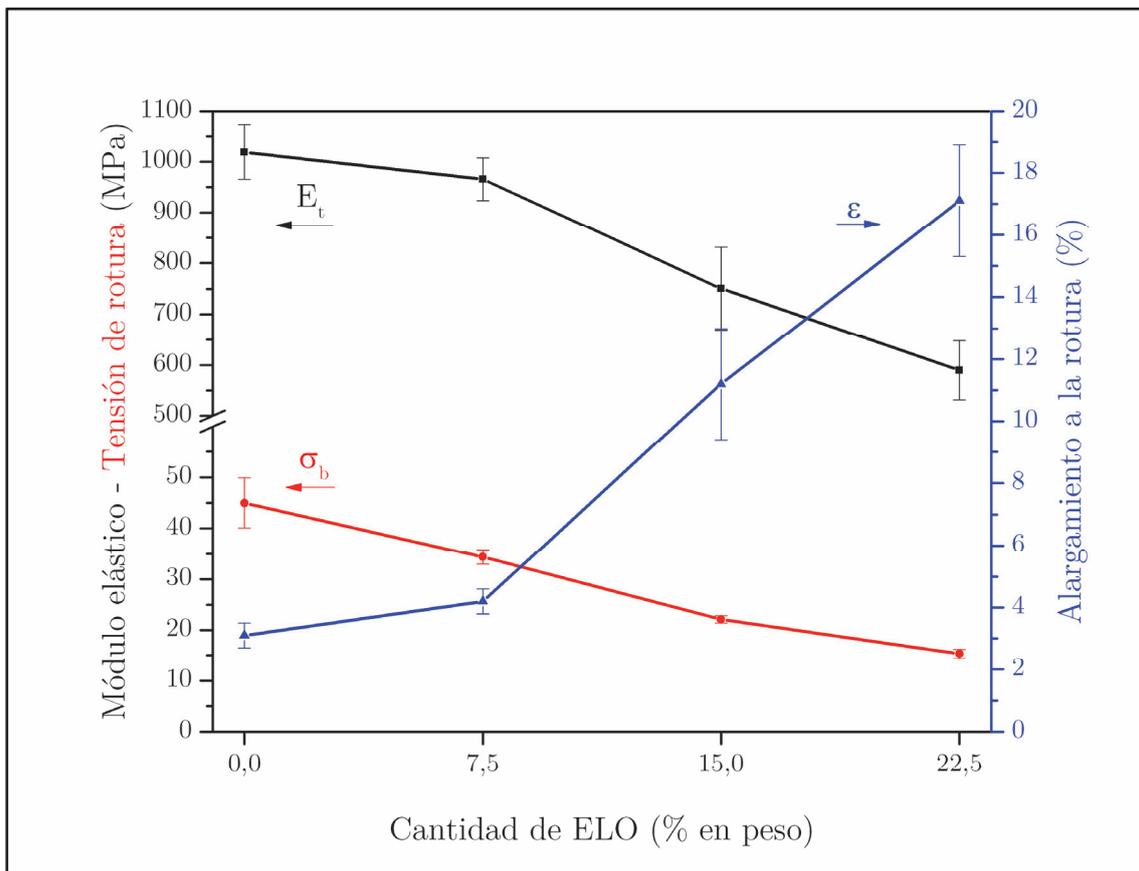
Teniendo en cuenta este fenómeno, en el estudio del sistema propuesto en el presente trabajo, PLA/HCA, sobre el efecto de la cantidad de cáscara de avellana añadida, se optimizan las propiedades analizadas en el apartado anterior, para la mezcla PLA80-HCA20, codificada para este capítulo con la nomenclatura 0-ELO. A estas proporciones se les añade distintas cantidades de ELO para analizar su efecto sobre el comportamiento de los biocompuestos PLA/HCA/ELO, y que se desarrolla a continuación. La cantidad de ELO añadida repercute sobre la cantidad de PLA manteniendo siempre el 20% de HCA en el biocompuesto. En la Tabla IV.12 se observan las proporciones de cada uno de los cuatro biocompuestos analizados en este capítulo, así como la nomenclatura utilizada.

**Tabla IV.12.** Composición y codificación de los biocompuestos PLA/HCA/ELO.

Nomenclatura	Contenido PLA (% en peso)	Contenido HCA (% en peso)	Contenido ELO (% en peso)
0-ELO	80,0	20	0,0
7,5-ELO	72,5	20	7,5
15-ELO	65,0	20	15,0
22,5-ELO	57,5	20	22,5

### 3.1. Efecto de la adición de ELO sobre las propiedades mecánicas de los biocompuestos de PLA y partículas de HCA.

El cambio de comportamiento mecánico en estos biocompuestos es uno de los indicadores más importantes de los efectos que produce la adición de plastificantes. En primer lugar, se analiza el efecto de la adición de distintas cantidades de plastificante ELO: 7,5; 15 y 22,5%, sobre las características mecánicas a tracción del biocompuesto 0-ELO. El aumento del contenido de ELO sobre la respuesta a tracción de los biocompuestos PLA/HCA/ELO se observa gráficamente en la Figura IV.25.



**Figura IV.25.** Efecto del contenido, % en peso, de ELO sobre las características de tracción de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con un contenido fijo de HCA del 20% en peso para todas las muestras.

Hay que tener en cuenta que las propiedades mecánicas del compuesto con 0-ELO tomado como material de partida, se caracteriza, por presentar un comportamiento frágil. Los altos valores de su módulo elástico, 1018,8 MPa, indican que se trata de un material rígido y con buena resistencia a tracción, pero frágil por su bajo alargamiento a la rotura, 3%. La inherente fragilidad del PLA matriz, junto con la falta de interacción entre el PLA y las partículas de HCA utilizadas como refuerzo, provocan una marcada fragilidad en los biocompuestos del sistema PLA/HCA.

En la Figura IV.25, se observa cómo el módulo elástico,  $E_t$ , y la tensión de rotura,  $\sigma_b$ , de los biocompuestos PLA/HCA/ELO presentan un descenso paralelo al aumentar el contenido en ELO. Mientras que el alargamiento a la rotura,  $\epsilon$ , presenta un comportamiento inverso con el contenido de plastificante adicionado. El valor del módulo elástico para el biocompuesto sin plastificante es 1018,8 MPa y disminuye hasta 965,3 MPa para el biocompuesto con un 7,5% de plastificante ELO, lo que significa una disminución del 5%. Esta disminución es mucho más marcada, en concreto del 26 y 42% para contenidos en ELO de 15 y 22,5% respectivamente, al presentar valores del módulo de 750,5 y 589,5 MPa. Este importante descenso del módulo elástico significa una importante pérdida de rigidez en el biocompuesto, sobre todo para contenidos superiores a 7,5% en ELO, lo que pone de manifiesto la plastificación del material inicialmente rígido y frágil.

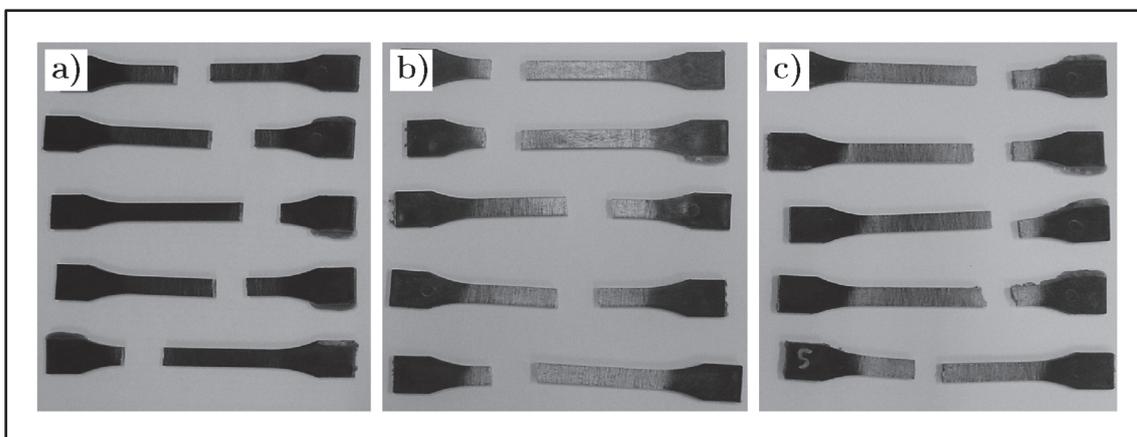
La misma tendencia se observa en la variación de la tensión de rotura. La muestra sin plastificante presenta una tensión de rotura de 45 MPa que disminuye hasta 34,4 MPa con un contenido de 7,5% de ELO. Con un contenido en plastificante de 15% ELO su valor disminuye prácticamente a la mitad, 22,1 MPa. Para 22,5% ELO la reducción de la tensión de rotura es del 66% al pasar a 15,3 MPa. Esta importante disminución de la tensión de rotura con la adición de ELO está ligada al efecto plastificante del mismo. No obstante, para aplicaciones donde se requiera buena respuesta mecánica, la pérdida de resistencia a tracción puede ser negativa.

Puesto que la respuesta mecánica de los materiales depende de la estructura interna de los mismos, algunos investigadores establecen que la disminución de la

tensión de rotura con el aumento del porcentaje de aceite vegetal ELO indica que la interacción PLA/ELO no es adecuada y no forma una fase única y homogénea. El exceso de plastificante puede quedar como “fase dispersa” en la matriz de PLA del biocompuesto, afectando a su homogeneidad y, por lo tanto, reduciendo la tensión de rotura de los compuestos. Altos contenidos en plastificante, causa la formación de interacciones plastificante-plastificante formándose una fase separada en la estructura <sup>[98]</sup>. Chieng y col. concluyen que, para altos contenidos de plastificante, solo una parte se encuentra “mezclado” con el PLA formando la fase matriz, mientras que el restante se dispersa en la matriz. Este fenómeno influye en la homogeneidad y causa la pérdida de la resistencia a la tracción en el sistema PLA/HCA/ELO <sup>[98, 105, 120, 122]</sup>.

Esta importante pérdida de resistencia a tracción de los biocompuestos PLA/HCA/ELO se traduce en un gran aumento en su alargamiento a la rotura. El material 0-ELO, sin plastificante, presenta un comportamiento frágil con un 3,1% de alargamiento a la rotura. Con la incorporación de 7,5% en plastificante, la ductilidad del material mejora poco, 4,2% de alargamiento a la rotura, porque la cantidad de ELO es baja. Para un 15% ELO el biocompuesto presenta un alargamiento tres veces superior al inicial; pasando a tener un alargamiento del 17% para 22,5% ELO, cinco veces más que la muestra sin plastificante. Esto significa que el ELO actúa adecuadamente como plastificante en las mezclas, sobre todo con cantidades superiores a 7,5% ELO. Según las teorías de la plastificación, las moléculas de plastificante se colocan entre las cadenas del polímero y aumentan la distancia entre ellas, disminuyendo así las fuerzas secundarias de atracción. En este caso, la presencia de ELO también disminuye las fuerzas de atracción intermoleculares entre las cadenas de PLA, aumentando así la movilidad de las mismas. Al aplicar esfuerzos externos al sistema PLA/HCA/ELO las cadenas de PLA se deslizan unas sobre otras con más facilidad, o lo que es lo mismo, el material es más dúctil. Esta movilidad es la responsable de la disminución de la rigidez del biocompuesto y de la mayor respuesta dúctil que adquiere el mismo, con el aumento del contenido en ELO <sup>[121, 125, 127]</sup>. Estos resultados ponen de manifiesto la efectividad del ELO como plastificante de origen renovable para materiales compuestos PLA/HCA.

En las imágenes macroscópicas de las probetas sometidas al ensayo de tracción de la Figura IV.26 se observa comparativamente el cambio de comportamiento mecánico cuantificado anteriormente. Visualmente se evidencia el cambio de comportamiento que presentan los biocompuestos estudiados. En la imagen a), correspondiente al biocompuesto 7,5-ELO, el comportamiento de la fractura a tracción puede considerarse frágil ya que hay poco alargamiento en la rotura. Para mayores cantidades de plastificante ELO, b) 15% y c) 22,5%, ya se observa un cambio de comportamiento. Hay un notable aumento del alargamiento a la rotura ya que el material es más dúctil por el efecto de plastificación que provocan los aumentos en contenido de aceite vegetal ELO.

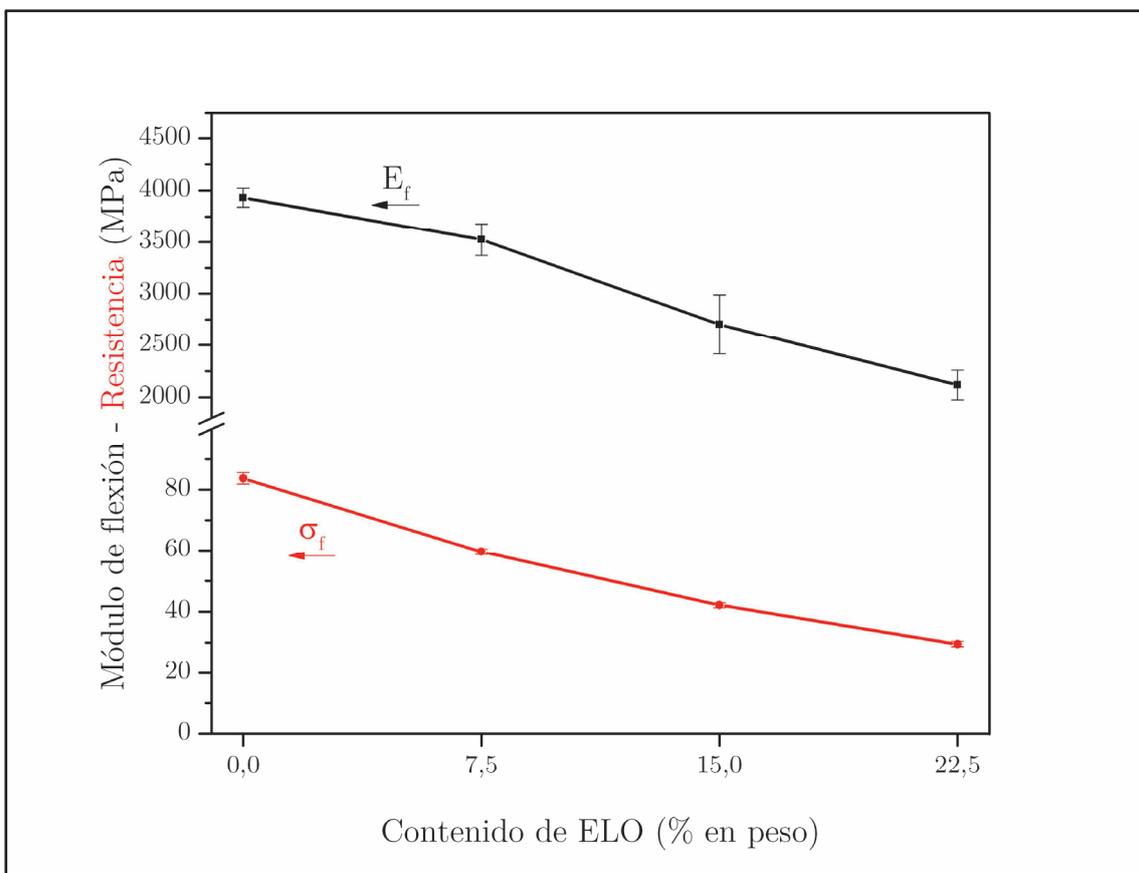


**Figura IV.26.** Imágenes macroscópicas de probetas, de biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO, sometidas al ensayo de tracción, a) 7,5-ELO; b) 15-ELO y c) 22,5- ELO, manteniendo constante en todos ellos el contenido de HCA, 20% en peso.

Siguiendo el mismo planteamiento anterior, los biocompuestos PLA/HCA/ELO se someten al ensayo de flexión. El efecto del aumento del contenido de plastificante ELO sobre las características de flexión de los compuestos se observa en la Figura IV.27. De la misma forma que ocurre en tracción, el módulo y la resistencia a flexión de los biomateriales presentan un descenso paralelo al aumentar el contenido en ELO.

Respecto al módulo de flexión,  $E_f$ , su valor disminuye un 10% con la adición de 7,5% de plastificante, comparándolo con el biocompuesto sin plastificante, ya que pasa de 3932 MPa a 3523,2 MPa. Para altos contenidos en ELO, el valor del módulo de flexión se reduce un 31% para un 15% en peso de aceite vegetal al

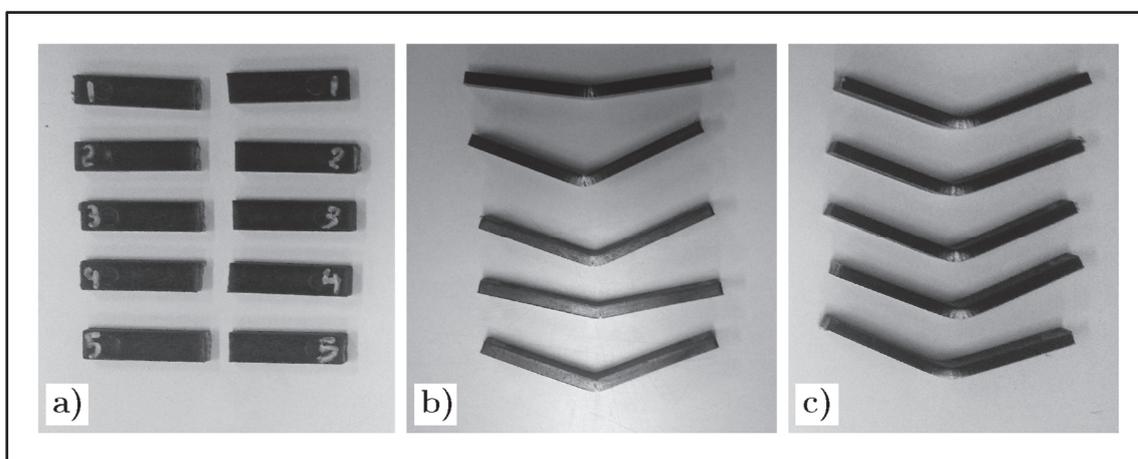
obtener un valor de 2701,5 MPa. Esta disminución llega prácticamente a la mitad del valor inicial del módulo de flexión, al obtenerse valores de 2117,5 MPa, para adiciones de ELO del 22,5%. Esta marcada disminución del módulo significa una importante pérdida de rigidez en el biocompuesto, más acentuada para porcentajes en peso de ELO superiores a 7,5%. Como se ha visto con anterioridad, el ELO facilita la movilidad de las cadenas poliméricas del PLA, por lo que actúa como plastificante. Concretamente el biomaterial PLA/HCA/ELO es menos rígido y más flexible.



**Figura IV.27.** Efecto del contenido de ELO, % en peso, sobre las características de flexión de los biocompuestos PLA/HCA/ELO, con un contenido fijo de HCA del 20% en peso.

El mismo comportamiento se observa en la resistencia a flexión,  $\sigma_f$ , ya que disminuye desde 83,7 MPa para el biomaterial compuesto sin ELO, hasta 29,5 MPa para 22,5% ELO, lo que significa una disminución de alrededor del 65%. Esta pérdida de resistencia a flexión es menos acentuada para contenidos en ELO del 7,5% ya que baja hasta 59,6 MPa, lo que supone una pérdida de alrededor del 29%,

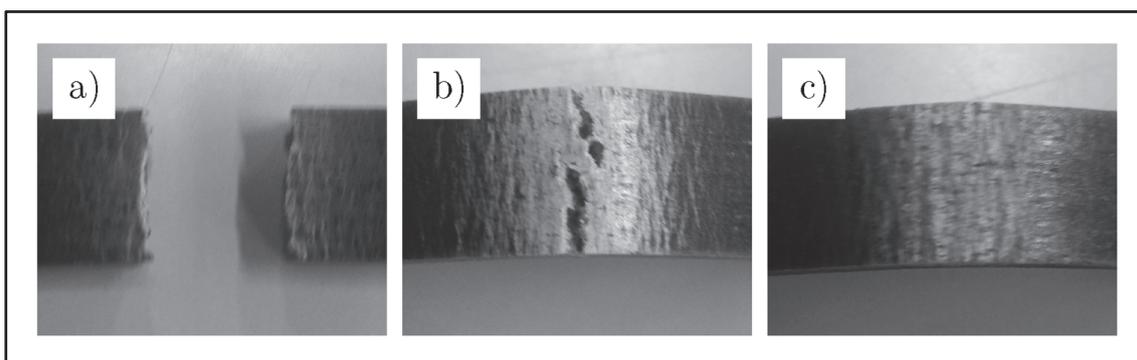
el material continúa siendo algo rígido. Es posible que la adición de ELO no mejore la interacción PLA/ELO, provocando la pérdida de la resistencia a flexión de los biocompuestos PLA/HCA/ELO [124]. Macroscópicamente, en la Figura IV.28, se observa de forma comparativa los tipos de rotura obtenidas en las probetas de flexión de los biocompuestos, donde se evidencia el cambio de comportamiento del material con el aumento del contenido en aceite vegetal epoxidado. Las roturas por flexión correspondientes a las muestras con 7,5% en ELO son de tipo frágil. Las probetas se rompen por la mitad, sin deformación plástica previa a la fractura, al someterlas a esfuerzos de flexión, lo que es indicativo de que el material es rígido y poco dúctil. Por el contrario, para contenidos en ELO del 15 y 22,5%, los tipos de fractura muestran una importante flexibilización de las probetas. Al aplicarles el esfuerzo a flexión, la deformación que sufren estas es considerable con respecto a las de un 7,5% de ELO. El ensayo finaliza al alcanzar la flecha correspondiente, sin que se haya producido una rotura física de las mismas. Este efecto observado visualmente en la Figura IV.28 es indicativo de la mejora de la flexibilidad de los biocompuestos PLA/HCA/ELO, el material tiene un comportamiento menos frágil y más dúctil.



**Figura IV.28.** Imágenes macroscópicas de probetas, de biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO, sometidas al ensayo de flexión, a) 7,5-ELO; b) 15-ELO y c) 22,5-ELO, con un 20% en peso fijo de HCA para todos ellos.

Este mismo efecto se observa con más detalle en la Figura IV.29. El tipo de fractura obtenido tras el ensayo de flexión pone en evidencia el cambio de comportamiento mecánico de los biocompuestos PLA/HCA/ELO analizados en este

estudio, con el aumento de los contenidos en ELO. La evolución observada en las fracturas pasa de comportamiento frágil para contenidos de ELO del 7,5%, a comportamiento más dúctil y flexible con un 15% en ELO, pero con la formación de grietas en la zona de flexión, y un comportamiento todavía más dúctil y sin grietas para un 22,5% en ELO. El efecto plastificante del aceite vegetal epoxidado se optimiza para mayores contenidos en peso en los materiales compuestos de PLA y HCA, concretamente para 15% y 22,5% en peso de ELO.



**Figura IV.29.** Detalle macroscópico de la zona de fractura de probetas PLA/HCA/ELO con distinto contenido en ELO, tras el ensayo de flexión, a) 7,5%; b) 15% y c) 22,5% de ELO, con 20% en peso fijo de HCA para todos los biocompuestos.

Siguiendo con el estudio de la variación de las características mecánicas de los biomateriales PLA/HCA/ELO, con el aumento del contenido en ELO de las mezclas, en la Tabla IV.13 se resumen los valores de dureza Shore D y de resistencia a impacto de los mismos.

**Tabla IV.13.** Resultados obtenidos en los ensayos de resistencia a impacto y dureza Shore D para los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO.

Contenido de ELO (%)	Resistencia a Impacto (kJ m <sup>-2</sup> )	Dureza Shore D HS <sub>D</sub>
0,0	12,4 ± 2,6	75,6 ± 0,5
7,5	12,6 ± 0,7	71,2 ± 0,4
15,0	13,2 ± 1,1	67,8 ± 0,8
22,5	13,9 ± 1,8	59,6 ± 0,5

La disminución que se observa en los valores de dureza en la Tabla IV.13 sigue el mismo comportamiento que el analizado anteriormente para las propiedades resistentes de tracción (Figura IV.25) y de flexión (Figura IV.27). La cuantificación de la dureza de los materiales indica que esta propiedad sufre una disminución progresiva conforme aumentan los contenidos de ELO. Para el biocompuesto 0-ELO, sin plastificante, el valor de la dureza es de 75,6 muy similar al biocompuesto con un 7,5% de ELO, 71,2. Es para los compuestos con mayor cantidad de ELO donde se obtienen los valores de dureza más bajos. Para el compuesto con 15% de ELO el valor de dureza es de 67,8 y de 59,6 para el compuesto con el 22,5% de ELO. Esto supone una disminución del 10 y 20% respectivamente. Al aumentar el contenido en ELO en el sistema PLA/HCA/ELO, aumenta la movilidad de las cadenas de PLA disminuyendo la dureza. El material es más blando para altos contenidos en ELO. La máxima dureza se presenta para el biocompuesto sin plastificante, ya que para este compuesto las cadenas de PLA presentan poca capacidad de movimiento. La resistencia a impacto tiene un comportamiento contrario a la dureza. Mientras que esta última disminuye con el contenido de ELO, la resistencia a impacto aumenta. El valor de la resistencia para el biocompuesto sin ELO es de 12,4 kJ m<sup>-2</sup> y para el compuesto con 7,5% de ELO es de 12,6 kJ m<sup>-2</sup> lo que significa un aumento de apenas un 1,6%. Para contenidos superiores de ELO se obtienen valores de resistencia a impacto de 13,2 y 13,9 kJ m<sup>-2</sup>. Estos valores suponen incrementos del 6 y 12% para biocompuestos con el 15 y 22,5% en peso de ELO respectivamente. Esta tendencia indica que la adición de plastificante ELO repercute en el comportamiento de los biocompuestos transfiriéndoles mayor ductilidad.

Tras la cuantificación de la respuesta mecánica de los materiales del sistema PLA/HCA/ELO sometido a estudio en este apartado, mediante los principales parámetros mecánicos, el cambio de comportamiento observado y medido en estos biocompuestos es indicativo del efecto plastificante que presenta el ELO sobre el compuesto de partida 0-ELO. Además, se ha puesto de manifiesto que el cambio de comportamiento de frágil a dúctil para estos biomateriales es efectivo para contenidos del 15 y 22,5% de ELO. Este cambio de comportamiento de los materiales está relacionado con cambios en la estructura interna de los mismos, por

lo que a continuación se analizan las estructuras de los biocompuestos PLA/HCA/ELO.

### **3.2. Análisis de las morfologías de criofractura de los biocompuestos de PLA/HCA con distintas cantidades de ELO.**

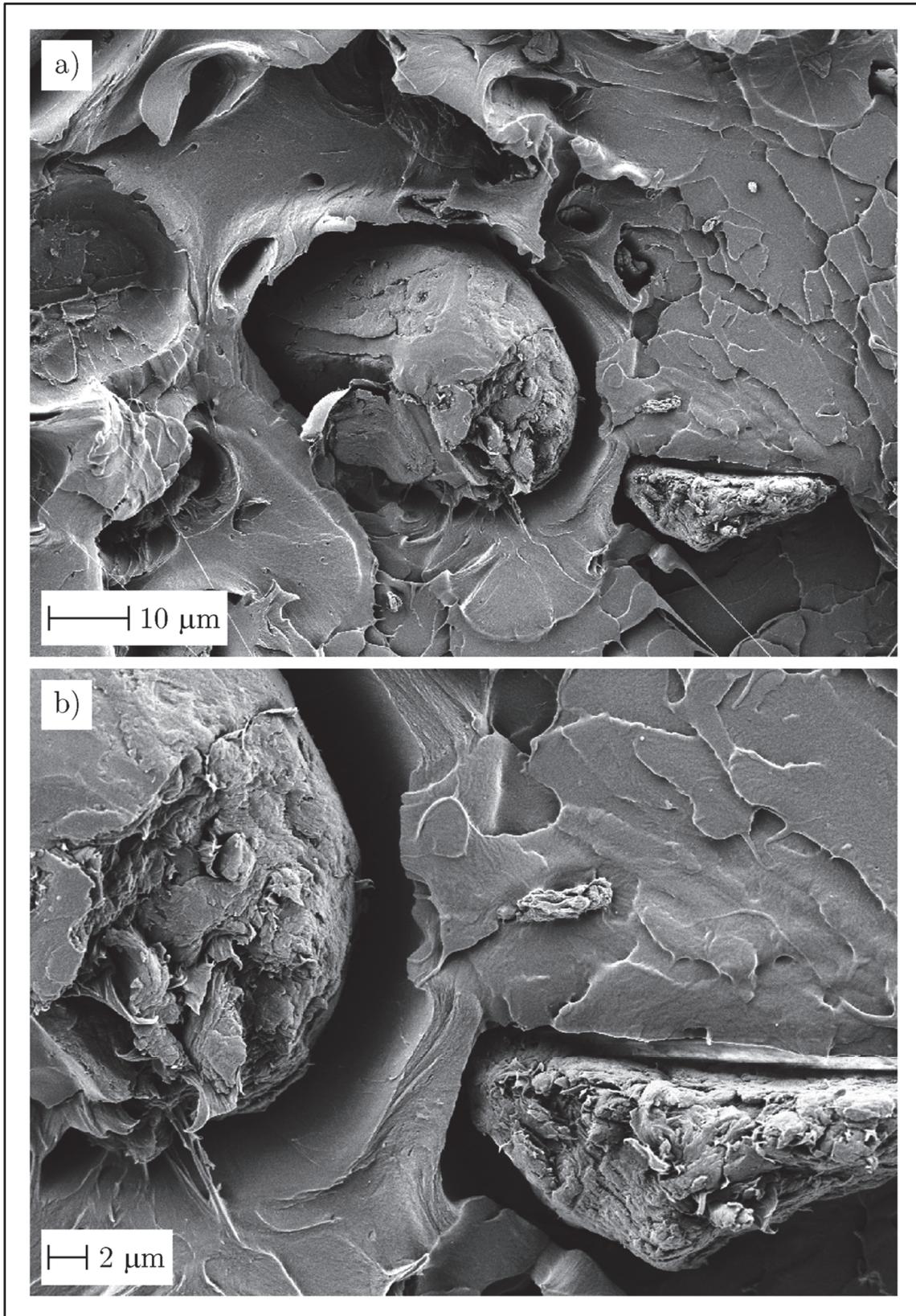
La microscopía FESEM se utiliza para el estudio de las morfologías de las superficies de criofractura y poder analizar así, cualitativamente, la estructura interna de los biocompuestos PLA/HCA/ELO.

En primer lugar, se muestra el biocompuesto de partida 0-ELO al cual no se le ha añadido plastificante. La Figura IV.30 muestra las imágenes FESEM de las superficies de criofractura de dicha muestra a distintos aumentos. Se observa una importante falta de interacción entre la matriz de PLA y las partículas de HCA. No se forma una interfase entre la matriz polimérica y el refuerzo, por lo que la matriz no transfiere los esfuerzos a la fase dispersa. Alrededor de la partícula se observa un hueco o discontinuidad que indica la falta de adhesión entre el PLA y la carga lignocelulósica. A altos aumentos, 2500X, Figura IV.30 b), es destacable el tamaño que presenta esta discontinuidad y que rodea a la partícula lignocelulósica. Este fenómeno provoca concentración de tensiones y alta fragilidad en la respuesta mecánica del compuesto, como se ha visto en los ensayos mecánicos analizados con anterioridad. La zona de fractura de la matriz se caracteriza por presentar una morfología lisa y homogénea, típica de roturas de tipo frágil, como consecuencia de la fragilidad intrínseca del PLA.

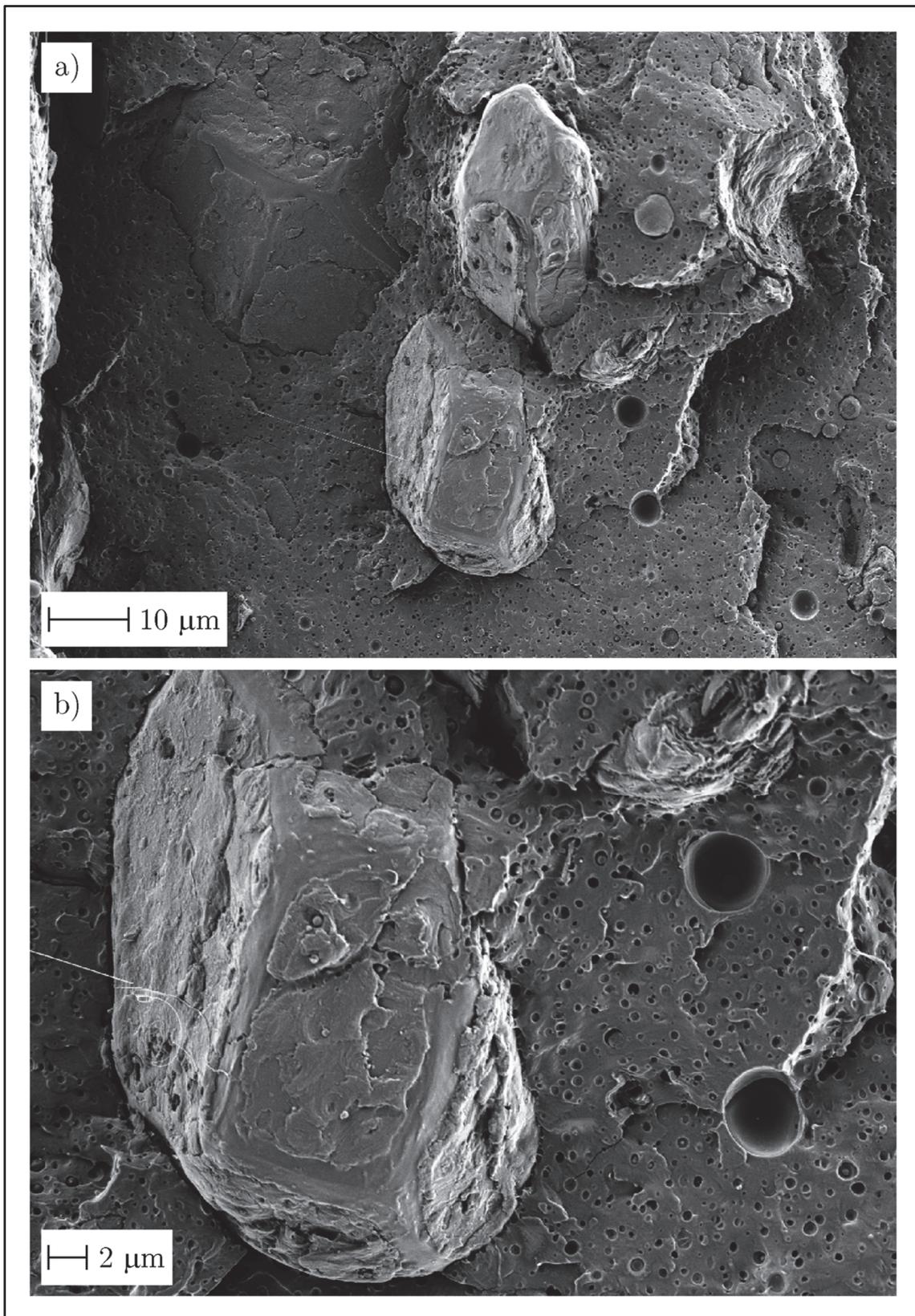
En la Figura IV.31 se observan a distintos aumentos, las superficies de criofractura correspondientes a la muestra 7,5-ELO. Comparándola con la muestra 0-ELO, se observan dos diferencias muy notorias desde el punto de vista morfológico. En primer lugar, disminuye de forma considerable el tamaño o amplitud del hueco alrededor de la partícula de HCA. Y, en segundo lugar, el aspecto superficial de la matriz es muy distinto al anterior. A 1000X aumentos,

Figura IV.31 a), se observa que la fase matriz presenta una superficie con cierta rugosidad, y con frentes rectilíneos correspondientes a crecimientos de grietas durante el proceso de fractura. Además, apenas se aprecia discontinuidad matriz-refuerzo. A más aumentos, 2500X, Figura IV.31 b), se distingue cierta falta de interacción entre el PLA y las partículas de HCA, pero cuantitativamente la holgura PLA-partícula de HCA es mucho menor que en la muestra sin ELO. La superficie de criofractura ya no es tan lisa y uniforme. Se distinguen unos elementos redondeados e incluso microhuecos redondeados dispersos de forma homogénea en la matriz de PLA. Este cambio de la estructura interna del material compuesto es el responsable del cambio de comportamiento mecánico descrito en el apartado anterior: el biocompuesto 7,5-ELO es menos rígido y más flexible que el 0-ELO.

De la misma forma que en el caso anterior, la Figura IV.32 muestra las imágenes FESEM correspondientes a la muestra 15-ELO con un 15% de plastificante. A 1000X aumentos, Figura IV.32 a), la morfología de la superficie de criofractura es muy similar a la anterior, pero con una fase matriz algo más irregular y rugosa, y sin frentes rectilíneos de grietas. A mayores aumentos, 2500X, Figura IV.32 b), se observa la mayor interacción entre el PLA matriz y las partículas lignocelulósicas. La discontinuidad entre PLA y las partículas de HCA es menor que en el caso anterior, lo que indica una mayor adhesión entre el polímero matriz y la partícula de carga. Respecto a la fase matriz, continúa observándose “otra fase” dispersa, homogéneamente distribuida, con formaciones redondeadas, pero sobretodo es destacable la inexistencia de frentes o escalones rectilíneos correspondientes a crecimientos de grietas. Esta inexistencia de grietas es indicativa de un comportamiento más dúctil del material analizado. En el apartado anterior, se cuantificaba para los biocompuestos con 15% en ELO un comportamiento más dúctil que en el caso del biocompuesto con un 7,5% de ELO, pues concretamente, presenta un alargamiento tres veces superior al de la muestra sin ELO. Además, la energía absorbida por impacto es 13,2 kJ m<sup>-2</sup>, con respecto a 12,4 y 12,6 kJ m<sup>-2</sup> para los biocompuestos 0-ELO y 7,5-ELO respectivamente. Por tanto, el biocompuesto con un 15% de ELO es mucho más tenaz.

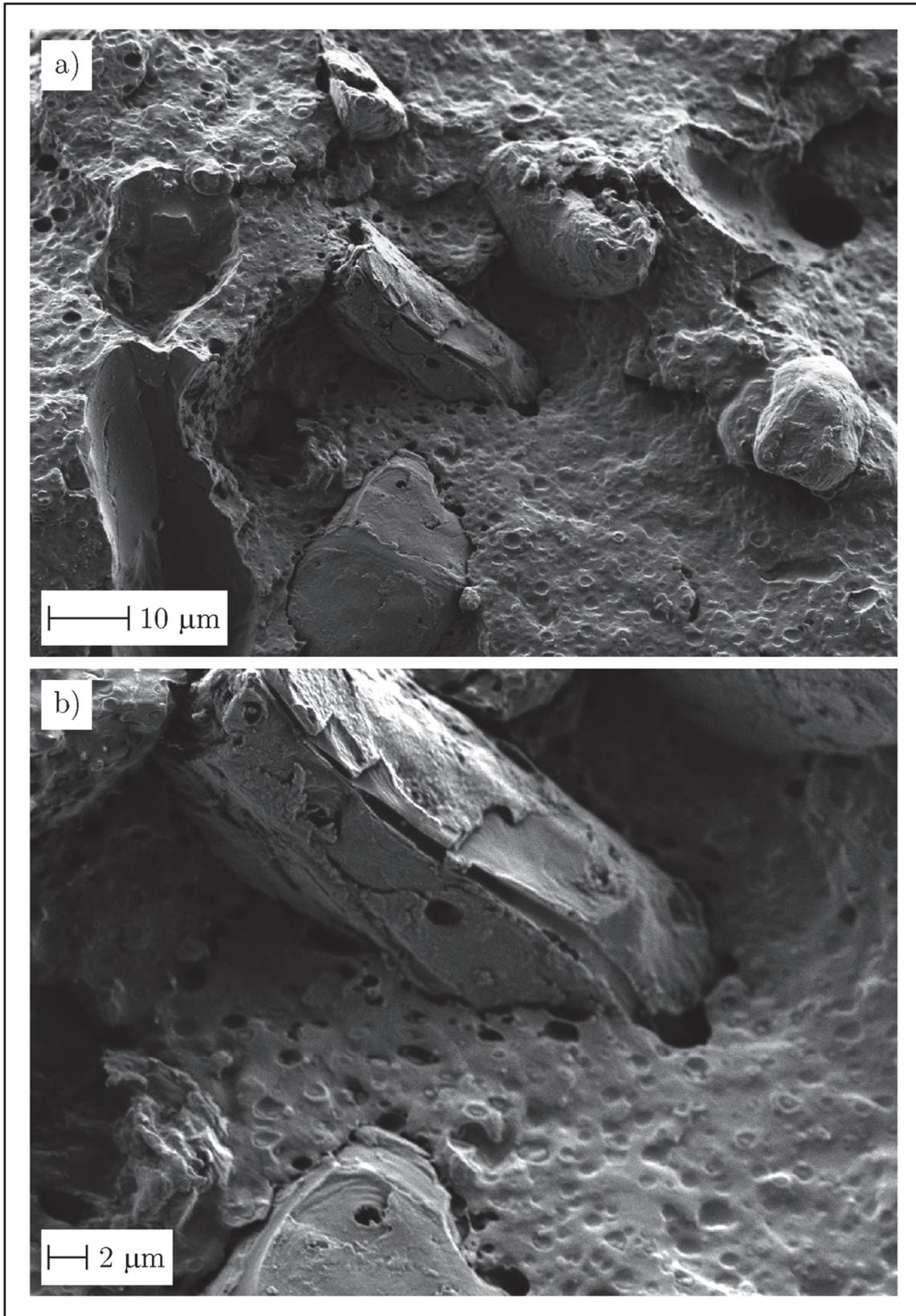


**Figura IV.30.** Imágenes FESEM de la superficie de criofractura del biocompuesto 0-ELO, sin plastificante: a) 1000X, b) 2500X, con un contenido de PLA del 80% y de HCA del 20%.

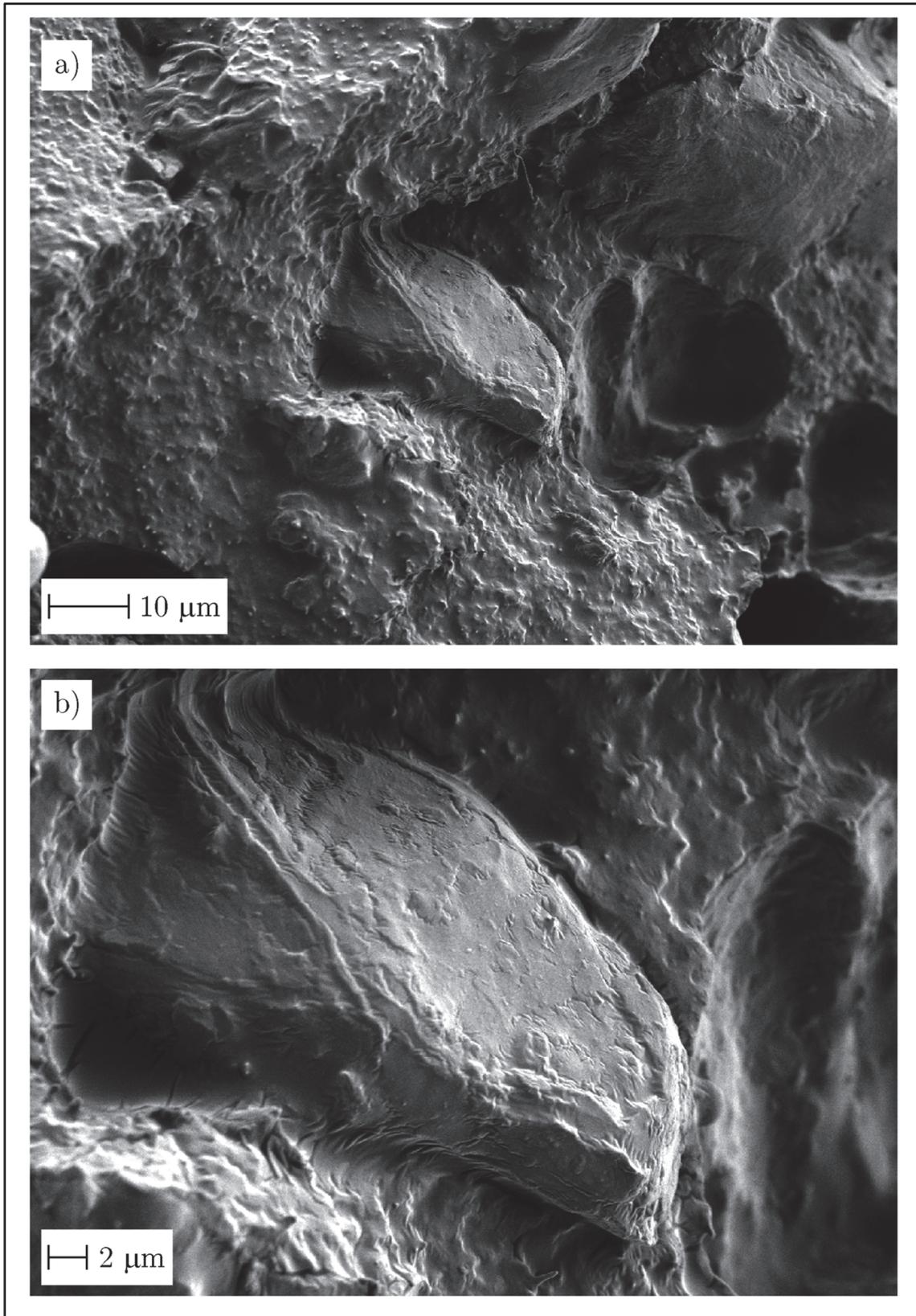


**Figura IV.31.** Imágenes FESEM de la superficie de criofractura del biocompuesto 7,5-ELO con contenido de ELO de 7,5%; PLA 72,5% y HCA 20%: a) 1000X, b) 2500X.

Finalmente, para mayores contenidos en aceite vegetal, 22,5% de ELO, visualmente la muestra 22,5-ELO presenta una morfología de la superficie de la criofractura muy parecida a las dos anteriores, como se observa en la Figura IV.33. La imagen a bajos aumentos, 1000X, Figura IV.33 a) muestra una topografía superficial con cierta rugosidad o desniveles producidos durante el proceso de fractura. Los huecos que se observan en la imagen corresponden a posiciones donde anteriormente había una partícula celulósica y que se ha despegado durante la rotura del material. A mayores aumentos, 2500X, Figura IV.33 b) lo más destacable de las imágenes FESEM es la inexistencia de hueco o discontinuidad entre la matriz y las partículas de carga. Realmente existe una entrecara formada entre PLA/HCA. Físicamente se observa una unión entre el polímero matriz y la partícula lignocelulósica, lo que indica que hay una buena interacción entre ambas, presentando la matriz de PLA una buena adhesión con la partícula de HCA. Desde el punto de vista estructural, este fenómeno facilita la transferencia de tensiones de la matriz a la carga en el material compuesto, por lo que disminuye el efecto fragilizador que provocaba la existencia de discontinuidad o hueco alrededor de las partículas de carga [18, 27, 39, 142]. Este tipo de morfología de la superficie de fractura se corresponde a respuestas mecánicas de un material menos rígido, más flexible, más blando y sobre todo dúctil. Concretamente, el alargamiento a la rotura de la muestra con 22,5% de ELO es cinco veces superior al de la muestra sin plastificante. Y de la misma forma, la tenacidad que presenta también supone un incremento ya que su resistencia a impacto obtiene el valor más alto, 13,9 kJ m<sup>-2</sup>. Este valor supone un incremento con respecto al biocompuesto 0-ELO del 12%.



**Figura IV.32.** Imágenes FESEM de la superficie de criofractura del biocompuesto 15-ELO con contenido de ELO de 15%; PLA 65% y HCA 20: a) 1000X, b) 2500X.



**Figura IV.33.** Imágenes FESEM de la superficie de criofractura del biocompuesto 22,5-ELO con contenido de ELO de 22,5%; PLA 57,5% y HCA 20: a) 1000X, b) 2500X.

Este análisis de las estructuras internas del sistema PLA/HCA/ELO, indica que el cambio observado en la morfología de la fractura es debido a que la adición de ELO mejora en la interacción PLA/HCA. El ELO facilita la adhesión entre el PLA y las partículas de carga lignocelulósicas. Comparativamente se observa que disminuye el tamaño de la discontinuidad o hueco entre PLA/HCA, por lo que la transferencia de esfuerzos matriz-refuerzo es mejor. Por otra parte, con la adición de plastificante de origen renovable, ELO, el aspecto de la fractura de la matriz es menos homogéneo. Se observan irregularidades de forma redondeada y/o microhuecos distribuidos uniformemente sobre una fase continua de PLA. Esta fase dispersa se corresponde con la fase rica en ELO, e indica un cierto carácter inmisible entre el PLA y el ELO, que contribuye a una separación de fases [29, 98]. Para valorar este carácter inmisible entre el PLA y ELO se estudian a continuación los parámetros de solubilidad de los mismos.

El análisis de los parámetros de solubilidad,  $\delta$ , del PLA y del ELO, pone de manifiesto una importante diferencia entre ellos, por lo que la miscibilidad es limitada. La eficiencia de un plastificante depende de su miscibilidad con la matriz polimérica, ya que debe haber una correcta distribución del mismo en el seno de la matriz, y esta depende de la estructura química de la molécula de ELO y su compatibilidad con el PLA. Desde el punto de vista molecular debe existir semejanza entre el plastificante y el polímero matriz, y presentar fuerzas intermoleculares semejantes, por lo que deben presentar parámetros de solubilidad similares. En general, se considera que dos componentes son compatibles si sus parámetros de solubilidad son del mismo orden [160].

Estos parámetros  $\delta$  se pueden estimar a partir de las constantes de atracción molar, considerando el aporte que cada uno de los grupos hace a la estructura global de la molécula, según la Ecuación IV.3:

$$\delta = \frac{\rho \sum G}{M_w} \quad \text{Ecuación IV.3}$$

donde  $\delta$  [(cal cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup>] es el parámetro de solubilidad para cada componente;  $\rho$  es la densidad (g cm<sup>-3</sup>),  $\sum G$  es el sumatorio de las constantes de atracción molar [(cal

$\text{cm}^{-3})^{1/2} \text{ mol}^{-1}]$  y  $M_w$  es el peso molecular promedio en número por unidad repetitiva ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

En la Tabla IV.14 se observan las constantes de atracción molar,  $G$ , propias de las especies químicas presentes en las moléculas de ELO a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  [161].

**Tabla IV.14.** Constantes de atracción molar  $G$  para el plastificante ELO a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Grupo	Nº unidades repetitivas	$G$ (por unidad repetit.) [[ $\text{cal cm}^{-3})^{1/2} \text{ mol}^{-1}$ ]]	Total [[ $(\text{cal cm}^{-3})^{1/2} \text{ mol}^{-1}$ ]]
$\text{CH}_3-$	3	148	444
$-\text{CH}_2-$	34	132	4488
$-\overset{ }{\text{C}}\text{H}-$	15	86	1290
$-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	3	327	981
$-\text{O}-^*$	7	176	1232

\* enlace grupo epóxido

$$\sum G = 8435$$

Por tanto, el valor del parámetro de solubilidad de ELO,  $\delta_{\text{ELO}}$ , utilizando la Ecuación IV.3 es:

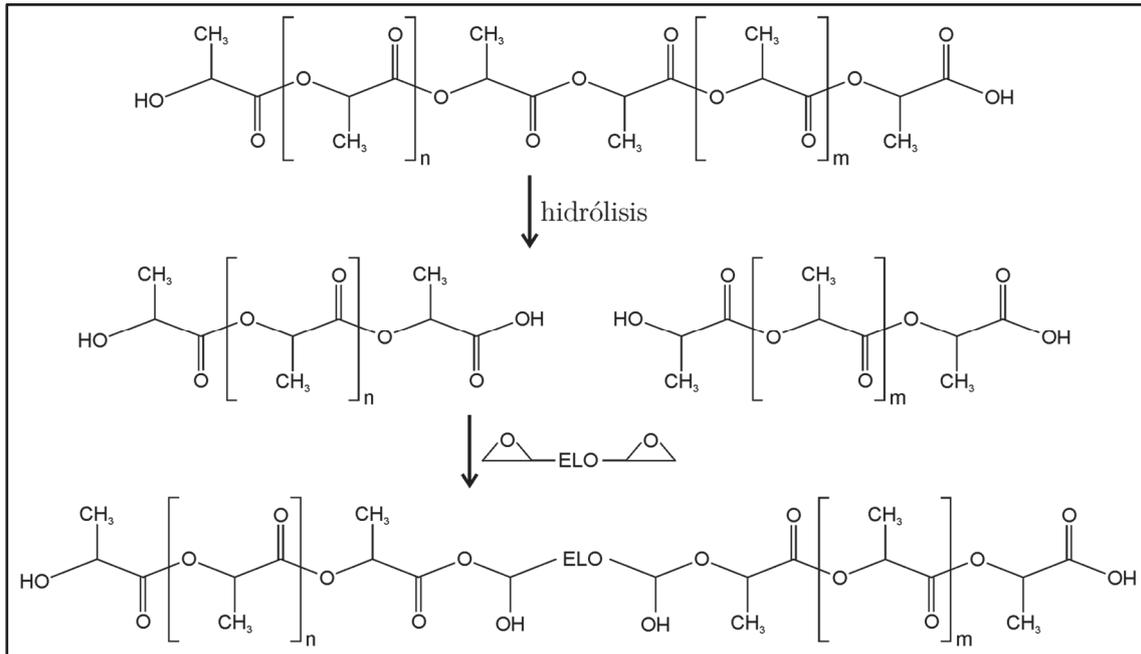
$$\delta_{\text{ELO}} = \frac{\rho_{\text{ELO}} \sum G}{M_{\text{ELO}}} = \frac{1,05 \cdot 8435}{961} = 9,2 [(\text{cal cm}^{-3})^{1/2}]$$

ya que  $\rho_{\text{ELO}} = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\sum G = 8435 [(\text{cal cm}^{-3})^{1/2} \text{ mol}^{-1}]$  como se ha visto en la Tabla IV.14 y  $M_{\text{ELO}} = 961 \text{ g mol}^{-1}$ . El valor del parámetro de solubilidad del PLA es mayor,  $\delta_{\text{PLA}} = 19,93 [(\text{cal cm}^{-3})^{1/2}]$  [106, 160, 162-164]. La importante diferencia entre los parámetros de solubilidad del PLA y del ELO, indica la miscibilidad restringida entre ellos [106].

Durante el procesado de las mezclas, la temperatura favorecerá que parte del ELO se introduzca en la estructura del PLA colocándose entre las cadenas poliméricas de este, aumentando la separación entre las mismas y disminuyendo así las fuerzas de atracción secundarias entre las cadenas de PLA. Este efecto provoca la facilidad de deslizamiento de las cadenas poliméricas que justifica el efecto plastificante <sup>[121, 125, 127]</sup>.

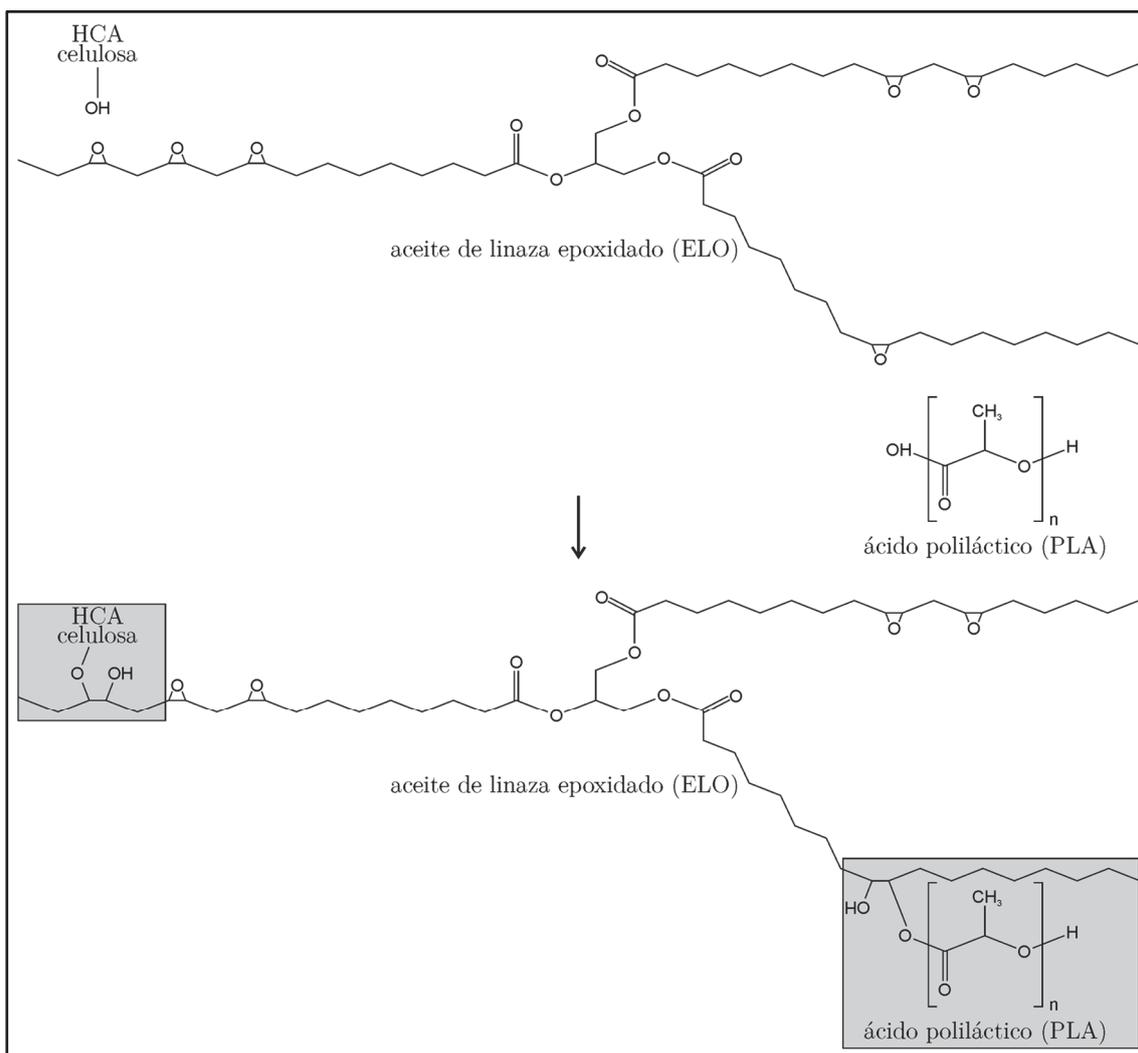
Otra parte del ELO no se mezcla en la estructura interna del PLA debido a la poca solubilidad existente entre ambos, por lo que forma sus propios enlaces plastificante-plastificante, dando lugar a una fase dispersa distribuida homogéneamente en la matriz de PLA, como se ha visto en las microestructuras anteriores. Esta fase dispersa rica en ELO es también la responsable de las propiedades mecánicas que se han analizado anteriormente. Algunos autores concluyen que este fenómeno influye en la pérdida de homogeneidad de la estructura interna y causa la pérdida de la resistencia a la tracción en el sistema PLA/HCA/ELO <sup>[98, 105, 120, 122]</sup>.

Mediante el cambio estructural observado en las imágenes FESEM de las superficies de criofractura, se puede concluir que el ELO, además de actuar adecuadamente como plastificante en las mezclas al aumentar la movilidad de las cadenas de PLA, tiene el efecto de agente de acoplamiento o compatibilizante. Las micrografías anteriores permiten observar que a mayor contenido en ELO el biocompuesto presenta mayor interacción interfacial entre la partícula lignocelulósica de HCA y la matriz de PLA. El ELO ofrece una importante sinergia plastificante/agente de acoplamiento en los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO, que mejora las características mecánicas de los mismos. Además de estos dos fenómenos, plastificación y acoplamiento, el aceite de linaza epoxidado puede también ofrecer un efecto de extensor de cadena tal y como se observa en la Figura IV.34. Es importante tener en cuenta que el PLA al igual que la mayoría de los poliésteres, presentan una gran tendencia a la hidrólisis, la cual se ve favorecida por la presencia de humedad y de altas temperaturas. En este sentido, el ELO puede actuar como extensor de cadena y compensar la rotura de las cadenas que se producen durante el procesado <sup>[165-169]</sup>.



**Figura IV.34.** Efecto extensor de cadena del ELO sobre la molécula de PLA.

Hay que tener en cuenta que, desde el punto de vista químico, el ELO presenta una alta componente polar determinada por la cantidad de grupos epoxi del aceite vegetal. Esta característica de los aceites epoxidados se puede cuantificar por el contenido de oxígeno oxiránico (COO). Los altos valores COO del ELO, 8%, respecto a otros aceites vegetales epoxidados indica su alta polaridad. Esta propiedad le confiere alta capacidad de formar enlaces con las partículas de cargas celulósicas, al reaccionar los grupos epoxi con los grupos hidroxilo (-OH) de las partículas lignocelulósicas, favorecido por las temperaturas de procesado <sup>[122, 125]</sup>. En la Figura IV.35 se observa el esquema del posible mecanismo de reacción entre la molécula de triglicérido de ELO, las partículas celulósicas y la molécula polimérica de PLA. El mecanismo se basa en la reacción química de los grupos epoxi del triglicérido, por una parte, con los grupos hidroxilos de las partículas celulósicas y, por otra parte, con los grupos hidroxilo terminales de la cadena de PLA. El alto valor COO del ELO indica que presentará muchos puntos de enlace a lo largo de su molécula para uniones con cadenas de PLA <sup>[36, 122, 124, 130, 133]</sup>. Además, Wang y col. concluyen que este mecanismo disminuye la polaridad de las partículas celulósicas al ir perdiendo grupos hidroxilo debido a las reacciones con el ELO, por lo que favorece la miscibilidad con la matriz no polar del polímero <sup>[27, 143]</sup>.



**Figura IV.35.** Mecanismo propuesto de reacción entre la molécula de triglicérido de ELO, las partículas celulósicas de HCA y la molécula polimérica de PLA.

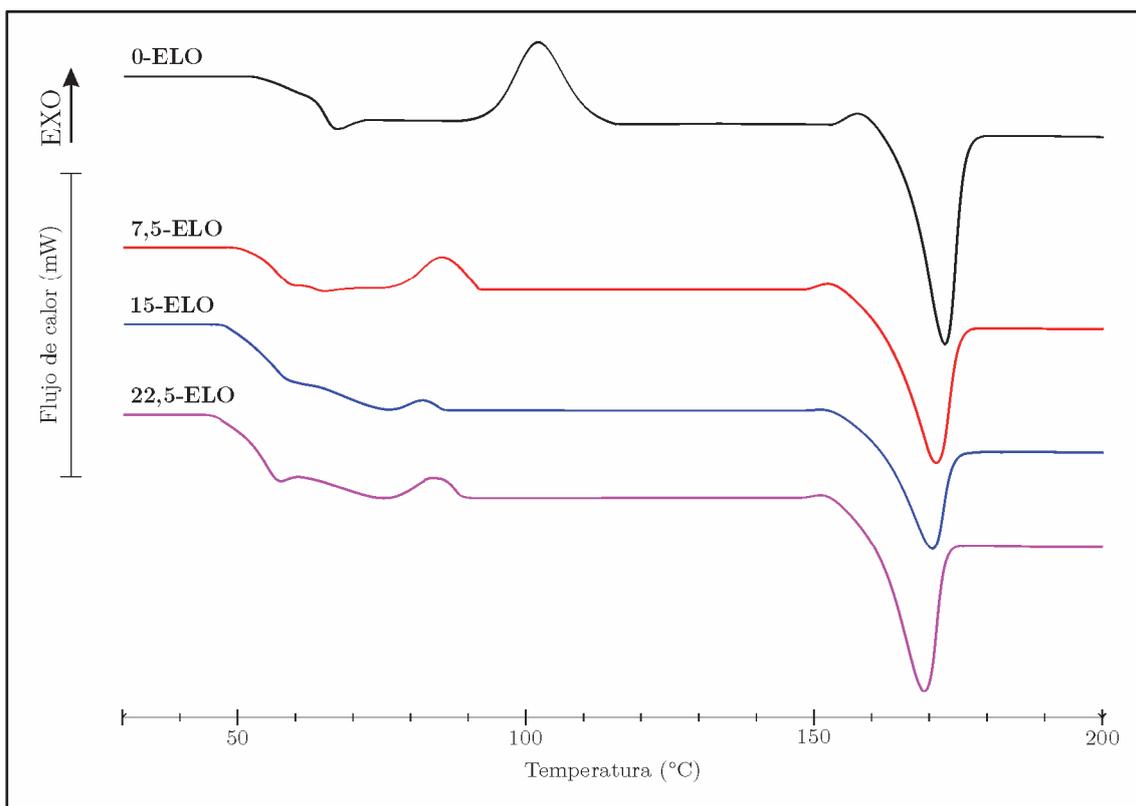
Estos dos efectos combinados: interacción PLA/ELO y HCA/ELO, permiten que el aceite vegetal actúe de puente de unión entre la matriz de PLA y las partículas de HCA. Aumenta considerablemente la adhesión en la entrecara entre el PLA y las partículas de HCA como se ha visto en las micrografías FESEM. Esta interacción es óptima para contenidos superiores a 7,5% en peso de ELO. Para contenidos menores o iguales a 7,5 % en peso de ELO, no se moja completamente la elevada cantidad de HCA, 20%, adicionada al biocompuesto, por lo que la interacción PLA/HCA no es completa (Figura IV.35) y el material PLA/HCA/ELO presenta poca ductilidad. Para contenidos superiores al 7,5% en ELO, la sinergia agente de acoplamiento/plastificante es óptima como se ha observado en el

importante cambio de comportamiento estructural y de respuesta mecánica del biomaterial PLA/HCA/ELO.

### **3.3. Efecto de la adición de ELO sobre el comportamiento térmico de los biocompuestos de PLA y partículas de HCA.**

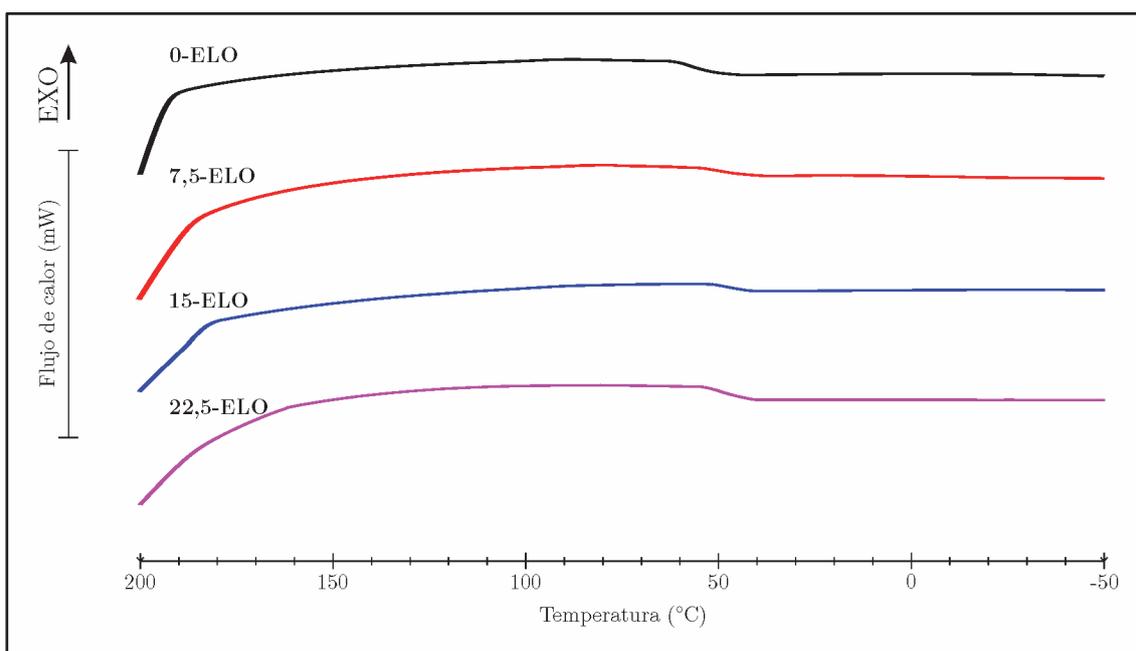
Para estudiar el efecto de la adición de ELO, en el sistema PLA/HCA/ELO, sobre las propiedades térmicas de los biocompuestos, se analizan estos mediante la técnica DSC. En primer lugar, se somete a las muestras a un primer calentamiento para eliminar la historia térmica del material procedente del proceso de fabricación al que ha sido sometido (extrusión e inyección). Durante el procesado, las velocidades de enfriamiento son rápidas y pueden afectar la estructura interna del material. Con este calentamiento se consigue unificar el estado de partida para el análisis y la caracterización de los materiales a estudiar. Esta primera etapa supone un calentamiento entre [30, 200 °C] cuyos termogramas se observan en la Figura IV.36 pero que no aportan datos cuantitativos para el estudio.

En segundo lugar, se procede a un enfriamiento controlado de las muestras anteriores, con la finalidad de normalizar su estado para el posterior estudio. Este enfriamiento se realiza entre [200, -50 °C]. En la Figura IV.37 se observan comparativamente los termogramas correspondientes a esta segunda etapa. Se elige esta temperatura tan baja para que sea el punto de partida del tercer tramo de calentamiento. De esta forma se pueden registrar las transiciones de los materiales analizados a muy baja temperatura. Gráficamente no se observa ninguna transición térmica, excepto un salto en la línea base correspondiente a la temperatura de transición vítrea, y hay un marcado paralelismo entre las distintas curvas, aunque cambie el contenido en peso de aceite vegetal en los biocompuestos.



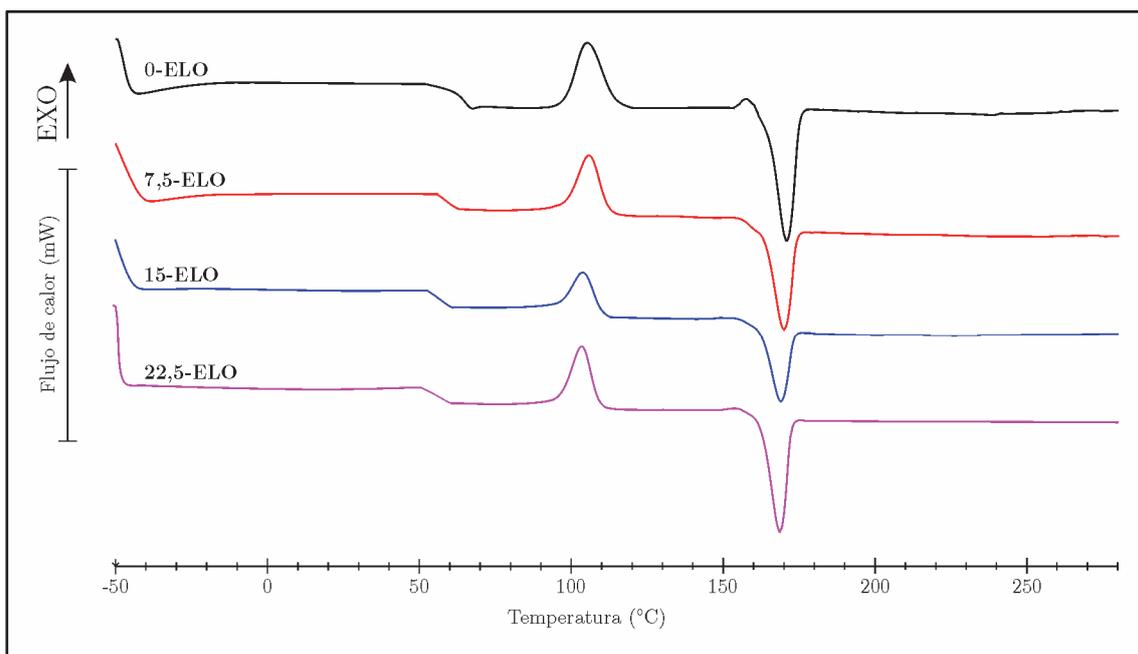
**Figura IV.36.** Termogramas DSC correspondientes a la primera etapa, de calentamiento, [30, 200 °C] a  $10\text{ °C min}^{-1}$  de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido de plastificante y con un porcentaje en peso de HCA constante del 20%.

Finalmente, la tercera etapa del análisis DSC se realiza en un rango de temperaturas de calentamiento entre [-50, 280 °C]. La Figura IV.38 muestra los termogramas DSC de esta etapa, para los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distintos contenidos de plastificante. Comparativamente, la primera característica representativa de los mismos es el marcado paralelismo obtenido en las gráficas, indicativo de que las transformaciones térmicas que sufren los distintos biomateriales son las mismas, aunque el contenido en ELO sea distinto.



**Figura IV.37.** Termogramas DSC correspondientes a la segunda etapa, de enfriamiento, [200, -50 °C]  $10\text{ °C min}^{-1}$  de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido en plastificante y con un porcentaje en peso de HCA constante del 20%.

El primer cambio observado en la línea base de los termogramas, corresponde a la  $T_g$  de cada material. Se observa una tendencia a disminuir las temperaturas de  $T_g$  con el aumento de la cantidad de plastificante. El compuesto 0-ELO presenta una  $T_g$  de  $66,5\text{ °C}$ , que disminuye a  $60,1\text{ °C}$  con adiciones de 7,5% de ELO. Para mayores contenidos en plastificante, 15 y 22,5% ELO, el valor de la transición vítrea es de  $59,4$  y  $58,7\text{ °C}$  respectivamente. Esto es debido al efecto de plastificación que tiene el ELO sobre el PLA, ya que facilita el movimiento de deslizamiento de las cadenas poliméricas. El plastificante se coloca entre las cadenas del polímero matriz, PLA, aumentando el espacio entre ellas y facilitando el deslizamiento. Además, los termogramas muestran una sola  $T_g$  para los distintos biocompuestos PLA/HCA/ELO, lo que indica una buena compatibilidad del ELO con el PLA matriz [122, 125, 127, 134].



**Figura IV.38.** Termogramas DSC de la tercera etapa, segundo calentamiento, [-50, 350 °C] 10 °C min<sup>-1</sup> de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido en plastificante y con un porcentaje en peso de HCA constante del 20%.

A medida que la temperatura del ensayo aumenta, se observa un primer pico, exotérmico, correspondiente al fenómeno de cristalización fría. La  $T_{cf}$  presenta muy poca variación para todos los biocompuestos analizados en este apartado, independientemente del contenido de plastificante ELO, su valor oscila entre 102,4 y 105,3 °C. El plastificante biobasado ELO no influye significativamente sobre el valor de  $T_{cf}$  en el sistema PLA/HCA/ELO. A mayor temperatura se observa un segundo pico, endotérmico en este caso, asociado a la fusión del material. El valor de  $T_m$  sufre una disminución poco acusada con el aumento de plastificante, pues varía entre 169,9 °C para la muestra 0-ELO, sin plastificante, y 167,5 °C para la muestra 22,5-ELO, con el mayor contenido de ELO adicionado. Esto indica que el aumento del contenido de plastificante no influye en la temperatura de fusión de los biocompuestos PLA/HCA/ELO [122].

Como ya se ha visto en el apartado 1.1. y 2.3. del presente capítulo, el PLA utilizado como matriz es un polímero semicristalino, por lo tanto, se puede calcular el grado de cristalinidad,  $X_c(\%)$ , de los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO utilizando la Ecuación IV.2 descrita en dicho apartado. La Tabla IV.15 muestra las

principales características térmicas de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido en plastificante. Los valores de las entalpías normalizadas,  $\Delta H_{cf}^*$  e  $\Delta H_m^*$  corrigen los valores de las entalpías en función del porcentaje real en peso de PLA de cada muestra, eliminando el efecto diluyente del 20% en peso de la HCA y de los distintos porcentajes en peso de plastificante ELO. La HCA y el ELO no experimentan ninguna transición térmica relevante en el rango de temperaturas considerado.

**Tabla IV.15.** Principales características térmicas de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos de ELO y con un porcentaje en peso de HCA constante del 20%.

Cont. de ELO (% en peso)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>cf</sub> (°C)	$\Delta H_{cf}$ (J g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{cf}^*$ (J g <sup>-1</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_m^*$ (J g <sup>-1</sup> )	X <sub>c</sub> (%)
0	66,5	104,8	20,99	26,24	169,9	-32,43	-40,53	15
7,5	60,1	105,3	22,84	31,50	168,8	-35,85	-49,45	19
15	59,4	103,1	18,50	28,46	167,5	-29,76	-45,78	18
22,5	58,7	102,4	16,97	29,51	167,5	-25,42	-44,21	16

\* Son las entalpías normalizadas de cristalización ( $\Delta H_{cf}^*$ ) y de fusión ( $\Delta H_m^*$ ) según el % en peso de PLA en el compuesto.

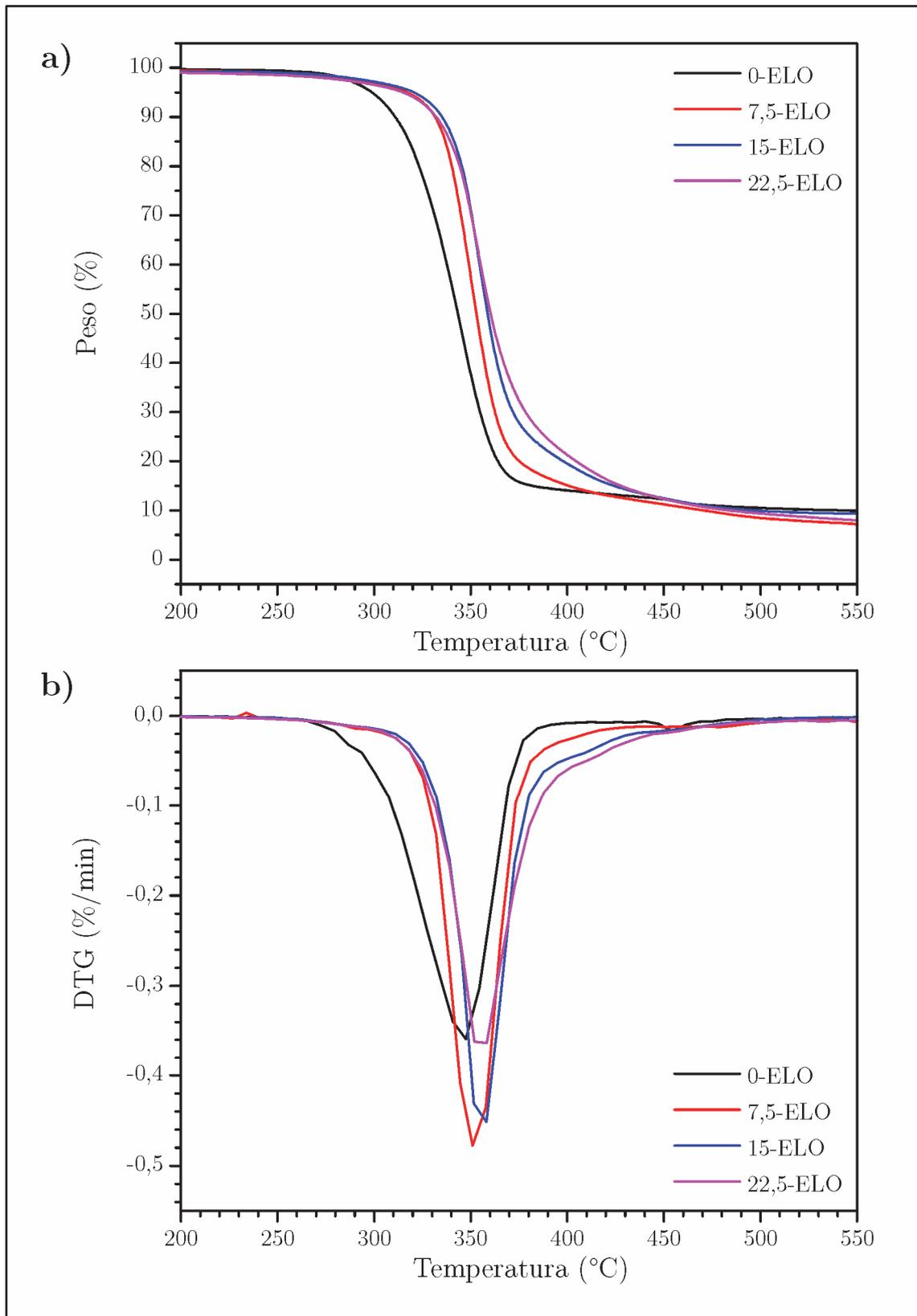
Los valores de  $\Delta H_{cf}^*$  presentan un aumento con la adición de plastificante al biocompuesto 0-ELO, y que se corresponde con los aumentos de cristalinidad calculados. El biopolímero sin plastificante presenta buenos valores de cristalinidad del PLA matriz, 15%, debido a que las partículas de HCA actúan como nucleantes en la cristalización. En el apartado 1.2. de este capítulo se ha visto que la naturaleza química de la superficie de las partículas celulósicas favorece la formación de cristalitas en los compuestos con matriz de PLA [25, 93, 100, 157]. La presencia de plastificante mejora la movilidad de las cadenas, permitiendo su reordenamiento, el cual favorece el crecimiento de cristalitas. La presencia de plastificante aumenta las zonas cristalinas del PLA. La mayor cristalinidad, 19%, se obtiene para contenidos en plastificante de 7,5%. Para contenidos mayores en ELO, los valores de X<sub>c</sub>(%) disminuyen ligeramente. Esto puede ser debido a que altos contenidos en plastificante quedan como “fase dispersa” en la matriz de PLA del biocompuesto. El exceso de plastificante produce una nueva fase por interacciones plastificante-plastificante separada en la estructura matriz del biocompuesto, como se ha visto

en las micrográficas FESEM anteriores (Figura IV.31, Figura IV.32, Figura IV.33) [98, 105, 124].

Respecto a los valores de la  $\Delta H_m^*$  de los biocompuestos, son mayores a mayor cristalinidad del material. Los valores obtenidos indican que se ha requerido una mayor absorción de energía para conseguir fundir los biocompuestos, dada su mayor cristalinidad.

Dentro del estudio de la caracterización térmica del material, la estabilidad térmica de los biocompuestos se analiza mediante análisis TGA. Los resultados obtenidos en el estudio termogravimétrico comparativo del sistema PLA/HCA/ELO con la adición de distintas cantidades de ELO, se representan en la Figura IV.39.

Las curvas termogravimétricas obtenidas se caracterizan por presentar la misma forma geométrica para las tres muestras analizadas con contenido en ELO. Todas ellas presentan un primer tramo, prácticamente horizontal, sin pérdida de peso, estable térmicamente hasta temperaturas entre 335 y 339 °C. A partir de esta temperatura empieza su degradación térmica, y finaliza el proceso de degradación alrededor de 380 °C. Este proceso de degradación se produce en una sola etapa o salto para todos los biocompuestos. Gráficamente se observa un aumento de la estabilidad térmica de las muestras con plastificante ELO. La curva correspondiente a la muestra sin plastificante, 0-ELO, está situada más a la izquierda que las curvas con plastificante. Esto significa que la degradación térmica se produce a mayores temperaturas en los biocompuestos con plastificante ELO. El inicio de pérdida de peso se produce antes en la muestra sin plastificante, a una temperatura de 318 °C y durante un periodo de tiempo más reducido. A medida que aumenta el contenido de plastificante existe mayor retardo en el proceso de degradación [29, 122, 133]. La misma tendencia se observa para la temperatura de final de degradación, que aumenta desde los 366 °C para 0-ELO, compuesto sin ELO, hasta los 381 °C para 22,5-ELO, compuesto con el mayor contenido de ELO.



**Figura IV.39.** Análisis comparativo de los termogramas TGA y DTG, de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distintas cantidades de ELO y un 20 % constante de HCA.

El aceite natural de linaza epoxidado aporta estabilidad térmica en las formulaciones de los biocompuestos PLA/HCA. Prempeh y col. concluyen que este efecto puede ser debido a los posibles enlaces químicos entre las cadenas poliméricas de PLA y los grupos epoxi del ELO, y que son los responsables del incremento de la estabilidad térmica <sup>[134]</sup>. Además, la presencia de una fase dispersa rica en ELO en la matriz de PLA, como se ha visto en las micrografías FESEM, actúa como barrera que previene la oxidación ya que dificulta la permeabilidad de los productos volátiles de la degradación, retrasando este proceso <sup>[98]</sup>.

La Tabla IV.16 muestra un resumen de las principales características térmicas obtenidas tras el ensayo TGA y de su primera derivada DTG.

**Tabla IV.16.** Resultados comparativos de las principales características térmicas del ensayo TGA y DTG para los compuestos PLA/HCA/ELO con diferente contenido de ELO y un contenido constante de HCA del 20% en peso.

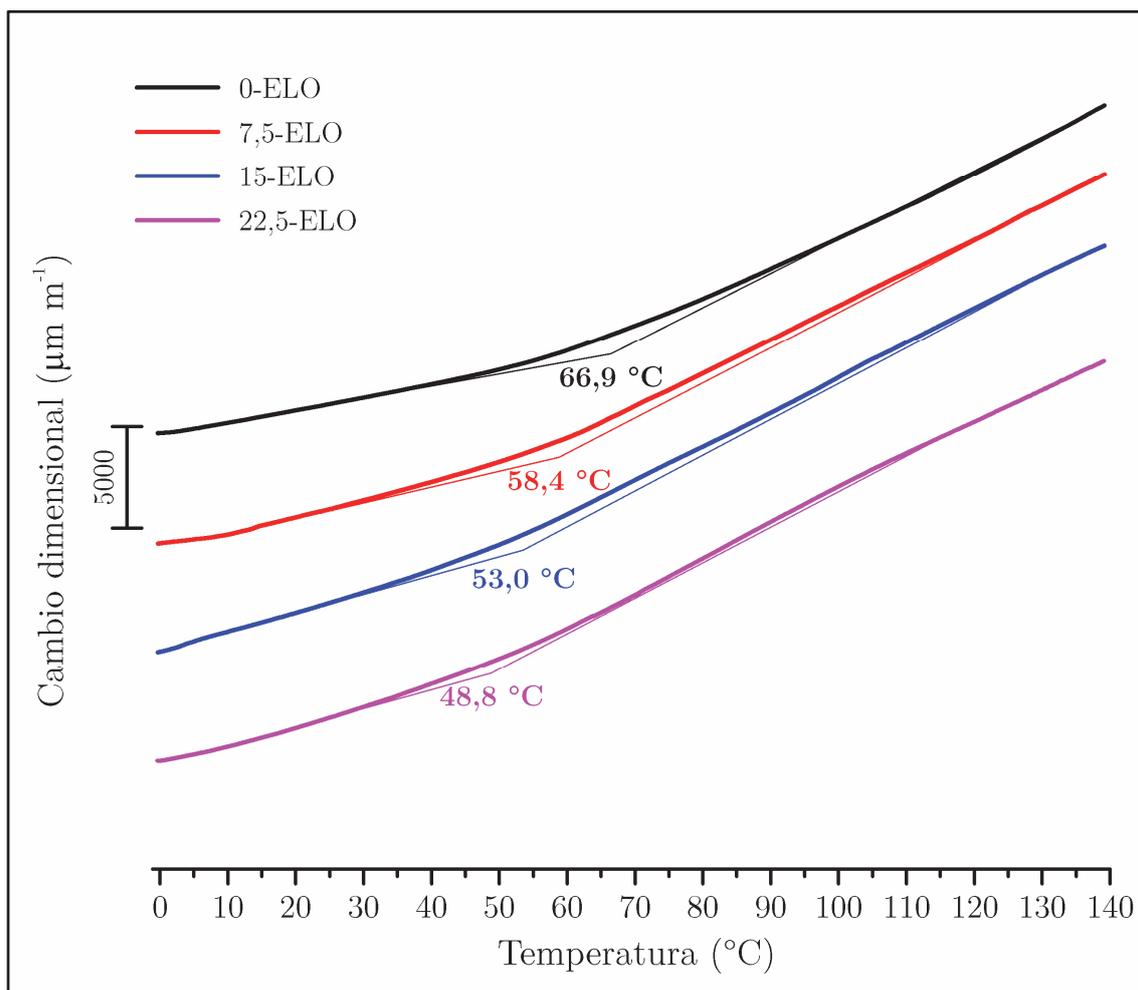
Contenido de ELO (% en peso)	Inicio (°C)	Final (°C)	$\Delta$ Peso (%)	Residuo (%)	Pico DTG (°C)
0,0	318	366	-91,1	8,9	346
7,5	335	369	-90,1	9,9	353
15,0	339	376	-89,9	10,1	356
22,5	337	381	-91,2	8,8	355

En la Tabla IV.16 también se muestra el valor de la pérdida de peso para cada uno de los biomateriales. Se observa que este valor es muy similar para todas las muestras (90-91%). Esto es debido a que el residuo final corresponde al producto de degradación lignocelulósico presente en la HCA del biocompuesto. Como todas las muestras presentan un 20% en peso de HCA la cantidad de ceniza o residuo está entre el 9 y 10% para todas las muestras. La adición de plastificante ELO no modifica la cantidad de residuo final en el análisis TGA.

### 3.4. Efecto de la adición de ELO sobre el comportamiento termomecánico de los biocompuestos de PLA y partículas de HCA.

El CDTL, como parámetro del comportamiento termomecánico del material, también es analizado en función de los contenidos en plastificante ELO en los materiales compuestos PLA/HCA/ELO. La Figura IV.40 representa la variación del cambio dimensional de las muestras analizadas respecto al aumento de la temperatura, para contenidos de 0; 7,5; 15 y 22,5% en ELO, respectivamente. Como ya se vio en el apartado 2.4. de este mismo capítulo, las gráficas obtenidas experimentalmente presentan dos tramos bien diferenciados. Un primer tramo correspondiente a bajas temperaturas y un segundo tramo, a altas temperaturas. El primer tramo corresponde a valores bajos del cambio dimensional cuantificado, mientras que los valores altos de este se obtienen en el segundo tramo. Este fenómeno permite el cálculo del CDTL para cada uno de los tramos, como la pendiente de las aproximaciones lineales de la curva correspondiente a cada tramo. Mediante esta técnica de análisis se calcula el valor de la  $T_g$  como el punto de intersección de las dos aproximaciones lineales. A temperaturas inferiores a  $T_g$ , las cadenas poliméricas presentan muy poca movilidad. La dilatación es menor porque el material es más rígido y su comportamiento es el de un sólido elástico. A temperaturas por encima de  $T_g$ , la dilatación aumenta ya que la movilidad de las cadenas poliméricas es mayor, permitiendo que el material se deforme más. En este caso el comportamiento del biocompuesto es el de un sólido viscoso.

Este comportamiento es igual para todos los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO. En la Tabla IV.17 se muestran los resultados del estudio comparativo termomecánico de los biocompuestos del sistema estudiado.



**Figura IV.40.** Representación comparativa de las curvas obtenidas en el análisis TMA de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferente contenido de plastificante ELO y contenido constante del 20% en peso de HCA.

**Tabla IV.17.** Resultados del estudio comparativo de los parámetros obtenidos mediante análisis TMA del sistema PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO y contenido constante de HCA del 20% en peso.

Contenido de ELO (% en peso)	CDTL por debajo de $T_g$ ( $\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	CDTL por encima de $T_g$ ( $\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )
0	64,1	66,9	157,7
7,5	87,4	58,4	164,9
15	102,3	53,0	171,9
22,5	102,3	48,8	176,4

El resultado del CDTL para temperaturas inferiores a  $T_g$ , presentan un valor inicial de  $64,1 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para la muestra sin plastificante. Al añadir 7,5% de ELO, el valor del CDTL pasa a ser de  $87,4 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , lo que representa un aumento del valor del coeficiente de alrededor del 36%. Los mayores valores del CDTL antes de  $T_g$  se producen en los biocompuestos con mayor cantidad de ELO, 15 y 22,5% de plastificante. En estos dos casos el valor del CDTL es de  $102,3 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , lo que supone un aumento con respecto al biocompuesto sin plastificante de alrededor del 60%. Estos resultados ponen de manifiesto que el ELO es un buen plastificante para el PLA. La presencia de ELO en los biocompuestos PLA/HCA hace que aumente la capacidad de dilatación térmica del material. El plastificante ELO facilita la movilidad de las cadenas poliméricas de PLA, y el mayor deslizamiento de las mismas bajo sollicitaciones externas es el responsable de que los biocompuestos sean menos rígidos a medida que aumenta el contenido de plastificante, presentado por tanto mayores valores del CDTL.

En la Tabla IV.17 también se muestran los valores del CDTL para temperaturas por encima de  $T_g$ . La tendencia es la misma que en el caso anterior. El compuesto sin plastificante presenta un valor del CDTL de  $157,7 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . El coeficiente aumenta a valores de 164,9; 171,9 y  $176,4 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para los biocompuestos con el 7,5; 15 y 22,5% en peso de ELO. Estos valores representan un aumento con respecto al biocompuesto sin plastificante de 4,5; 9 y 12% respectivamente. La mayor cantidad de ELO, favorece el aumento de la dilatación lineal de los biocompuestos. Esto indica la capacidad plastificante del ELO en el PLA matriz del biocompuesto.

En general, a temperaturas inferiores a  $T_g$  los valores de CDTL son muy inferiores a los del coeficiente por encima de  $T_g$ . La dilatación del material es menor a bajas temperaturas debido a su rigidez. Por debajo de  $T_g$  el comportamiento del biocompuesto PLA/HCA/ELO es el de un sólido elástico. Por el contrario, a temperaturas por encima de  $T_g$  el comportamiento es el de un sólido viscoso, por lo que la dilatación es mayor al igual que los valores del CDTL.

El efecto de la cantidad de ELO en las formulaciones de los compuestos PLA/HCA/ELO, bajo la sollicitación de esfuerzos mecánicos dinámicos a torsión

con el aumento de la temperatura, también se ha estudiado mediante la técnica DMTA.

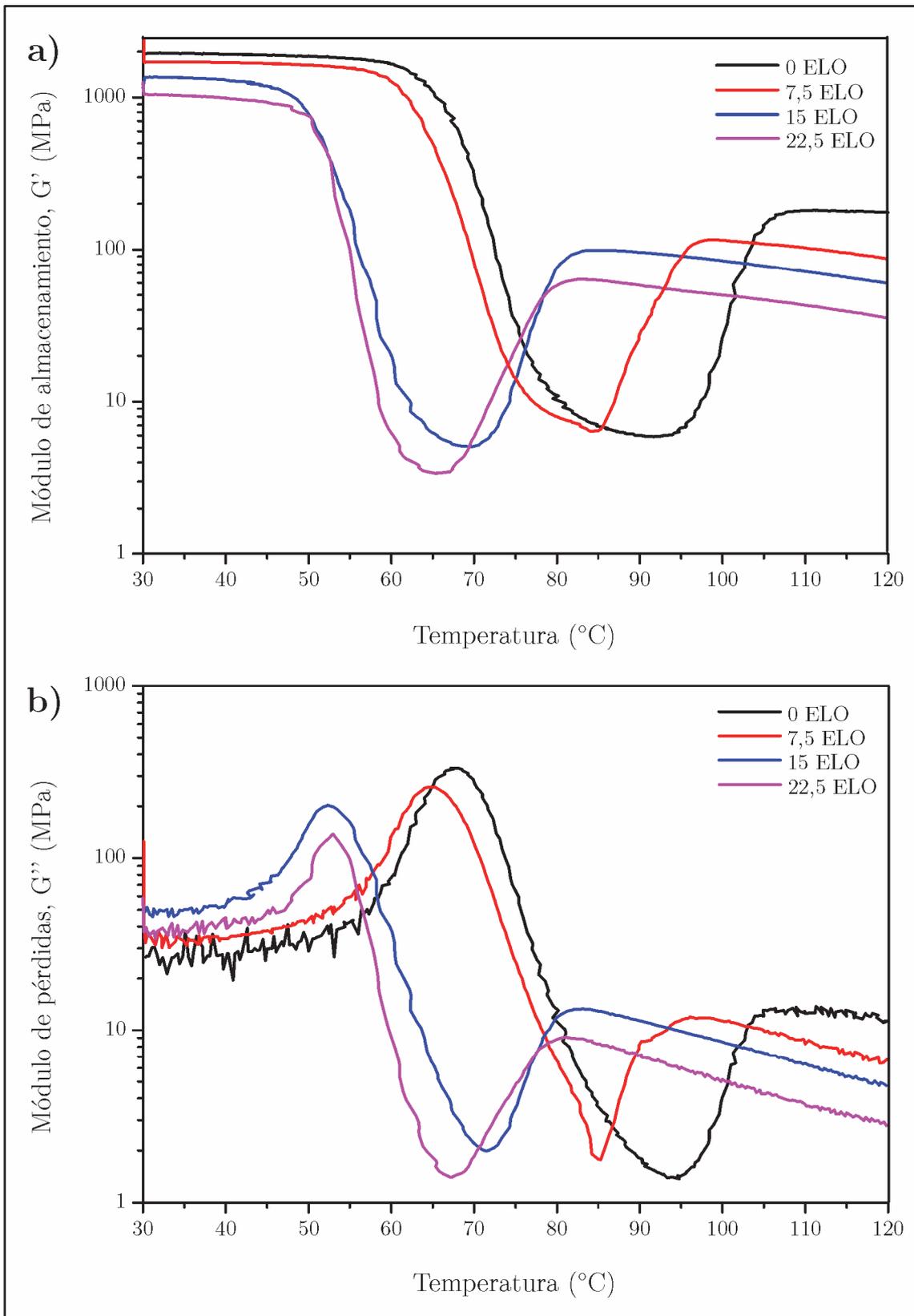
En la Figura IV.41 a) se observa la representación gráfica de  $G'$  en función de la temperatura para los biocompuestos con distinto contenido en ELO. Se observa que los valores de  $G'$  son menores para los biocompuestos con presencia de plastificante ELO y que dicho valor disminuye progresivamente para todo el rango de temperaturas con el aumento del contenido en ELO de las muestras. Este comportamiento es indicativo de que el sistema PLA/HCA/ELO aumenta su flexibilidad con el aumento del contenido de ELO dado el efecto plastificante de este <sup>[122]</sup>. Para temperaturas por debajo de la  $T_g$  los valores de  $G'$  son elevados, lo que nos indica, como hemos visto en apartados anteriores, un comportamiento elástico-vítreo. Las temperaturas de reblandecimiento para los biocompuestos con gran porcentaje en peso de ELO (15 y 22,5%) son muy inferiores respecto al biocompuesto sin ELO y al de 7,5% de ELO. El intervalo de temperaturas de reblandecimiento para las dos primeras está entre [50-70 °C] mientras que para las dos segundas está alrededor de [60-85 °C]. Esta importante disminución de las temperaturas de reblandecimiento se debe al efecto plastificante del ELO. La presencia del plastificante en la estructura interna del biocompuesto facilita la movilidad de las cadenas poliméricas del PLA. Superada la  $T_g$ , los valores de  $G'$  sufren un brusco descenso como consecuencia de un comportamiento elástico-plástico. Por ejemplo, para una temperatura de 60 °C, el biocompuesto 0-ELO presenta un comportamiento elástico y rígido con valores de  $G'$  de 1081 MPa. Con la adición de 7,5% de ELO, el material es mucho menos rígido a la misma temperatura con un valor de  $G'$  de 466,7 MPa, porque el material ya ha iniciado su reblandecimiento. Para contenidos en plastificante de 15 y 22,5% en peso, a esta temperatura, el biocompuesto es totalmente viscoso, con valores muy pequeños de  $G'$ , 6,2 y 3,4 MPa respectivamente <sup>[29, 124]</sup>. A continuación, todas las curvas presentan un aumento del valor del módulo como consecuencia de la cristalización fría del PLA. Este proceso aumenta la densidad del material y su rigidez, por lo que consecuentemente también el valor de  $G'$  <sup>[95, 129]</sup>. La muestra sin plastificante inicia esta cristalización a partir de 90 °C, mientras que esta temperatura de inicio de cristalización disminuye considerablemente para los biocompuestos con ELO. Este proceso se inicia alrededor de 85; 70 y 65 °C para los biocompuestos con el 7,5; 15

y 22,5% respectivamente de contenido en plastificante. El mayor movimiento de las cadenas de PLA por el efecto del plastificante facilita la formación de cristalitas adelantado de esta manera el proceso de cristalización a rangos de temperatura inferiores. Los valores de  $G'$  de los biocompuestos con ELO durante el proceso de cristalización fría son menores debido a la menor rigidez y mayor blandura por el efecto plastificante del ELO.

Cabe destacar que en la representación comparativa de la variación de  $G'$  con la temperatura de la Figura IV.41 a) hay dos comportamientos totalmente diferenciados. La variación de  $G'$  en todo el rango de temperaturas analizado es muy similar en cuanto a valores del módulo y temperaturas, para las muestras 0-ELO y 7,5-ELO, por un lado, y para 15-ELO y 22,5-ELO, por otro. Hay una importante dependencia del comportamiento dinámico-mecánico del material con el contenido en aceite vegetal del mismo. Anteriormente, ya se ha observado que la interacción PLA/HCA/ELO es óptima para contenidos superiores a 7,5% en peso de ELO. Esto es debido a que contenidos menores en ELO, no mojan completamente la elevada cantidad de HCA, 20%, adicionada al biocompuesto, por lo que la interacción PLA/HCA no es completa. Este hecho justifica que la variación de los valores de  $G'$  con la temperatura sea muy similar entre la muestra sin aceite vegetal, 0-ELO, y la que tiene bajo contenido en ELO, 7,5-ELO. Para contenidos superiores, 15 y 22,5% en ELO, la sinergia agente de acoplamiento/plastificante es óptima como se ha observado en el importante cambio de comportamiento estructural y de respuesta mecánica del biomaterial, por lo que tienen semejante comportamiento en los valores de  $G'$ . En la Tabla IV.18 se muestra el valor de  $G'$  en función del contenido de aceite ELO para cuatro temperaturas distintas.

**Tabla IV.18.** Variación de  $G'$  en función del contenido de ELO y 20% en peso de HCA para 4 temperaturas diferentes.

Contenido de ELO (% en peso)	Módulo de almacenamiento, $G'$ (MPa)			
	a 30 °C	a 50 °C	a 90 °C	a 120 °C
0,0	1935	1877	5,99	177,25
7,5	1709	1631	26,90	87,10
15,0	1352	782	95,84	60,02
22,5	1049	743	57,87	35,62



**Figura IV.41.** Representación de  $G'$ , a), y de  $G''$ , b), para los compuestos con distinto contenido de ELO y 20% en peso de HCA constante, en función de la temperatura.

El mínimo valor del módulo a la temperatura de 120 °C es de 35,62 MPa, y se corresponde con el biocompuesto 22,5-ELO, el cual presenta la mayor cantidad de ELO en su formulación. Con respecto al valor máximo del compuesto sin ELO, significa una disminución de  $G'$  del 80%. Para los biocompuestos con 7,5 y 15% de ELO esta disminución del valor del módulo es del 51 y 66% respectivamente. Este comportamiento es debido al efecto facilitador del plastificante sobre la movilidad de las cadenas poliméricas del PLA que flexibilizan los biocompuestos.

La Figura IV.41 b) representa la variación de  $G''$  en función de la temperatura para los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO con distintos contenidos de plastificante ELO.

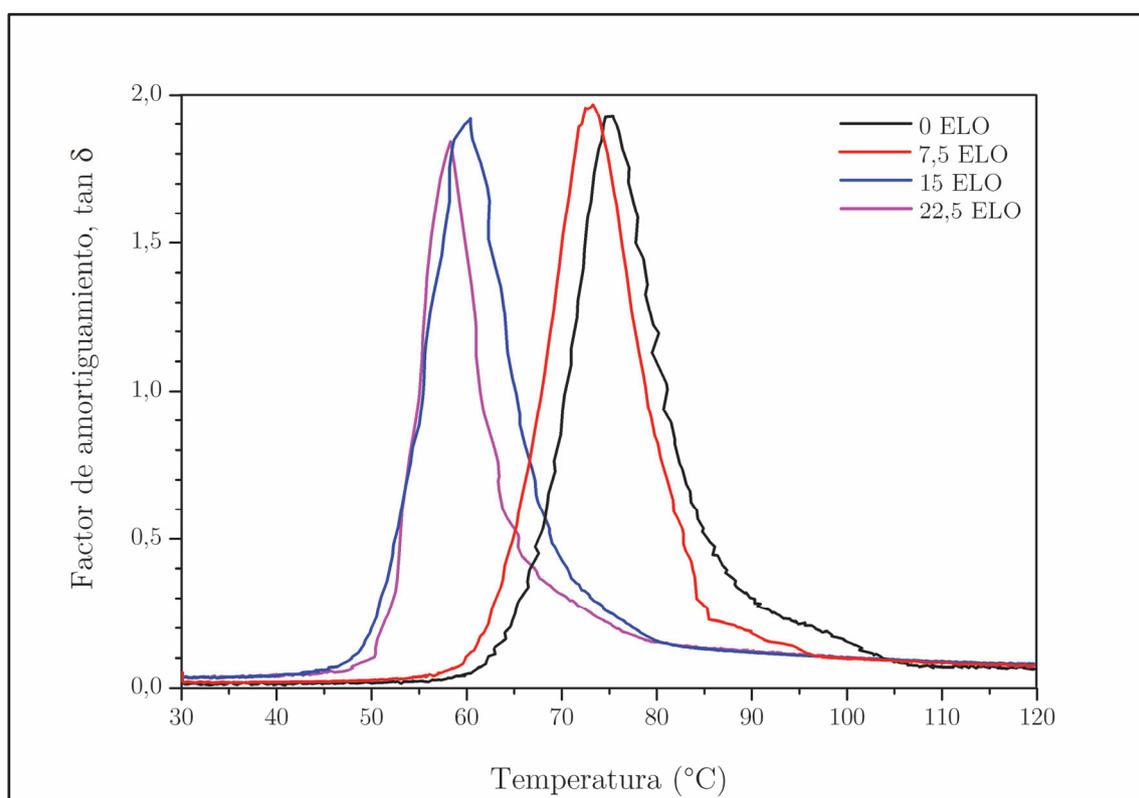
Teniendo en cuenta que  $G''$  representa, como se ha visto en el apartada 2.4. del presente capítulo, la viscosidad en estado fundido de un polímero, a bajas temperaturas se observa como la viscosidad de las muestras 22,5-ELO y 15-ELO es superior a las muestras con menos contenido en aceite vegetal debido al efecto plastificante del mismo. Además, las temperaturas de pico de la curva  $G''$  se desplazan hacia temperaturas bastante inferiores conforme aumenta el contenido en plastificante ELO en el material compuesto. Esta temperatura de pico se corresponde con la  $T_g$  ya que está comprendida dentro del rango de temperaturas en el que ocurre la transición vítrea [22, 90, 95]. La  $T_g$  del biocompuesto sin plastificante está en torno a 68 °C, y disminuye a 64,5 °C con adiciones de 7,5% en peso de ELO. Para mayores cantidades de plastificante la disminución de la  $T_g$  es mucho más acusada, alcanzando temperaturas alrededor de 53 °C para 15 y 22,5% en peso de contenido de ELO. Se observa una ligera disminución de la altura del pico de  $G''$  para las dos muestras con mayor contenido en ELO. La viscosidad en estado fundido de los biopolímeros disminuye al aumentar el contenido en ELO. Esta reducción de la viscosidad de la mezcla es debida a la sustitución de los enlaces de hidrógeno entre las cadenas poliméricas del PLA por enlaces de hidrógeno entre las cadenas del polímero y las moléculas del aceite epoxidado. Esta tendencia de disminución de los valores de  $G''$  significa que los biocompuestos con ELO presentan menor resistencia a fluir, bajo condiciones de carga, que el biocompuesto sin plastificante. Como consecuencia directa, mejora la procesabilidad del biomaterial al reducirse la viscosidad a temperaturas de procesado. Superada la  $T_g$  todas las

curvas continúan siguiendo la misma tendencia. Los valores de  $G''$  disminuyen hasta un valor mínimo como consecuencia de un fenómeno de disipación de energía por movimientos segmentales de las cadenas poliméricas [95, 98, 124]. Superado este mínimo, los valores de  $G''$  sufren un ligero incremento como consecuencia del proceso de cristalización fría del PLA. El valor de  $G''$  a la temperatura de 120 °C es menor cuanto mayor es el contenido de ELO adicionado. Este comportamiento es análogo al de  $G'$  a la misma temperatura como consecuencia directa del efecto plastificador del ELO.

Por último y para terminar el estudio DMTA se analiza el valor de  $\tan \delta$ , Figura IV.42. Se observa que el pico de  $\tan \delta$  está desplazado hacia la izquierda, a medida que aumenta el contenido en plastificante ELO. Como ya se ha comentado, este pico está relacionado con la  $T_g$  del material, ya que se corresponde con la temperatura de cambio de comportamiento de elástico a viscoso. Por lo tanto, el aumento de plastificante introducido produce una disminución de la  $T_g$  tal y como se ha analizado anteriormente en el apartado 3.3. de este capítulo mediante la técnica de ensayo DSC. El valor de la  $T_g$  para el biocompuesto sin ELO es de 75,4 °C, mientras que para los compuestos con 7,5; 15 y 22,5% en peso de plastificante el valor de la  $T_g$  es de 73,3; 60,4 y 58,3 °C respectivamente. El ELO es un buen plastificante para el PLA al facilitar el movimiento de deslizamiento de las cadenas poliméricas. Se requieren menores temperaturas para que el material compuesto PLA/HCA/ELO adquiera estado visco-elástico, por lo que el pico de  $\tan \delta$  aparece a temperatura más baja para mayores contenidos en plastificante [122, 125, 127, 134].

Al igual que ocurría en el estudio de  $G'$  y de  $G''$  en la representación comparativa de  $\tan \delta$  con la temperatura, Figura IV.42, se vuelven a observar dos comportamientos totalmente diferenciados. La variación de  $\tan \delta$  en todo el rango de temperaturas analizado es muy similar dos a dos en cuanto a valores. Por una parte, tenemos los biocompuestos 0-ELO y 7,5-ELO, y por otra, los 15-ELO y 22,5-ELO. Las muestras sin aceite vegetal y con baja cantidad de este (0-ELO y 7,5-ELO) presentan unas intensidades de pico ligeramente superiores a los de las muestras con más altos porcentajes en ELO. Silverajah y col. concluyen que esto es debido a que hay una pobre interacción entre los componentes del biocompuesto, en este caso PLA, HCA y ELO. La falta de unión en las entrecaras tiende a disipar

más energía que con la existencia de buenas uniones interfaciales en las mezclas. La incorporación de mayor contenido en aceite vegetal mejora las uniones interfaciales reduciendo la altura del pico del factor de amortiguamiento [98, 124]. Para contenidos superiores de aceite vegetal epoxidado, 15 y 22,5% en peso, la sinergia agente de acoplamiento/plastificante es óptima como se ha observado en el importante cambio de estructura interna y de respuesta mecánica del biomaterial, por lo que el  $\tan \delta$  tiene un comportamiento semejante en estos dos biocompuestos.



**Figura IV.42.** Variación de  $\tan \delta$  en función de la temperatura para el sistema PLA/HCA/ELO con diferente contenido de ELO y 20% en peso constante de HCA.

El análisis DMTA del sistema PLA/HCA/ELO indica que contenidos en plastificante ELO inferiores a 7,5% en peso presenta un comportamiento dinámico-mecánico muy similar al biocompuesto sin plastificante. Su comportamiento es más rígido y elástico y menos viscoelástico. Mientras que, para contenidos superiores, 15 y 22,5% de ELO, el comportamiento del biocompuesto es menos rígido y más viscoelástico, presentando valores del  $G'$  y  $G''$  considerablemente menores respecto a la temperatura. Lo mismo ocurre con la  $T_g$ , pues sus valores son inferiores, del

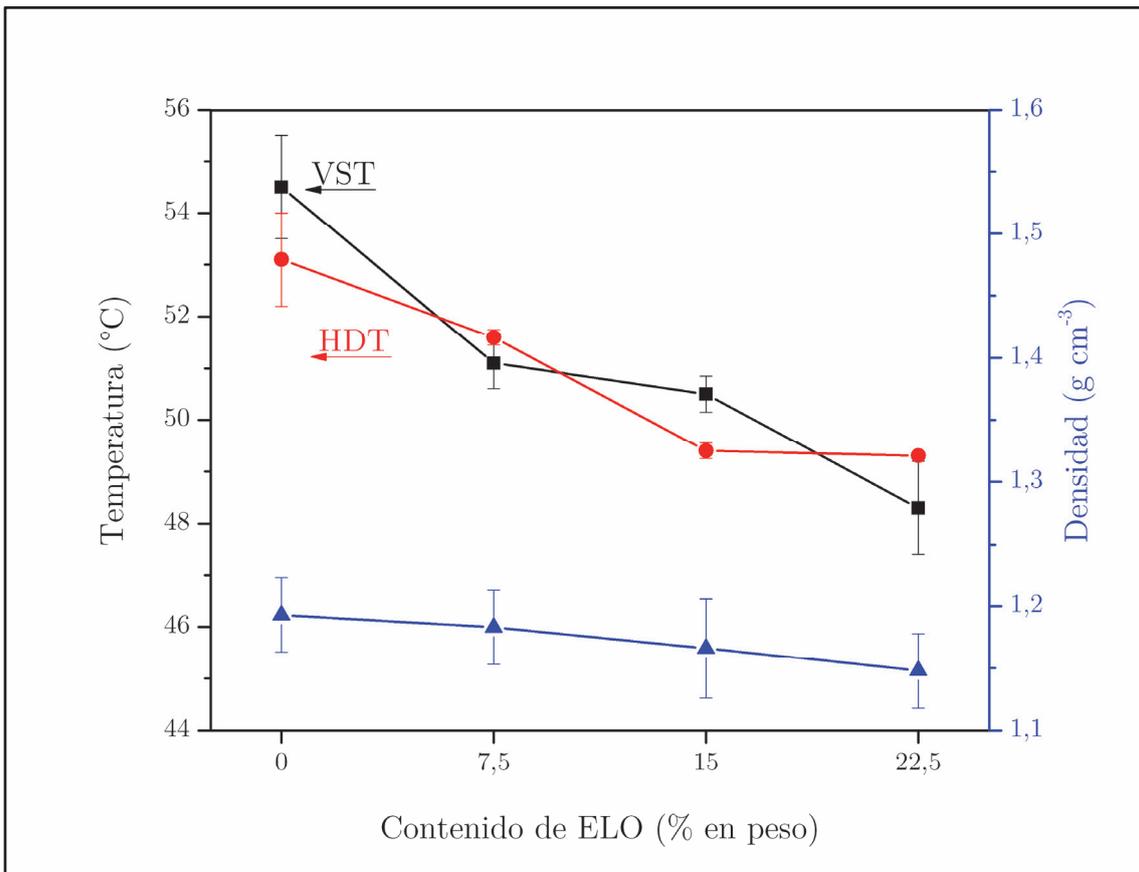
orden de 14-16 °C menos. Estos datos se corresponden con la caracterización mecánica estudiada anteriormente en el apartado 3.1. del presente capítulo. Esto significa que el ELO actúa adecuadamente como plastificante/agente de acoplamiento en las mezclas PLA/HCA, sobre todo con cantidades superiores a 7,5% en peso. Mayores contenidos en ELO interactúan de dos formas simultáneamente. En primer lugar, entre el PLA y las partículas lignocelulósicas de HCA, actúa como puente de unión favoreciendo la interacción matriz/carga, mejorando la ductilidad del biocompuesto. Y, en segundo lugar, como plastificante de las cadenas del PLA, facilitando el movimiento de deslizamiento de las mismas. Este efecto mejora la procesabilidad de los biocompuestos (extrusión, inyección, etc.) al disminuir las temperaturas de procesado junto con la viscosidad, lo que justifica la efectividad del ELO como plastificante del PLA [95, 124]. En la Tabla IV.19 se muestra un resumen de los valores obtenidos mediante el estudio DMTA del sistema biodegradable PLA/HCA/ELO para los biocompuestos con distinto contenido en peso de ELO.

**Tabla IV.19.** Resumen de los resultados obtenidos mediante análisis DMTA del sistema PLA/HCA/ELO para biocompuestos con distinto contenido de ELO.

Contenido De ELO (% en peso)	Módulo de almacenami.				Módulo de pérdidas				Factor de amor.		
	Cristalización fría				Cristalización fría				(C <sub>f</sub> )		
	T <sub>g</sub> °C	T <sub>inicio</sub> °C	G' <sub>inicio</sub> MPa	G' <sub>final</sub> MPa	T <sub>g</sub> °C	T <sub>inicio</sub> °C	G'' <sub>inicio</sub> MPa	G'' <sub>final</sub> MPa	T <sub>g</sub> °C	tan δ	T <sub>inicio</sub> °C
0	66,5	91,7	5,9	176,4	68,2	94,8	1,4	11,34	75,4	1,93	107,6
7,5	62,1	84,2	6,4	87,1	64,5	85,3	1,8	6,72	73,3	1,97	105,5
15	50,2	69,8	5,1	60,0	52,3	71,5	2,0	4,74	60,4	1,92	88,5
22,5	51,5	66,3	3,4	35,6	53,0	67,4	1,4	2,79	58,3	1,84	85,9

Nota: los valores de G'<sub>final</sub> como G''<sub>final</sub> se corresponden a la temperatura de 120 °C.

Dentro del estudio del comportamiento termomecánico del sistema PLA/HCA/ELO, también se ha estudiado la influencia del contenido en ELO sobre las temperaturas VST y HDT de los biocompuestos PLA/HCA/ELO. La variación de las temperaturas VST y HDT de los biocompuestos correspondientes a dicho sistema con diferentes cantidades de plastificante ELO, se representan gráficamente en la Figura IV.43.



**Figura IV.43.** Variación de las temperaturas VST y HDT y densidad para los biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes cantidades de ELO y un contenido constante del 20% en peso de HCA.

Gráficamente se observa el mismo tipo de variación de VST y HDT respecto al aumento del contenido en ELO en las muestras. Al aumentar el % en peso de plastificante ELO las temperaturas de reblandecimiento sufren un importante descenso. Los mayores valores de las temperaturas VST y HDT se obtienen para la muestra sin plastificante, 54,5 y 53,1 °C, respectivamente. Esto indica que se necesitan altas temperaturas para el reblandecimiento bajo carga del biopolímero 0-ELO al presentar un comportamiento rígido. La temperatura VST disminuye a 51,1; 50,5 y 48,3 °C, para los biocompuestos con contenidos de ELO de 7,5; 15 y 22,5%, lo que supone disminuciones de 6,2; 7,3 y 11,4% respectivamente. Estos menores valores de la temperatura VST de los biopolímeros con presencia de ELO, indican que son menos rígidos. El aceite natural actúa como plastificante del PLA provocando que el biocompuesto PLA/HCA/ELO sufra reblandecimiento bajo cargas externas a menor temperatura. Internamente el deslizamiento de las cadenas

poliméricas del PLA es más fácil con la presencia de moléculas de plastificante ELO, ya que disminuyen las fuerzas de atracción intermoleculares entre las cadenas del polímero matriz <sup>[125]</sup>.

Respecto a la variación de la temperatura HDT, la tendencia es la misma. El material sin plastificante, 0-ELO, es más rígido, y se va ablandando al adicionarle ELO. La muestra 7,5-ELO presenta una temperatura HDT de 51,6 °C, y para mayores contenidos en ELO disminuye hasta alrededor de 49,3 °C. Estos valores representan reducciones de alrededor de 4 y 8% con respecto al valor del compuesto sin plastificante. La función plastificante del ELO en los biocompuestos PLA/HCA/ELO, es la responsable de que se requiera menor temperatura en la deformación por flexión bajo carga, al aumentar el % en peso de ELO.

Los valores de densidad disminuyen al aumentar el contenido de plastificante. La densidad para el biocompuesto 0-ELO es de 1,193 g cm<sup>-3</sup>. Para contenidos de 7,5; 15 y 22,5 % en peso de ELO los valores de densidad son de 1,183; 1,166 y 1,148 g cm<sup>-3</sup> respectivamente. La mayor disminución de densidad, alrededor del 4%, se produce para el compuesto con un 22,5 % en peso de plastificante. Esta disminución de densidad se debe a que en la formulación de los biocompuestos los % en peso de PLA y ELO varían según la mezcla deseada, mientras que la cantidad de HCA no varía (20%). A medida que aumenta el % en peso de plastificante ELO disminuye en la misma proporción el % en peso de PLA, y dado que la densidad del PLA es mayor a la del ELO, 1,178 y 1,055 g cm<sup>-3</sup> respectivamente, la densidad disminuye.

### **3.5. Conclusiones parciales.**

Con respecto a las formulaciones de los compuestos de PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos de ELO y un porcentaje constante de HCA es posible realizar las siguientes consideraciones:

**EN RELACIÓN AL COMPORTAMIENTO MECÁNICO.**

- De manera global, el ELO ofrece resultados interesantes como agente plastificante en formulaciones de PLA.
- Los compuestos con ELO presentan una notable pérdida de rigidez con respecto a los compuestos sin ELO, ya que tanto su módulo elástico como su tensión de rotura disminuyen al aumentar el contenido de ELO, mostrando, de esta manera, un claro efecto de plastificación. El módulo elástico experimenta una reducción cercana al 42%, pasando de 1018,8 MPa a 589,5 MPa para el compuesto sin ELO y para el compuesto con un 22,5% en peso de plastificante respectivamente. Con respecto a la tensión de rotura, la reducción llega a ser más pronunciada, alcanzando el valor de 66%.
- Altos contenidos en plastificante pueden dar lugar a una saturación del mismo en la matriz polimérica, impidiendo mayor interacción con la matriz, quedando en forma de finas gotas en la fase dispersa, dando lugar a una reducción importante de la tensión de rotura.
- Por su parte, el alargamiento experimenta un gran incremento, alcanzando valores de un 15 y un 17% para los compuestos con un 15 y un 22,5% de ELO respectivamente. Con ello, se corrobora el hecho que la presencia de plastificante disminuye las fuerzas de atracción intermoleculares provocando un aumento en la movilidad de las cadenas de PLA.
- Con respecto al módulo y a la resistencia de flexión, también disminuyen con el incremento de ELO. La reducción del módulo de flexión es del 10; 31 y 46% para los compuestos con un 7,5; 15 y 22,5% en peso de ELO respectivamente.

- La dureza de los compuestos de PLA/HCA/ELO disminuye con el aumento del contenido en ELO, hecho que se justifica por el aumento de la movilidad de las cadenas de PLA. Donde más se observa esta disminución de dureza es para contenidos de un 15 y 22,5% en ELO, ya que la dureza pasa de valores Shore D de 75,6 para el compuesto sin ELO a valores de 67,8 y 59,6 para los compuestos con el 15 y 22,5% de ELO respectivamente. Es para estos compuestos para los que la resistencia a impacto más aumenta, frente a la del compuesto sin ELO, con un 6 y 12% respectivamente. La adición de plastificante confiere mayor ductilidad a los compuestos.

#### EN RELACIÓN A LA MICROESTRUCTURA Y ACCIÓN PLASTIFICANTE.

- La caracterización mediante FESEM permite distinguir cómo la presencia de ELO provoca una disminución considerable de la amplitud del hueco partícula-matriz, que incluso llega a desaparecer para los compuestos con mayor contenido de ELO. Este hecho facilita la transferencia de tensiones por todo el compuesto (matriz-refuerzo) al existir muy buena interacción entre las partículas de HCA y la matriz de PLA. Las superficies de fractura son rugosas, con alguna fase dispersa de ELO, y se corresponden con las de los materiales flexibles, blandos y dúctiles.
- La miscibilidad del ELO en la matriz de PLA está notablemente restringida ya que los parámetros de solubilidad son muy dispares. En concreto, el ELO ofrece un parámetro de solubilidad  $\delta_{ELO} = 9,2 \left[ (\text{cal cm}^{-3})^{\frac{1}{2}} \right]$  mientras que  $\delta_{PLA} = 19,9 \left[ (\text{cal cm}^{-3})^{\frac{1}{2}} \right]$ .
- Una parte del ELO penetra en la estructura del PLA provocando una mayor separación de sus cadenas y, por tanto, disminuyendo sus fuerzas de atracción. Este hecho justifica el efecto plastificante del ELO. Esta penetración se produce durante el procesado de las mezclas y con una temperatura controlada. No obstante, no todo el ELO puede difundir entre las cadenas de PLA debido a la importante diferencia entre

parámetros de solubilidad. Por ello, parte del ELO que no llega a penetrar forma sus propios enlaces plastificante-plastificante y da lugar a una fase dispersa en forma de partículas esféricas que contribuye a la mejora de la resistencia al impacto.

- Además del efecto de plastificación que aporta el ELO, también ofrece un efecto de compatibilización debido a la naturaleza de los diferentes componentes de los biocompuestos. Los grupos oxirano del ELO pueden reaccionar con los grupos hidroxilo de la celulosa, lignina y hemicelulosa y, al mismo tiempo, también pueden reaccionar con los grupos hidroxilo terminales en las cadenas de PLA, dando lugar a un efecto de compatibilización, evidenciado en las propiedades mecánicas.

### **EN RELACIÓN AL COMPORTAMIENTO TÉRMICO.**

- En cuanto al análisis DSC, se observa un completo paralelismo de todos los termogramas. Debido al efecto plastificante, las cadenas poliméricas adquieren mayor movilidad, con lo cual, la  $T_g$  disminuye ligeramente con el aumento de ELO. Para el compuesto de partida sin ELO la  $T_g$  se sitúa en 66,1 °C, mientras que para los compuestos plastificados con ELO la  $T_g$  disminuye hasta valores de 60,1; 59,5 y 58,7 °C, para contenidos de ELO de 7,5; 15 y 22,5% respectivamente.
- El análisis DSC indica que el efecto plastificante del ELO adelanta los procesos de cristalización fría y de fusión, pues las temperaturas de pico se adelantan unos 2 °C en ambos procesos para altos contenidos de ELO.
- En relación a la estabilidad a elevadas temperaturas, en el rango de la degradación, destacar que la degradación se produce en dos etapas para todos los compuestos, tal y como revela el estudio mediante análisis TGA. El ELO tiene un claro efecto positivo en la estabilización de los biocompuestos a elevadas temperaturas debido a su capacidad de captación de radicales libres. En este sentido, la temperatura de degradación se eleva desde 366 °C para el compuesto sin ELO hasta 381 °C para el compuesto con un 22,5% de ELO.

**RESPECTO AL COMPORTAMIENTO TERMOMECAÁNICO.**

- La estabilidad térmica frente a sollicitaciones mecánicas, evaluada a través de las temperaturas VST y HDT muestra una clara disminución con el contenido en ELO. La temperatura Vicat se reduce hasta un 11,4% para el compuesto con 22,5% de ELO, respecto al compuesto sin ELO. Con respecto a la temperatura HDT la reducción es de un 8% para los mismos compuestos. Ello es consecuencia de la pérdida de propiedades resistentes asociada al efecto de plastificación del ELO.
- El análisis TMA ha puesto de manifiesto de forma muy clara los efectos de plastificación que el ELO aporta, a través del CDTL. Estos parámetros aumentan con el contenido en ELO tanto por debajo como por encima de la  $T_g$ . Así pues, el CDTL, por debajo de la  $T_g$ , pasa de  $64,1 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para el material de partida sin ELO a un valor de  $102,3 \mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para el biocompuesto con un 22,5% de contenido en ELO, lo que representa un incremento del 60%. Esta situación es, todavía, más acentuada por encima de la  $T_g$  debido a la mayor movilidad de las cadenas a elevadas temperaturas.
- La caracterización mediante análisis DMTA muestra evidencias del efecto de plastificación con valores decrecientes de  $G'$  a medida que aumenta el contenido en ELO. Destaca la similitud de las curvas correspondientes a  $G'$ , por un lado, para el biocompuesto sin ELO y para el de un 7,5% de ELO, y, por otro lado, para los biocompuestos con 15 y 22,5% de ELO.
- La temperatura de inicio de la cristalización fría se adelanta de forma notable con el incremento en contenido de ELO, pasando de  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  para la muestra sin presencia de ELO a valores de 85; 70 y  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  para las muestras con un 7,5; 15 y 22,5% de ELO adicionado. Esto supone adelantar el proceso de cristalización fría hasta  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  para el compuesto con mayor cantidad de ELO. Evidentemente, este fenómeno es un signo claro del efecto de plastificación y de mejora de la movilidad de las cadenas poliméricas de PLA ya que, con menor contenido energético (temperaturas más bajas) pueden ordenarse en estructuras empaquetadas o cristalinas.

- El pico de  $\tan \delta$ , relacionado con la  $T_g$ , se desplaza hacia temperaturas menores como se ha comprobado mediante el análisis DSC y TMA. En este caso los valores obtenidos son de 75,4; 73,3; 60,4 y 58,3 °C para los compuestos sin ELO y con 7,5; 15 y 22,5% de ELO respectivamente, ofreciendo claras evidencias del proceso de plastificación que el ELO ejerce.
- Las propiedades mecánicas de estos biocompuestos mejoran sustancialmente, gracias al efecto de agente de acoplamiento proporcionado por el ELO. Por otra parte, gracias al efecto plastificante del aceite vegetal, la ductilidad de estos biocompuestos mejora de manera significativa por lo que son más fáciles de fabricar. Con un porcentaje del 15% de ELO se consiguen estas mejoras. Un contenido superior de ELO no permite mejorar estas propiedades, pues el sistema llega a saturarse de plastificante.

#### **4. Degradación de biocompuestos PLA/HCA y PLA/HCA/ELO por absorción de agua y en condiciones de compost.**

En los apartados anteriores del presente trabajo se han desarrollado, procesado y caracterizado nuevos materiales biocompuestos de PLA con distintas adiciones, en peso, de HCA, como refuerzo lignocelulósico y de ELO, como plastificante-agente de acoplamiento. Se ha podido comprobar que se trata de materiales adecuados para aplicaciones tecnológicas actuales. Las propiedades de los biocompuestos PLA/HCA/ELO son similares a las que aportan los denominados WPCs, con las ventajas añadidas de su desintegración en compost, procedencia de fuentes renovables y eficiencia medioambiental.

Al igual que otros WPCs, los compuestos desarrollados, experimentan una importante absorción de agua/humedad, consecuencia de la naturaleza lignocelulósica del relleno. Esta situación es todavía más acentuada al tratarse de materiales con matriz tipo poliéster, ya que el agua y/o humedad, pueden contribuir

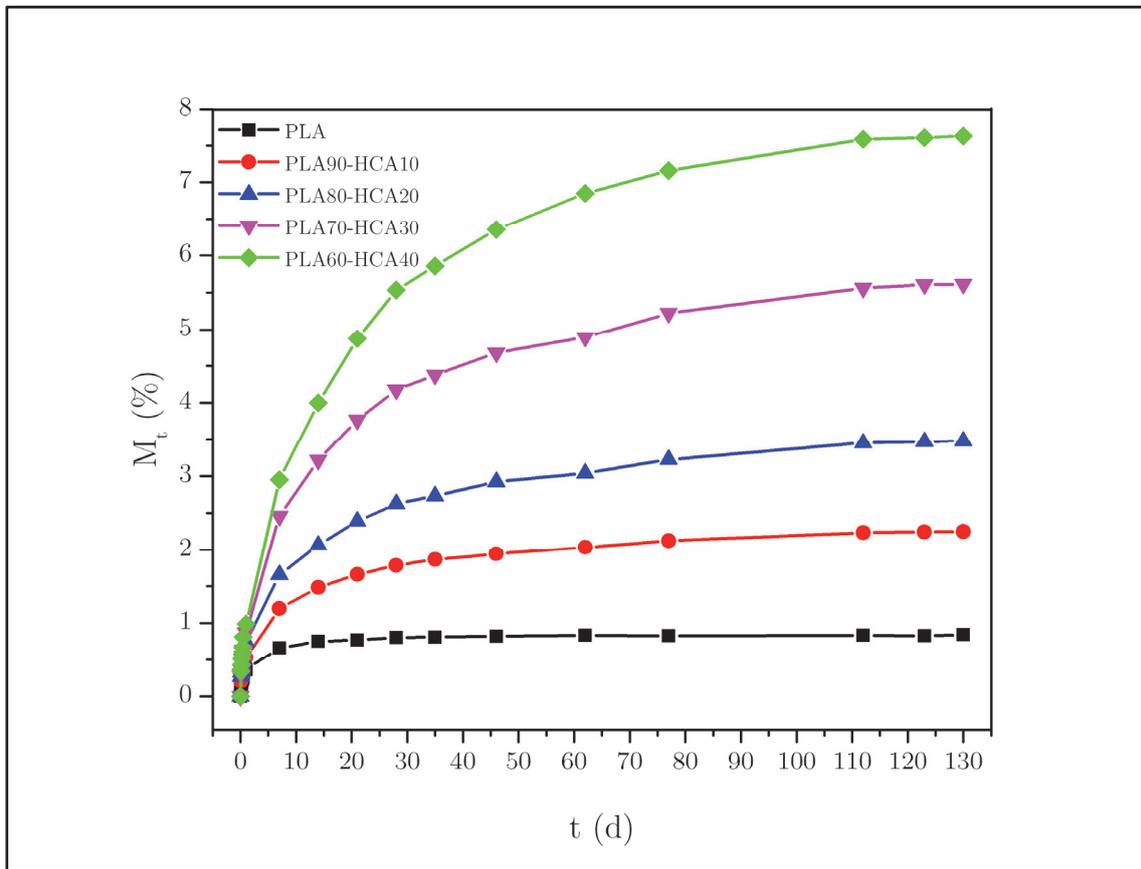
a la degradación de la matriz debido a un proceso de hidrólisis. Por otro lado, estos compuestos ofrecen un atractivo adicional, en tanto en cuanto, alcanzan elevados niveles de desintegración en condiciones de compost. Teniendo en cuenta estas consideraciones, este apartado revisa los efectos de la inmersión en agua y biodegradación en los materiales desarrollados. En primer lugar, mediante inmersión en agua destilada, y, en segundo lugar, por enterramiento en condiciones de compost. Se plantea el análisis del efecto de la cantidad de HCA (10, 20, 30 y 40%) adicionada al PLA sobre la degradación en los compuestos PLA/HCA. También se estudian los biocompuestos PLA/HCA/ELO a los que se les ha adicionado diferentes contenidos de ELO (7,5; 15 y 22,5%), plastificante de origen natural, para también determinar su efecto sobre el proceso de envejecimiento por degradación.

#### **4.1. Procesos de degradación hidrolítica de biocompuestos PLA/HCA y PLA/HCA/ELO.**

El estudio del proceso de degradación de los biocompuestos por inmersión en agua durante 130 días, se ha analizado mediante las medidas de aumento de peso de las muestras cada periodo de tiempo de medida determinado. Primeramente, se analizan los compuestos del sistema PLA/HCA para observar la influencia del contenido de HCA adicionado. El análisis de este envejecimiento hidrolítico, de los WPCs de PLA y HCA, se representa en la Figura IV.44 mediante la variación en el porcentaje de aumento de peso de cada material, respecto al tiempo de inmersión en agua.

La representación gráfica se caracteriza por presentar una primera etapa con un rápido aumento de peso por absorción de agua, y una segunda etapa donde el aumento de peso es más lento, llegando finalmente a la saturación o equilibrio, con una representación gráfica asintótica. El tiempo de inmersión correspondiente a los valores asintóticos del incremento de peso, se denomina “Tiempo de saturación”,  $t_s$ . A partir de este tiempo, ya no se observan mayores incrementos de agua absorbida al aumentar el tiempo de ensayo. Este valor de incremento de masa es el valor de

saturación o masa de saturación,  $M_s$ . Este incremento del peso en función del tiempo de inmersión en agua, presenta un comportamiento muy similar al indicado por las Leyes de Fick, y permitirá determinar los coeficientes de difusión del agua en los distintos biocompuestos.



**Figura IV.44.**  $M_t$  en función del tiempo de inmersión en agua a 23 °C para los biocompuestos PLA/HCA con distinto contenido en HCA.

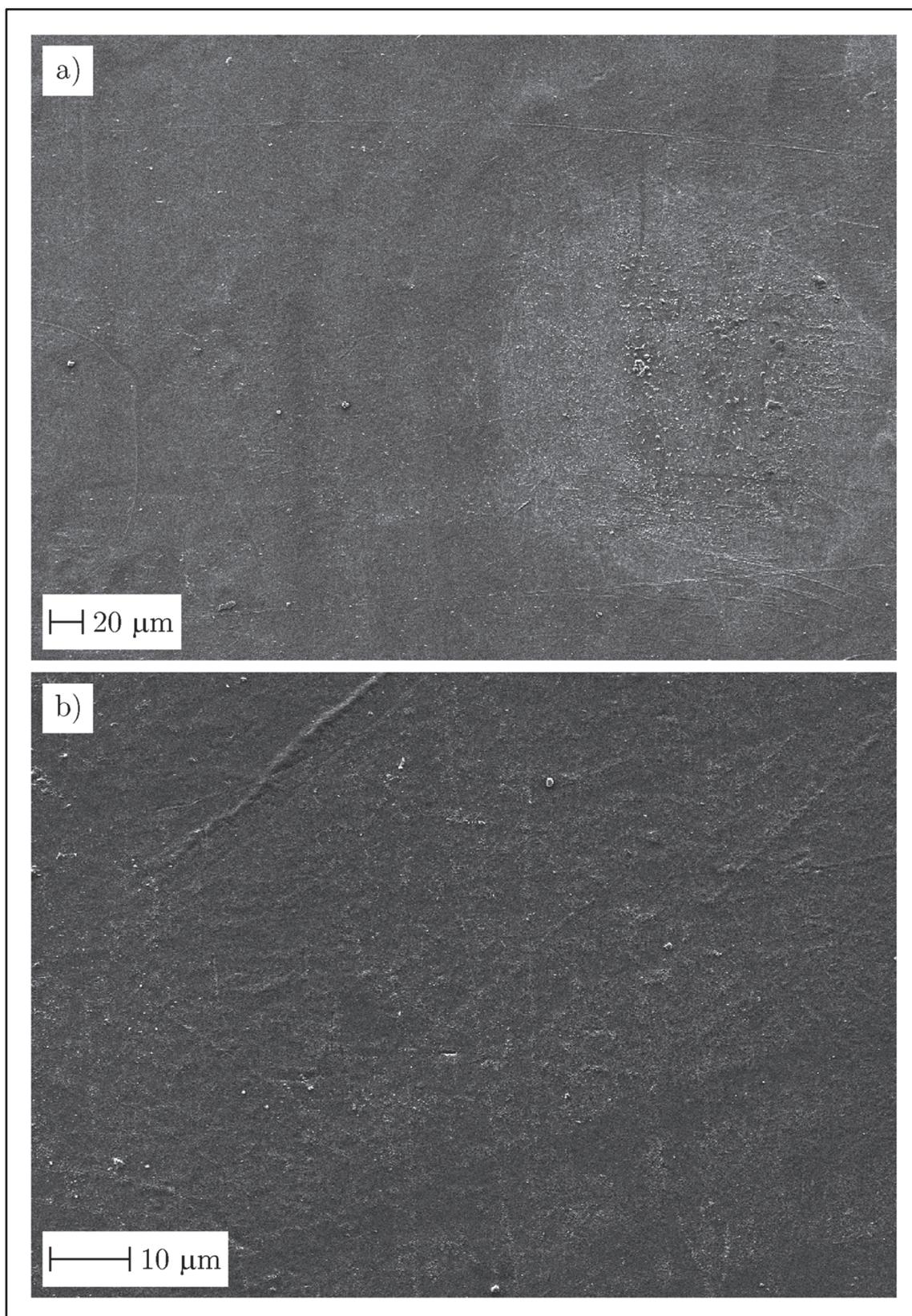
Los resultados experimentales obtenidos determinan que los menores valores de absorción de agua se obtienen en la muestra de PLA virgen, sin adición de partículas lignocelulósicas de HCA. El valor de saturación es 0,8% en peso, y se alcanza tras solo 14 días de inmersión, manteniéndose prácticamente constante durante el resto del ensayo.

La adición de partículas de HCA aumenta considerablemente los valores de saturación, retrasando también el tiempo de saturación hasta 112 días para cualquiera de los contenidos de partículas naturales adicionados. El compuesto con

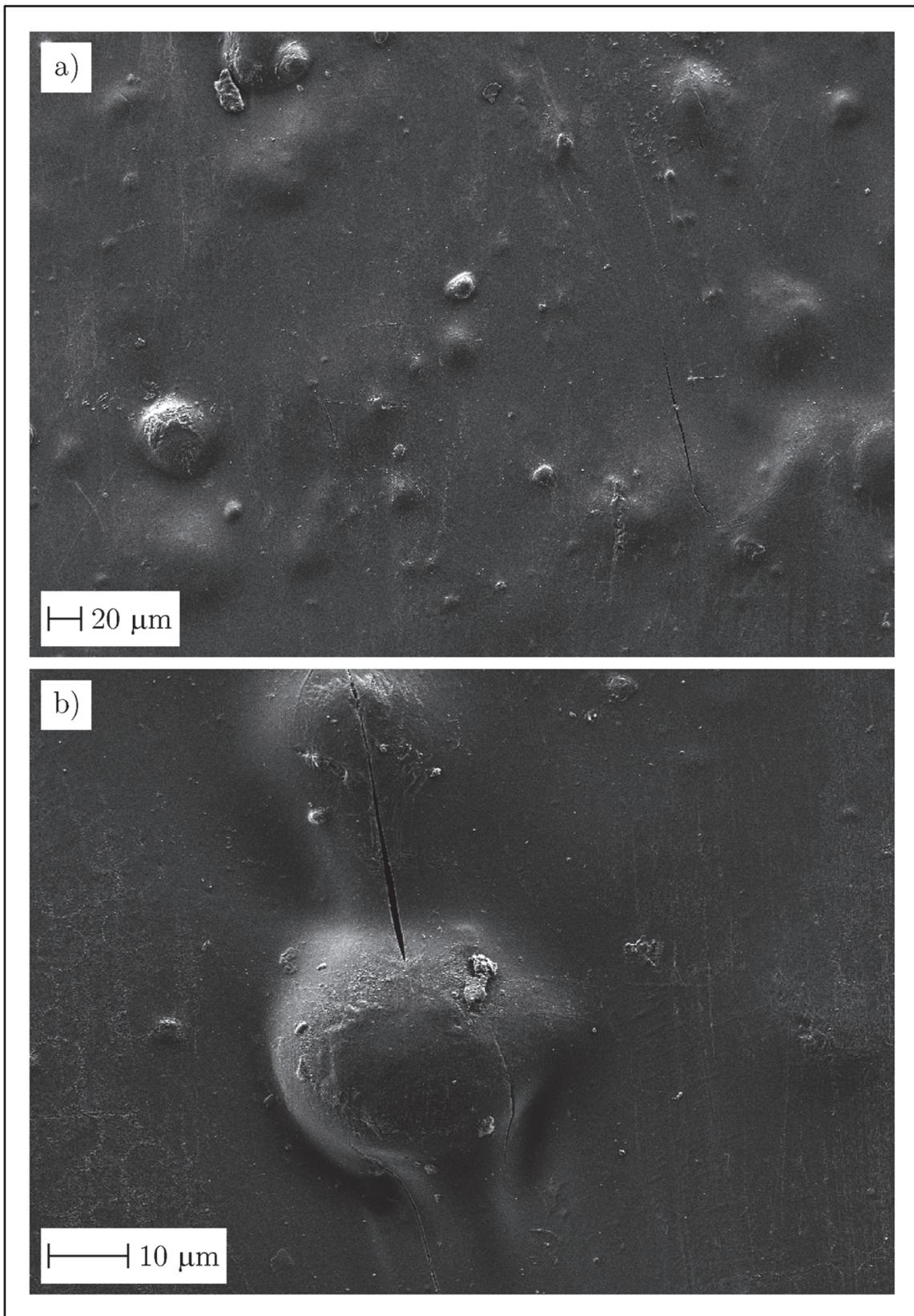
solo un 10% de HCA, PLA90-HCA10, presenta una saturación de 2,2% en peso, más del doble que la del PLA matriz. Para contenidos de 20 y 30% de HCA la máxima absorción de agua es 3,4 y 5,6% en peso, respectivamente, lo que supone incrementos cuatro y siete veces superiores al que presenta el PLA matriz. Los máximos valores de absorción de agua, 7,6%, se corresponden con el biocompuesto con mayor contenido en partículas celulósicas, 40% de HCA, y representa casi 10 veces más que la del PLA sin cargas.

Este elevado aumento en la de absorción de agua por parte de los “*Green Composites*” o biocompuestos del sistema PLA/HCA se debe a la naturaleza hidrofílica de las partículas lignocelulósicas de cáscara de avellana. Diversos estudios ponen de manifiesto que las moléculas de celulosa de las cargas vegetales o agrorresiduos, en este caso que nos ocupa, cáscara de avellana, presentan numerosos grupos hidroxilo (-OH) que interaccionan con las moléculas de agua [14, 42, 43, 47, 119, 170, 171]. Los altos contenidos en partículas de HCA favorecen una alta absorción de agua, por lo que presentan altos valores de incrementos de masa durante todo el periodo analizado, 130 días, y altos valores de masa de saturación,  $M_s$ .

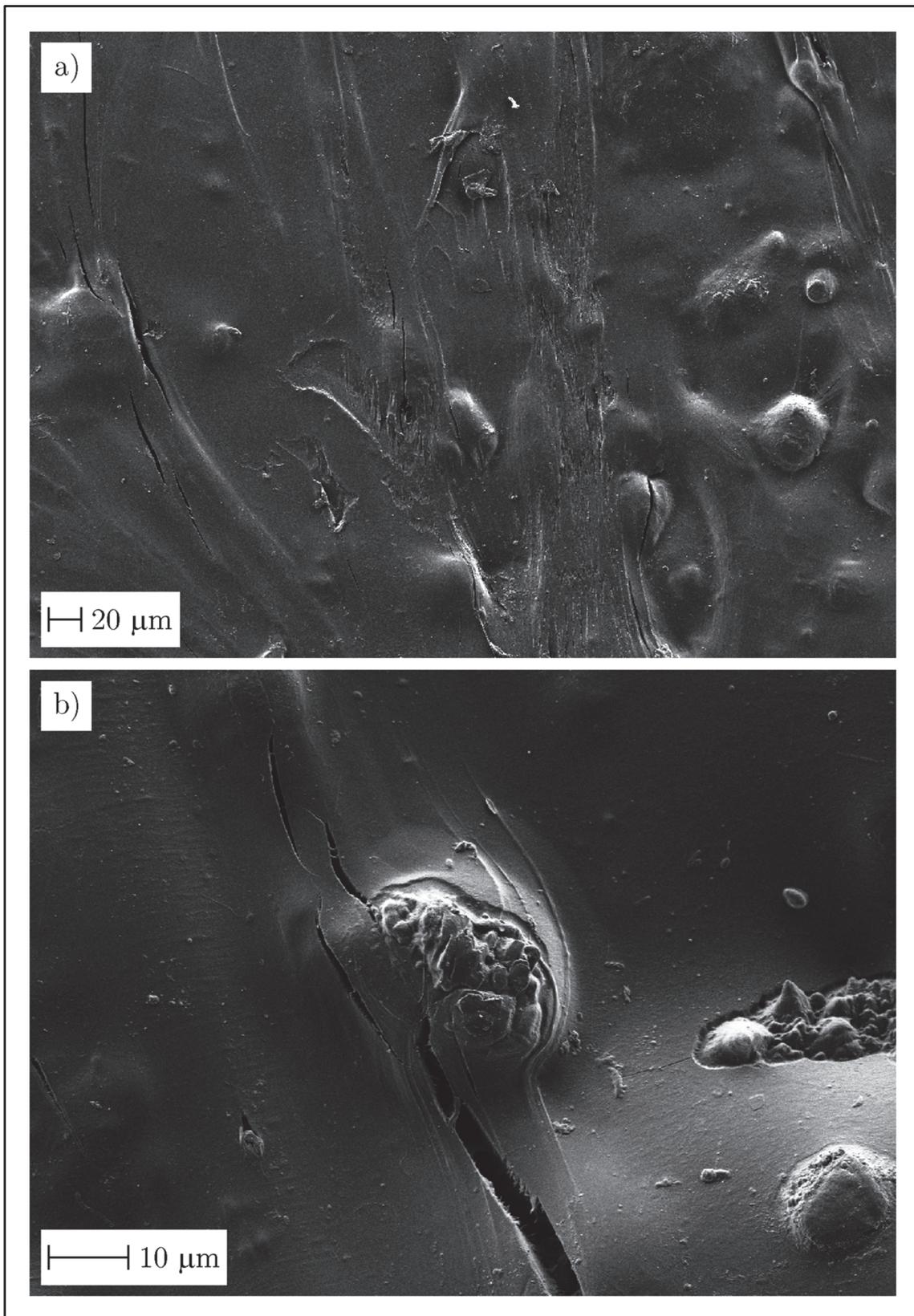
Además, hay que tener en cuenta que el marcado carácter higroscópico de las partículas lignocelulósicas de HCA, provoca un hinchamiento de las mismas por la absorción de agua. Este hinchamiento favorece la aparición de microgrietas alrededor de las partículas celulósicas. Por el efecto de capilaridad, las microgrietas provocan un aumento considerable de la cantidad de agua absorbida por el WPC durante el proceso de envejecimiento por inmersión, como se ha cuantificado en la Figura IV.44 [14, 15, 37, 41, 46-48]. Las imágenes FESEM de las superficies de los biocompuestos tras 130 días de inmersión en agua, Figura IV.46, Figura IV.47, Figura IV.48 y Figura IV.49, para contenidos de HCA de 10, 20, 30 y 40% en peso respectivamente, muestran este proceso de hinchamiento de las partículas de HCA en la matriz de PLA, y la formación de microgrietas, comparándolas con el PLA matriz sin cargas, Figura IV.45.



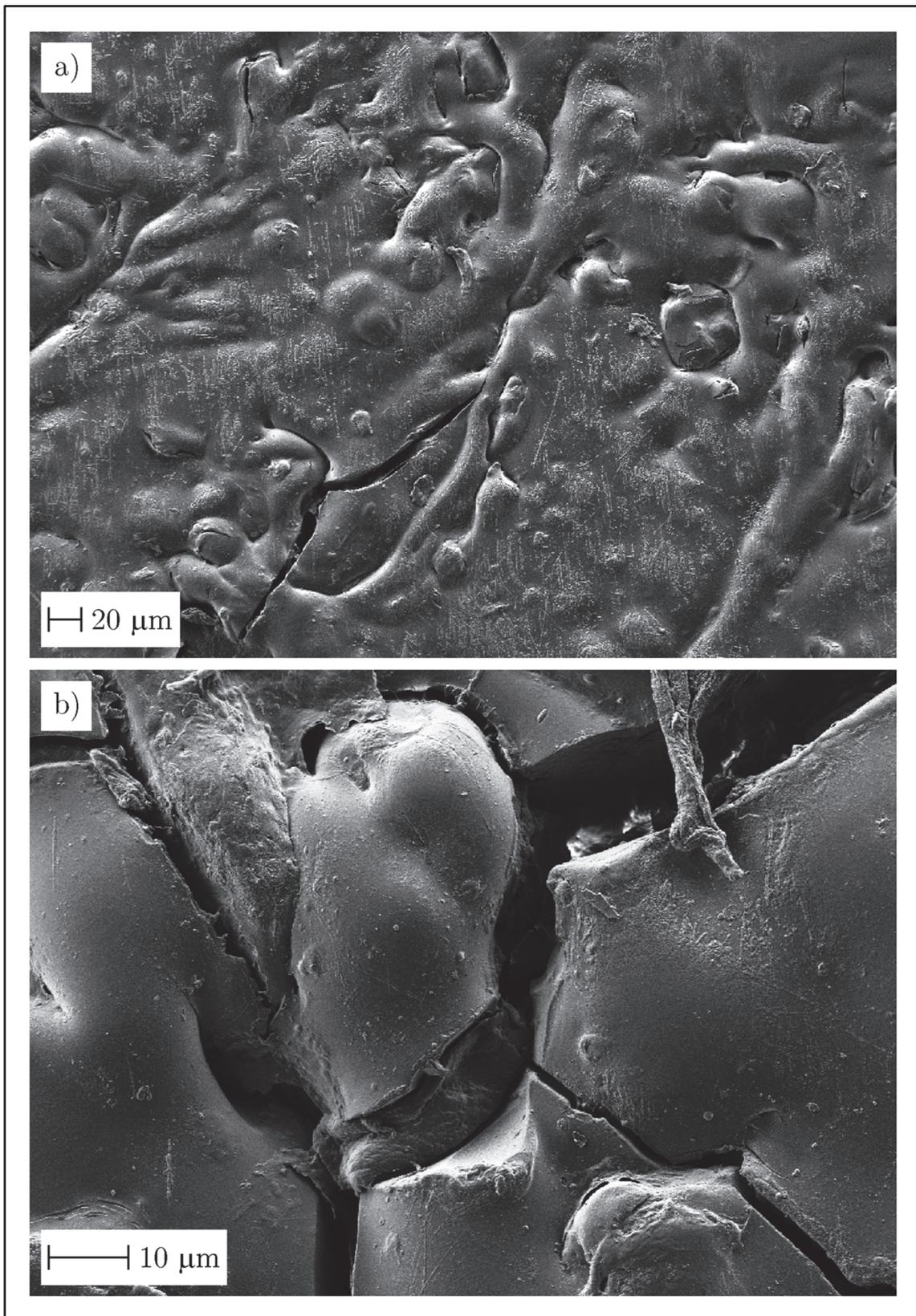
**Figura IV.45.** Imágenes FESEM de la superficie del PLA virgen tras 130 días de inmersión en agua, a) 200X y b) 1000X.



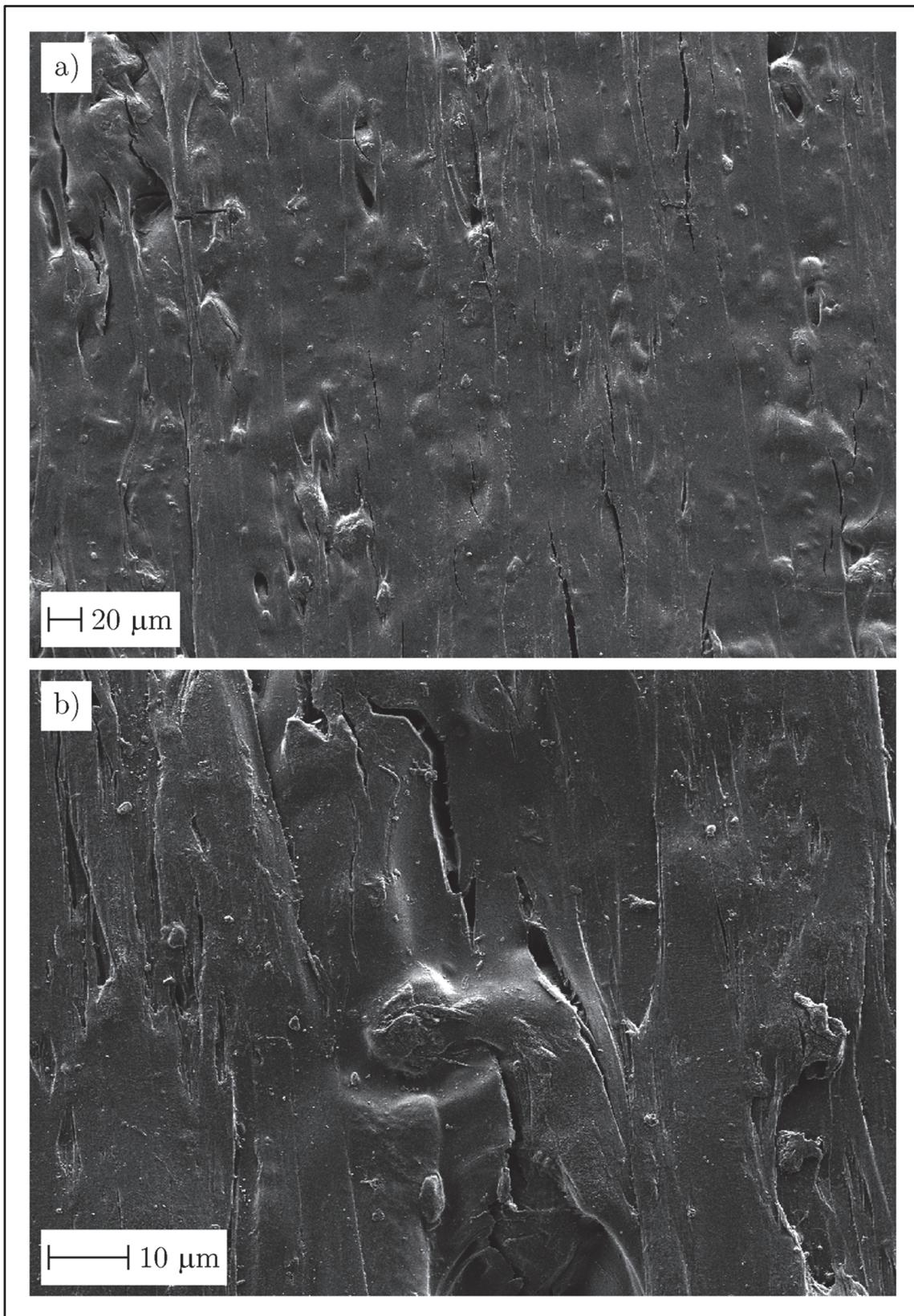
**Figura IV.46.** Imágenes FESEM de la superficie del compuesto PLA/HCA con un 10% en peso de HCA tras 130 días de inmersión en agua, a) 200X y b) 1000X.



**Figura IV.47.** Imágenes FESEM de la superficie del compuesto PLA/HCA con un 20% en peso de HCA tras 130 días de inmersión en agua, a) 200X y b) 1000X.



**Figura IV.48.** Imágenes FESEM de la superficie del compuesto PLA/HCA con un 30% en peso de HCA tras 130 días de inmersión en agua, a) 200X y b) 1000X.



**Figura IV.49.** Imágenes FESEM de la superficie del compuesto PLA/HCA con un 40% en peso de HCA tras 130 días de inmersión en agua, a) 200X y b) 1000X.

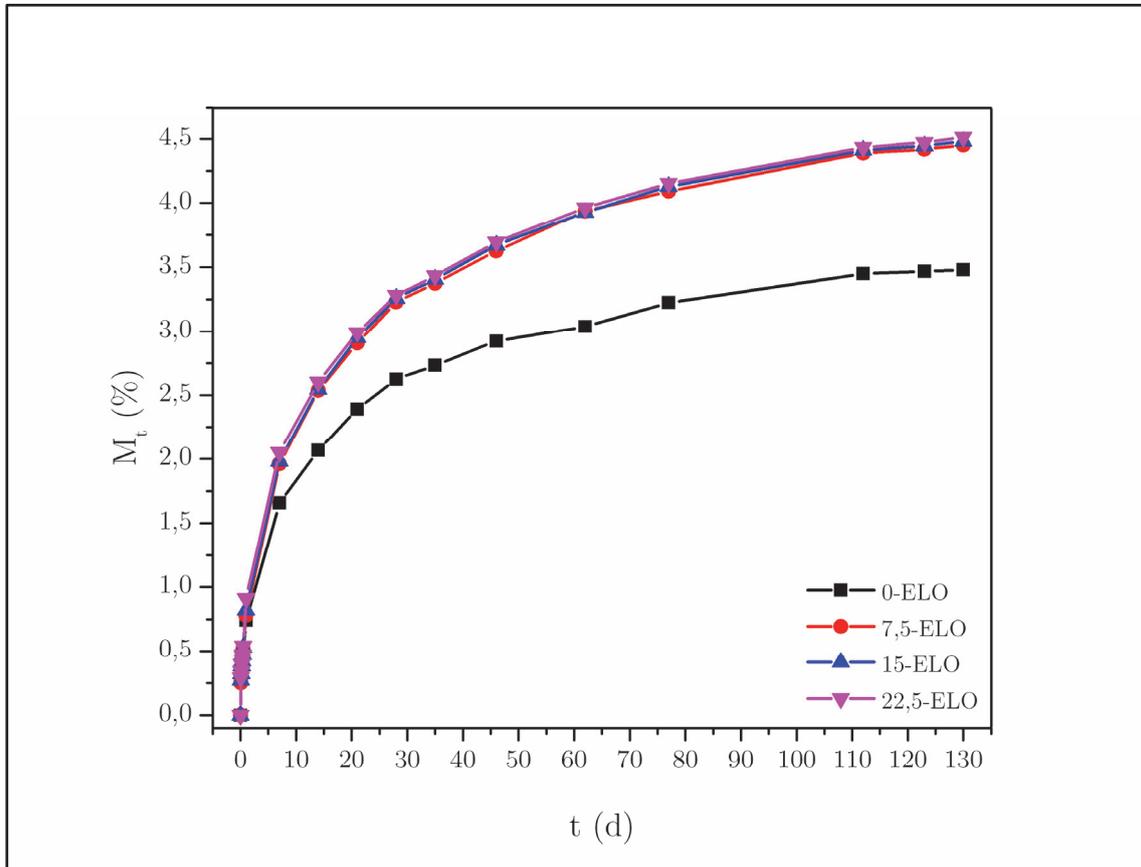
La morfología superficial de la muestra del PLA utilizado como matriz, tras 130 días de inmersión en agua, Figura IV.45, muestra un aspecto liso, homogéneo, sin ningún dañado superficial tras el proceso de envejecimiento por inmersión en agua. Las muestras de WPCs con cantidades variables de partículas lignocelulósicas, tras el mismo proceso de inmersión en agua, permiten apreciar en la superficie de las mismas, zonas de mayor relieve con geometrías redondeadas. Estas zonas corresponden a partículas de HCA dispersas en la matriz de PLA.

El proceso de absorción de agua por la naturaleza celulósica e intrínsecamente hidrofílica de las mismas, provoca un marcado aumento de volumen de dichas partículas. Este efecto favorece la “rotura” localizada de la matriz polimérica que las envuelve, en forma de microgrietas. En las imágenes FESEM de la Figura IV.46 a Figura IV.49 se observa cómo el inicio y crecimiento de las microgrietas tiene lugar a partir del hinchamiento de las partículas de HCA. Por otro lado, hay que tener en cuenta que estas microgrietas provocan una importante pérdida de las propiedades mecánicas del material e incluso pérdida de su integridad estructural por el alto grado de fragilización que provocan. La fragilidad del material es bastante acusada por el efecto de concentración de tensiones provocadas por las microgrietas [14, 41-43, 48, 119, 171].

Siguiendo el mismo procedimiento de estudio, se somete al proceso de inmersión en agua al biocompuesto de 80% en peso de PLA y 20% en peso de HCA, mezcla optimizada en el apartado 2. del presente capítulo, con adiciones de 7,5; 15 y 22,5 % en peso de ELO como plastificante-agente de acoplamiento (apartado 3. del capítulo “Resultados y discusión”), restando estos porcentajes de los del PLA.

En la Figura IV.50 se representa el porcentaje del aumento de peso por absorción de agua, en función del tiempo de inmersión, para las distintas cantidades de ELO analizadas. Del mismo modo que en el caso anterior, el incremento de masa de los distintos biocompuestos en función del tiempo de inmersión, presenta un comportamiento que se rige por las Leyes de Fick. En una primera etapa, correspondiente a tiempos bajos de inmersión, la ganancia de peso es muy rápida. A mayores tiempos de envejecimiento, el aumento de peso se ralentiza, hasta

alcanzar el punto de saturación,  $M_s$ , a partir del cual no hay incremento en la masa de la muestra con el tiempo de ensayo.

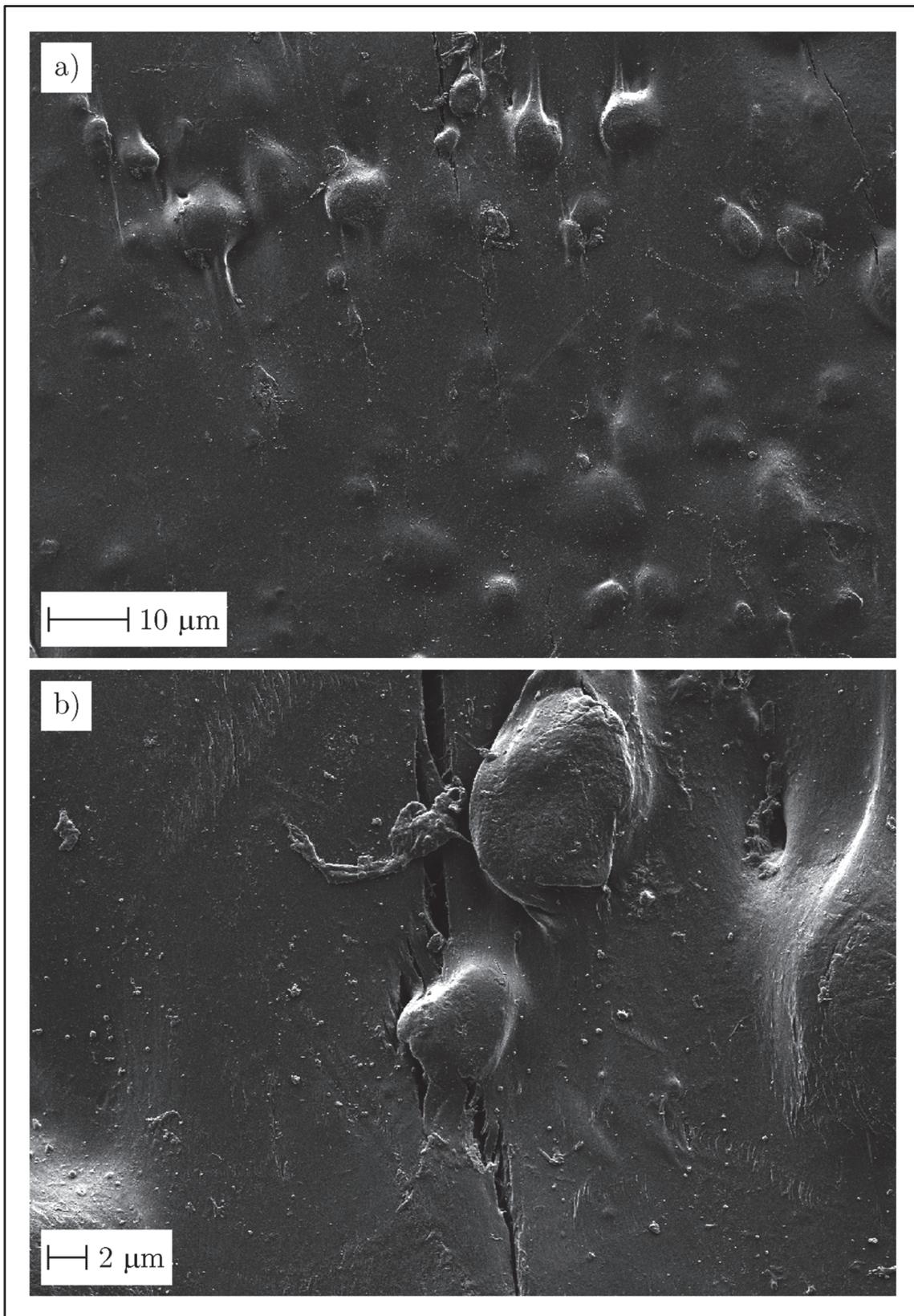


**Figura IV.50.**  $M_t$  en función del tiempo de inmersión en agua a 23 °C para los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido en ELO y un 20% en peso fijo de HCA.

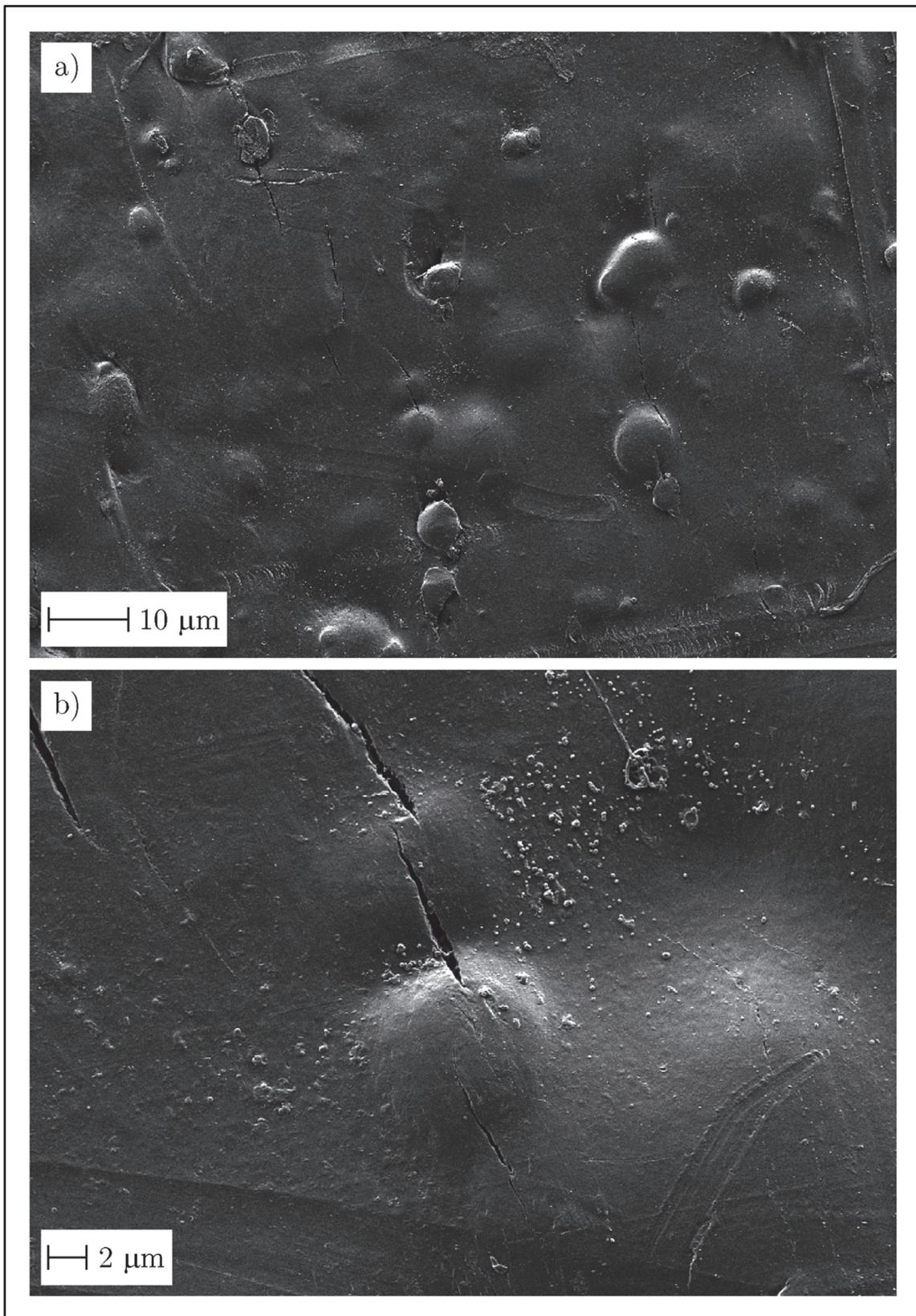
Los resultados obtenidos, ponen de manifiesto que los menores valores de agua absorbida corresponden a la muestra de PLA80-HCA20, compuesto que no contiene ELO. El valor de saturación, 3,4%, se alcanza tras 112 días de inmersión y se mantiene constante hasta 130 días de ensayo. Respecto a los resultados obtenidos en las muestras con adiciones de ELO, se observa un ligero aumento de los valores de saturación, sin modificar el tiempo de saturación. Los WPC con 7,5; 15 y 22,5% en peso de ELO, presentan una saturación similar, con un valor alrededor del 4,4%, algo superior que el biocompuesto sin ELO. Las cantidades variables de contenidos en plastificante, no presentan influencia sobre la absorción de agua por inmersión en las distintas muestras envejecidas tras 130 días de ensayo.

Puesto que en el apartado 3. del capítulo IV del presente estudio, se determinó que el ELO tiene un doble carácter: agente de acoplamiento y plastificante del PLA, hay un cierto cambio en la estructura interna del material. Chieng y col. concluyen que, para altos contenidos de plastificante, solo una parte se encuentra en la zona interfacial PLA/HCA, mientras que el restante se dispersa en la matriz. Este fenómeno influye en la homogeneidad del sistema PLA/HCA/ELO [98, 105, 122]. Aunque como agente de acoplamiento favorece la interacción PLA matriz-partícula de HCA, la presencia de ELO disminuye las fuerzas de atracción intermoleculares de las cadenas de PLA, aumentando así la movilidad de las mismas por su efecto plastificante, lo que facilita la absorción de moléculas de agua [121, 125, 127]. Este hecho justificaría que la adición de pequeñas cantidades de ELO (7,5% en peso) en el sistema PLA/HCA aumenta un poco la cantidad de agua absorbida tras el proceso de envejecimiento en agua, en comparación con el mismo biocompuesto de PLA/HCA sin ELO (PLA80-HCA20). Concretamente, de 3,4 a 4,4% en aumento de peso. También se observa que para mayores cantidades adicionadas de ELO (15 y 22,5 % en peso) la cantidad de agua absorbida es similar a la del biocompuesto con menor cantidad de ELO. Dado que estos aumentos no son significativos, se puede decir que las distintas cantidades de ELO no afectan el proceso de envejecimiento por inmersión en agua.

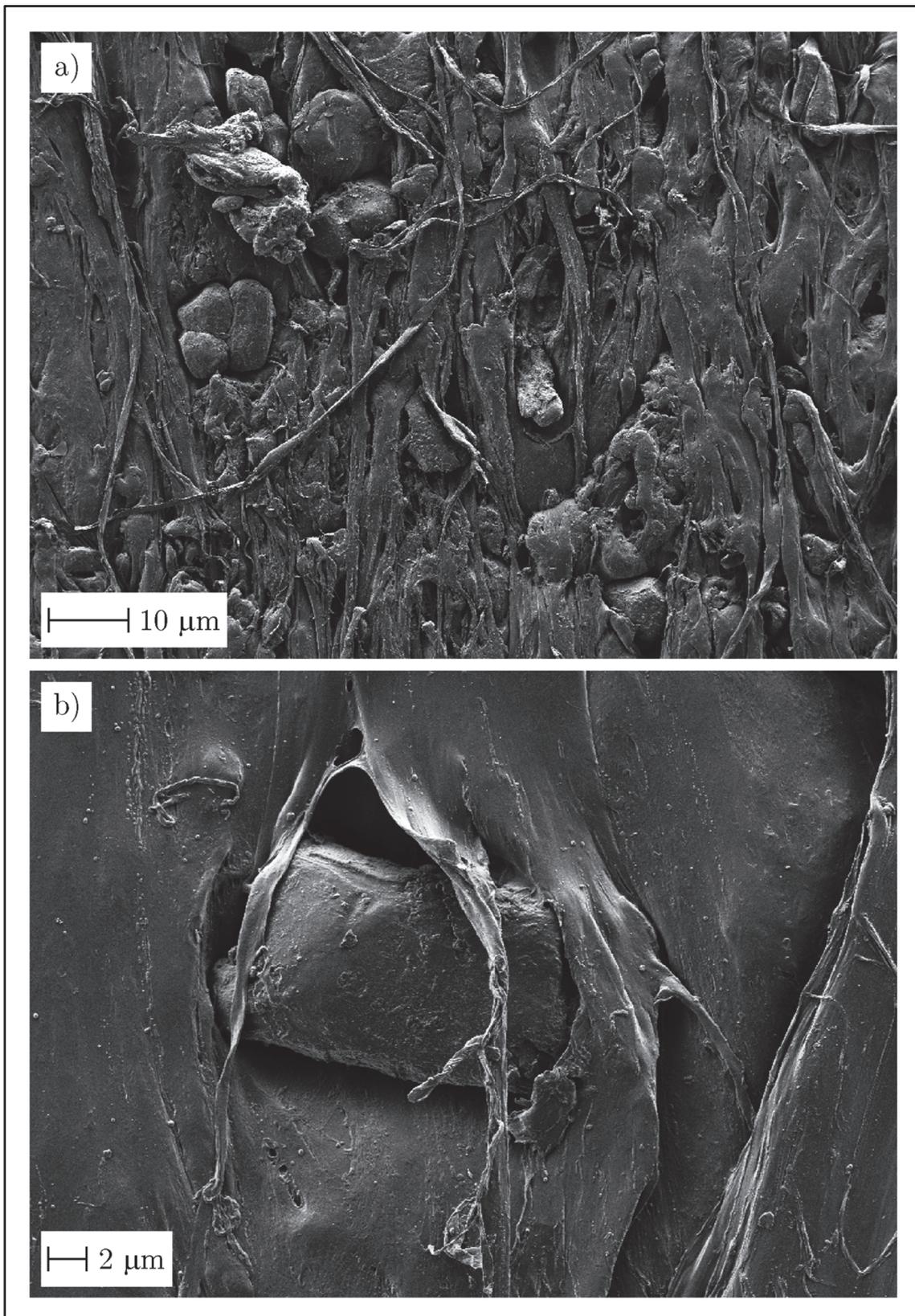
Para analizar si durante el proceso de envejecimiento hay deterioro físico de las muestras analizadas del sistema PLA/HCA/ELO, en la Figura IV.51; Figura IV.52 y Figura IV.53 se observan las imágenes FESEM de las superficies de las probetas con un 20% en peso de HCA y con distintos contenidos en ELO, tras el proceso de inmersión en agua de 130 días. Tal como se observa en las morfologías superficiales, y del mismo modo que en el estudio anterior, el hinchamiento de las partículas de HCA tras la absorción de agua provoca la generación de microgrietas. Por el fenómeno de capilaridad, las microgrietas son las responsables de la absorción de agua en los WPCs durante el proceso de inmersión. Como se ha visto anteriormente, Figura IV.50, la cantidad de ELO añadida al WPC no afecta de manera significativa al porcentaje de agua absorbida, pero el efecto plastificante del ELO sobre el PLA, varía la morfología superficial de las muestras para altos contenidos de ELO.



**Figura IV.51.** Imágenes FESEM de la superficie del compuesto 7,5-ELO con un contenido de 7,5% en peso de ELO tras 130 días de inmersión en agua, a) 200X y b) 1000X.



**Figura IV.52.** Imágenes FESEM de la superficie del compuesto 15-ELO con un contenido de 15% en peso de ELO tras 130 días de inmersión en agua, a) 200X y b) 1000X.

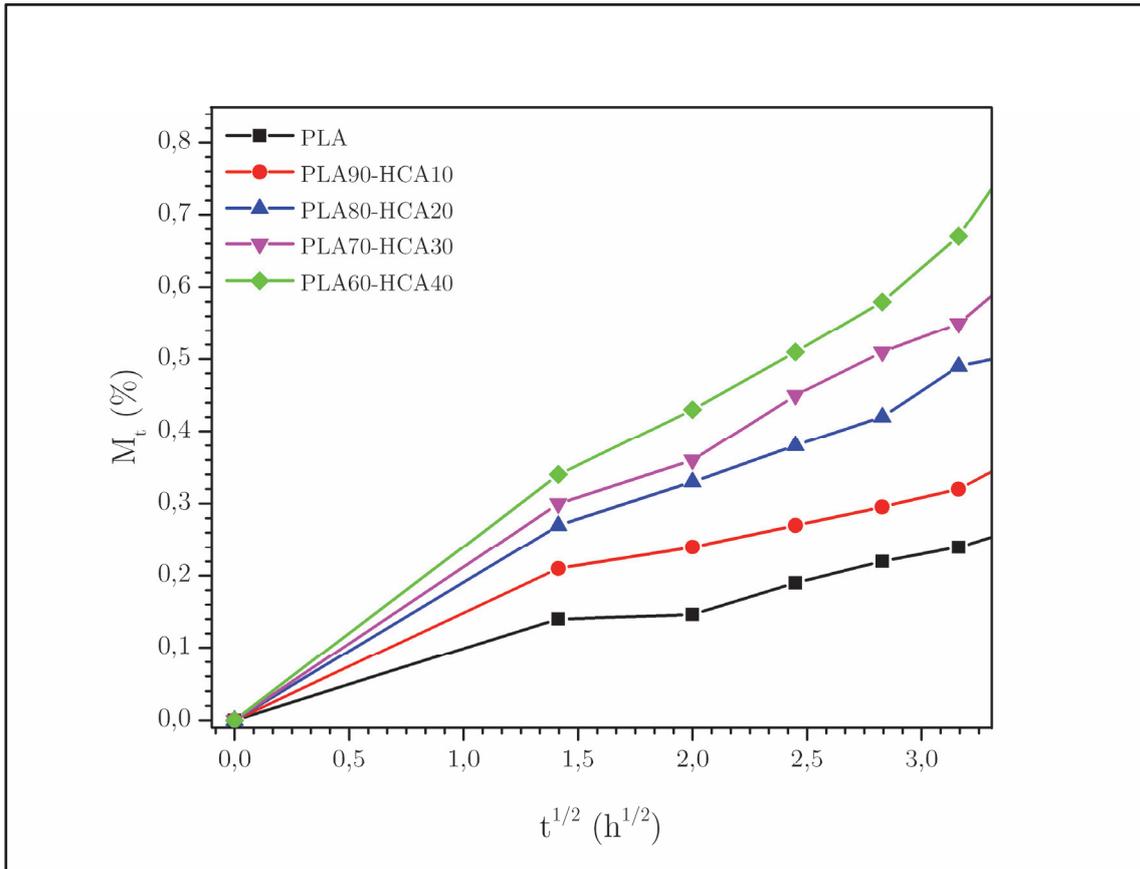


**Figura IV.53.** Imágenes FESEM de la superficie del compuesto 22,5-ELO con un contenido de 22,5% en peso de ELO tras 130 días de inmersión en agua, a) 200X y b) 1000X.

En la Figura IV.53, correspondiente a la imagen FESEM del compuesto con mayor contenido en ELO, 22,5%, se observa que la matriz plastificada no genera grietas alrededor de la partícula hinchada. Se produce una microrrotura dúctil alrededor de la partícula debida al aumento de tamaño de esta por absorción de agua. A bajos aumentos (200X) se observa claramente una morfología con alta densidad de formaciones alargadas de la matriz polimérica. Esta especie de “hilos” o filamentos ponen de manifiesto un carácter dúctil del PLA. En el detalle a mayores aumentos, se aprecia claramente cómo el aumento de volumen de la partícula lignocelulósica por absorción de agua desgarró de forma dúctil la matriz polimérica, sin formación de microgrietas tan agudas.

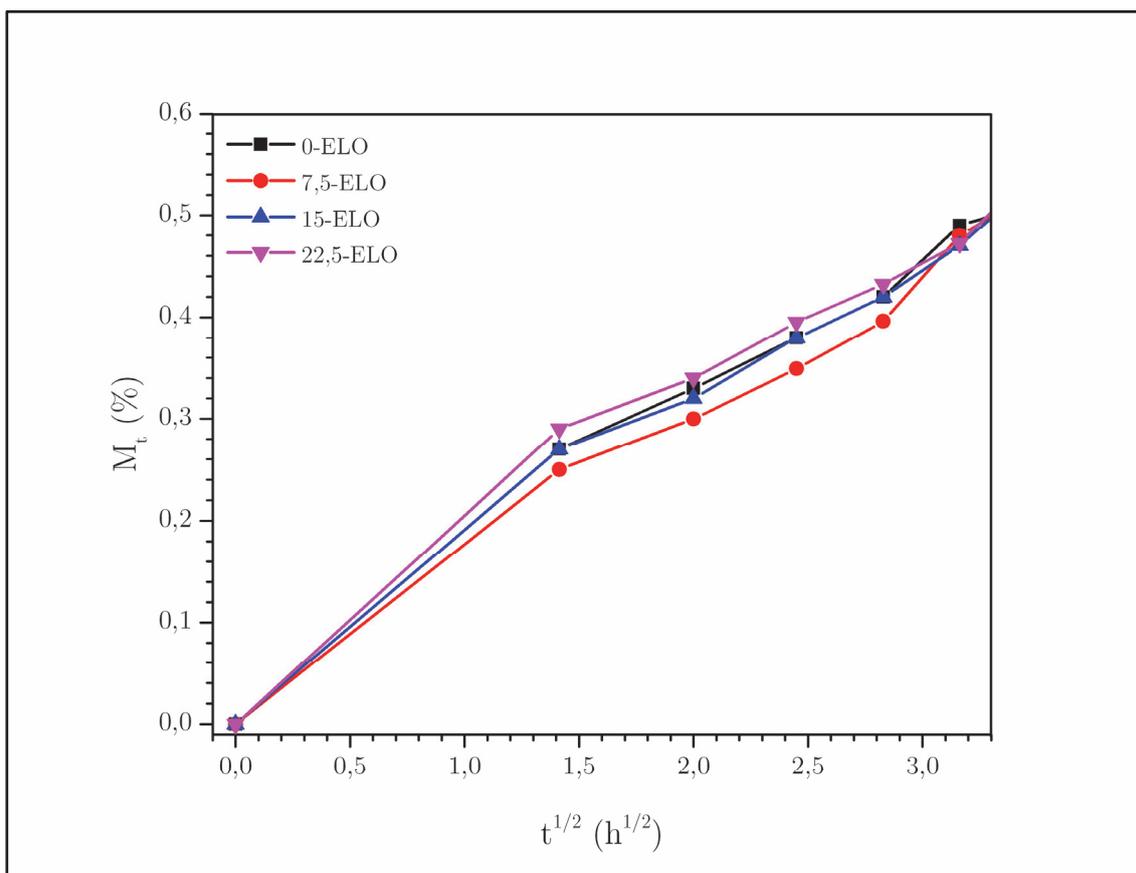
Según la normativa que rige el procedimiento experimental de este estudio, ISO 62:2008, aplicando la Ley de Fick se determina el Coeficiente de Difusión como función de la pendiente de la gráfica  $M_t = f(\sqrt{t})$ . Para este cálculo se representa el incremento de la masa de las muestras por inmersión en función de la raíz cuadrada del tiempo, para un periodo de hasta 10 horas. En la Figura IV.54 se observa esta representación para los biocompuestos del sistema PLA/HCA con distinto contenido en HCA, y en la Figura IV.55 para los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO con un 20% en peso fijo de HCA y distinto contenido en ELO. Para los dos sistemas analizados, sin ELO y con ELO, las variaciones de  $M_t$  con el tiempo presentan una gráfica linealizada para estos bajos periodos de tiempo, característica del comportamiento a difusión de las Leyes de Fick.

En el sistema PLA/HCA, Figura IV.54, el PLA virgen, sin partículas lignocelulósicas, es el material que menos cantidad de agua absorbe en este periodo de tiempo analizado, solo un 0,24%. La incorporación de partículas de HCA favorece la absorción de agua por inmersión. Las muestras con contenidos en HCA del 10 y 20% en peso presentan  $M_t$  de 0,32 y 0,49% tras 10 horas de inmersión, respectivamente. Los mayores incrementos de masa por inmersión son del 0,55 y 0,67% para los biocompuestos con un contenido de HCA del 30 y 40% en peso respectivamente.



**Figura IV.54.**  $M_t$  en función de la raíz cuadrada del tiempo de inmersión en agua a 23 °C para los biocompuestos del sistema PLA/HCA con distinto contenido en HCA.

Gráficamente, Figura IV.55, la variación de  $M_t$  con el tiempo para los biocompuestos con adiciones variables de ELO presenta un comportamiento distinto al de los biocompuestos sin ELO. Para las cantidades estudiadas de 0; 7,5; 15 y 22,5% de ELO incorporado, no se observa diferencia entre los valores de incremento de masa por absorción de agua de las muestras tras 10 horas de envejecimiento por inmersión. Todos los valores de  $M_t$  están próximos al 0,48%. La incorporación de ELO como plastificante-agente de acoplamiento de los WPCs de PLA/HCA no presenta ninguna influencia en el proceso de envejecimiento por inmersión en agua.



**Figura IV.55.**  $M_t$  en función de la raíz cuadrada del tiempo de inmersión en agua a 23 °C para los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO con distinto contenido en ELO y un 20% en peso fijo de HCA.

Respecto a la influencia de la adición de cantidades variables de HCA, hay un importante aumento de los coeficientes de difusión conforme aumenta el contenido de partículas lignocelulósicas en la formulación de los biocompuestos, Tabla IV.20. El PLA matriz presenta un coeficiente de difusión corregido de  $2,31 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (valores similares a los obtenidos en otros trabajos) [15, 116, 119, 171]. Se consideran los valores del coeficiente de difusión corregido ya que tiene en cuenta el espesor de la probeta [47]. Debido al carácter hidrofílico de las partículas lignocelulósicas de cáscara de avellana, con solo la adición del 10% en peso de HCA, el biocompuesto presenta un  $D_c$  de  $4,03 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , lo que supone un importante incremento del 74%. Al añadir un contenido del 20% en peso de HCA, el coeficiente aumenta hasta  $8,67 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , más de tres veces superior al  $D_c$  del PLA sin cargas celulósicas. La muestra con 70% PLA y 30% HCA presenta un  $D_c$  cinco veces superior al del PLA,  $12,71 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Y finalmente, siguiendo la misma tendencia,

los biocompuestos con el mayor contenido en HCA, 40% en peso, presentan valores de  $D_c$  8 veces superiores al del PLA matriz,  $19,68 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , lo que indica la facilidad de difusión de las moléculas de agua en estos WPCs [170]. Como se ha justificado con anterioridad, las moléculas de celulosa de cargas vegetales de cáscara de avellana, presentan numerosos grupos hidroxilo (-OH) que interaccionan con las moléculas de agua, lo que provoca un aumento del coeficiente de difusión o difusividad de agua en los biocompuestos PLA/HCA al aumentar el contenido en cargas lignocelulósicas [14, 42, 43, 47, 119, 170, 171].

**Tabla IV.20.** Valores de  $D$  y  $D_c$  para los biocompuestos del sistema PLA/HCA con distinto contenido de HCA.

Contenido de HCA (% en peso)	Coefficiente de difusión $D * 10^{-8} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	Coefficiente de difusión corregido $D_c * 10^{-8} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$
0	4,85	2,31
90	8,48	4,03
80	18,21	8,67
70	26,71	12,71
60	41,38	19,68

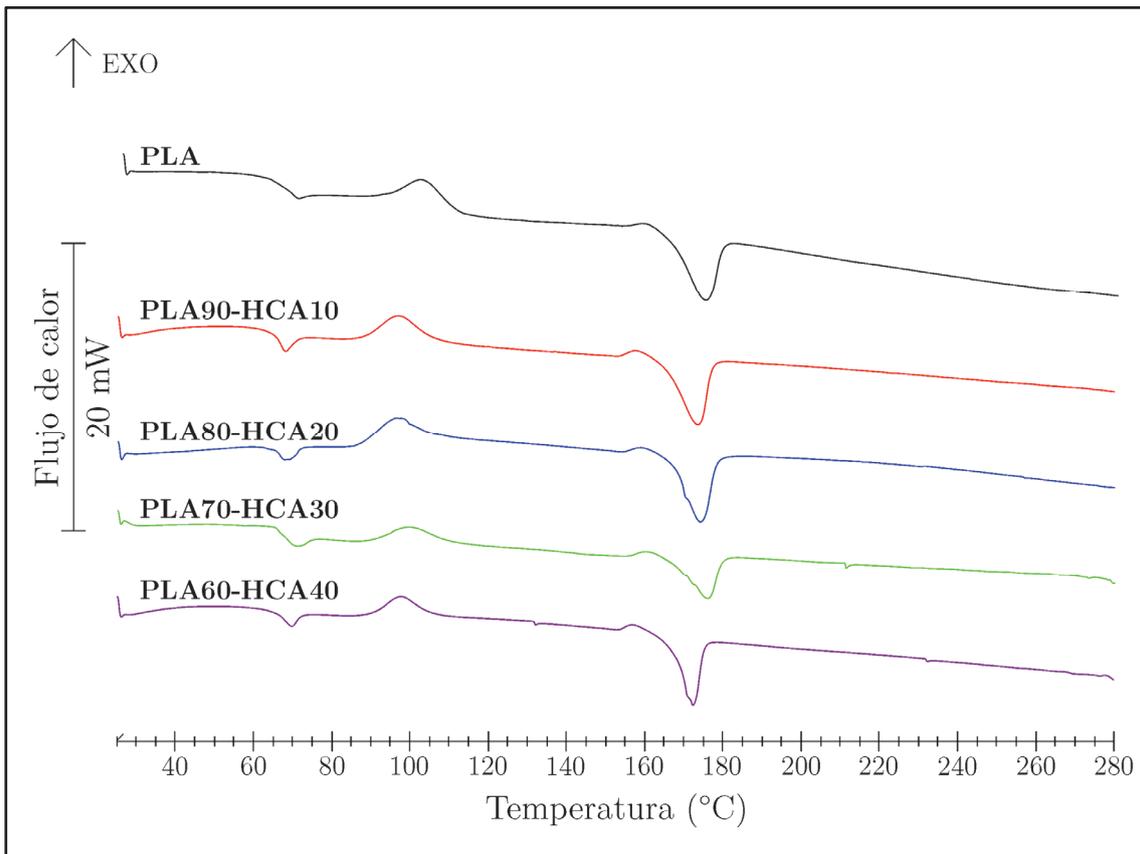
Por otro lado, los WPCs del sistema PLA/HCA/ELO con un 20% fijo de HCA y distintas cantidades de ELO, presentan valores de  $D_c$  ligeramente superiores al del biocompuesto de partida PLA80-HCA20, Tabla IV.21. El biopolímero de PLA y 20% en peso de HCA (PLA80-HCA20), como material de referencia, presenta un valor de  $D_c$  de  $8,67 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Con adiciones de ELO de 7,5% en peso tiene exactamente el mismo  $D_c$  que la muestra sin ELO, no hay cambios en la difusividad del agua. Para contenidos en ELO del 15% en peso, hay un ligero aumento del  $D_c$ ,  $8,77 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , prácticamente insignificante. Para altos contenidos en ELO, 22,5%, solo se incrementa hasta  $8,88 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . La adición de ELO, como plastificante-agente de acoplamiento, a los biocompuestos PLA/HCA/ELO con un 20% fijo de HCA, no influye en los coeficientes de difusión de los mismos, o lo que es lo mismo, en la facilidad de penetración del agua cuantificada por su difusividad en bajos periodos de tiempo.

**Tabla IV.21.** Valores de D y D<sub>c</sub> para los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO y un contenido fijo de HCA del 20% en peso.

Contenido de ELO (% en peso)	Coefficiente de difusión D * 10 <sup>-8</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de difusión corregido D <sub>c</sub> * 10 <sup>-8</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
0	18,21	8,67
7,5	18,24	8,67
15	18,45	8,77
22,5	18,68	8,88

Una vez observada la notable absorción de agua durante el estudio de envejecimiento por inmersión, por parte de los biocompuestos de PLA con cáscara de avellana, es de suponer que esta habrá provocado algún cambio en la estructura interna de los distintos materiales. Para poder analizar este posible efecto, se someten todas las muestras propuestas a un análisis DSC tras el proceso de envejecimiento hidrolítico, determinando si hay diferencias en las transiciones térmicas de los biocompuestos sometidos a estudio, como consecuencia de cambios estructurales de los mismos.

En la Figura IV.56 se observan de forma comparativa los termogramas DSC del PLA matriz sin cargas, y de los biocompuestos de PLA/HCA con distintos contenidos en partículas lignocelulósicas de HCA, tras 130 días de inmersión en agua a 23 °C. En general, la forma de los termogramas es muy similar en todos los materiales analizados tras el envejecimiento en agua, ya que presentan prácticamente las mismas transformaciones. La línea base presenta una primera variación correspondiente a la T<sub>g</sub> del material. Esta temperatura permanece invariante alrededor de 66,5 °C en todos los materiales del sistema PLA/HCA analizados, cualquiera que sea la cantidad de carga lignocelulósica añadida al biocompuesto. Además, es el mismo valor de T<sub>g</sub> que presentan los biocompuestos antes del proceso de envejecimiento por inmersión en agua (apartado 2.4. del presente capítulo) <sup>[172]</sup>. El valor de la T<sub>g</sub> no varía ni con la adición de cantidades distintas de HCA ni por el envejecimiento por inmersión en agua <sup>[119]</sup>. Esto puede ser debido a que no hay interacción de la partícula con la matriz polimérica, manteniendo el mismo comportamiento que el PLA puro <sup>[100]</sup>.



**Figura IV.56.** Termogramas DSC tras 130 días de inmersión en agua del PLA virgen y sus compuestos PLA/HCA con distinto contenido de HCA.

A mayores temperaturas, en todos los termogramas de la Figura IV.56, aparece un pico exotérmico correspondiente al proceso de cristalización fría del PLA. En este caso, en los termogramas de los biocompuestos con HCA, el pico,  $T_{cf}$ , aparece ligeramente adelantado respecto al que presenta el PLA sin carga. A mayores temperaturas, se observa en todos los termogramas un pico endotérmico correspondiente al proceso de fusión de los distintos materiales tras el proceso de envejecimiento hidrolítico. Gráficamente, el pico de fusión,  $T_m$ , aparece a la misma temperatura cualquiera que sea el contenido de HCA presente en el material, y es igual al del PLA sin carga, con valores de  $T_m$  de alrededor de 170 °C.

En la Tabla IV.22 se observan los valores de los principales parámetros de la caracterización térmica de los biocompuestos antes y después del proceso de envejecimiento por inmersión en agua, para establecer los cambios sufridos por los materiales durante la degradación hidrolítica. Según los resultados observados,

todos los compuestos de PLA con partículas lignocelulósicas, estudiados tras 130 días de inmersión en agua, cualquiera que sea su porcentaje en peso de HCA, presentan una  $T_{cf}$  menor que los mismos materiales antes del envejecimiento. El proceso de degradación hidrolítica favorece el proceso de cristalización en frío adelantándolo a menores temperaturas, tanto para el PLA sin cargas como para los distintos materiales de PLA/HCA. Concretamente la  $T_{cf}$  que presenta el PLA antes de la degradación es de 111,5 °C y disminuye prácticamente 10 °C después del proceso de envejecimiento en agua. En el caso de los materiales compuestos de PLA con HCA, el efecto es similar. Antes de la degradación la  $T_{cf}$  está alrededor de 104 °C, cualquiera que sea el contenido en HCA, y después del envejecimiento se reducen entre 5 y 8 °C.

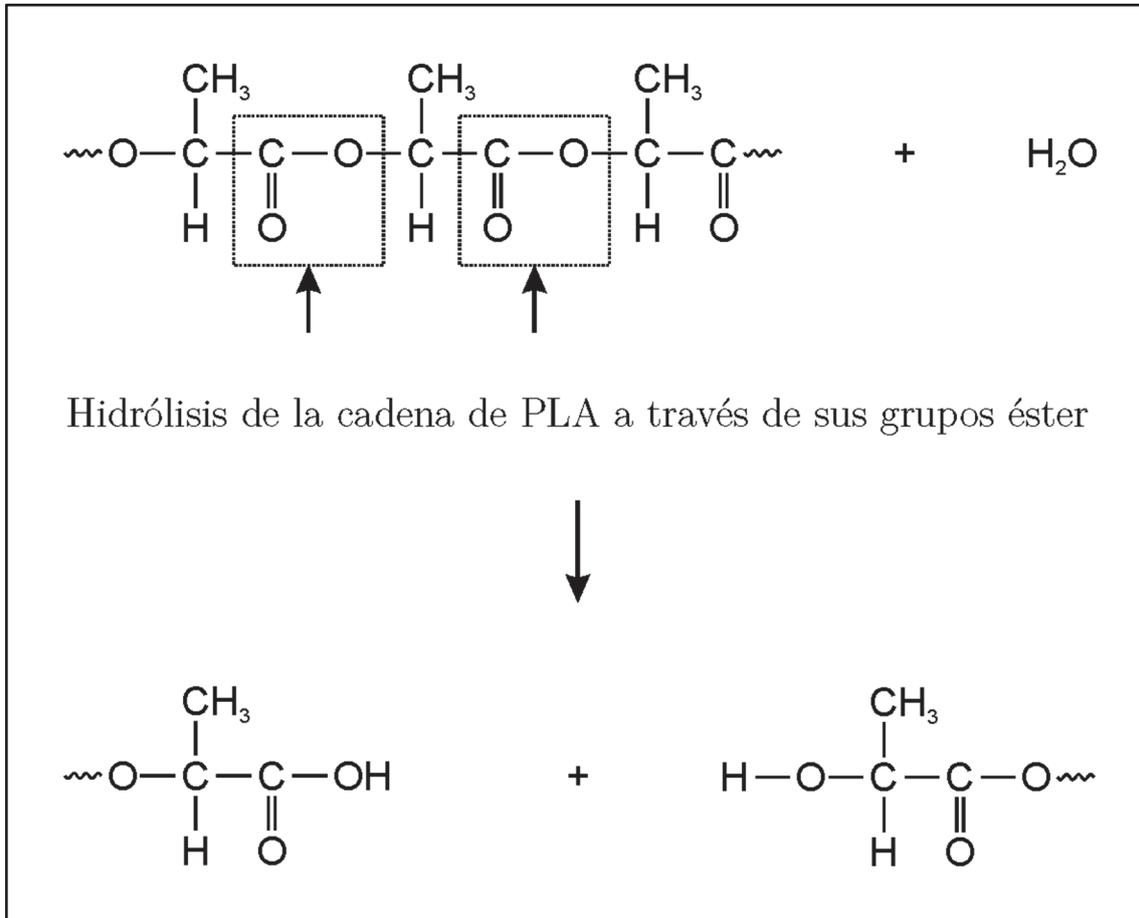
**Tabla IV.22.** Características térmicas del PLA y de sus biocompuestos PLA/HCA con distintos contenidos de HCA antes y después del proceso de envejecimiento por inmersión en agua.

HCA (% en peso)	$T_{cf}$ (°C)		$\Delta H_{cf}$ (J g <sup>-1</sup> )		$T_m$ (°C)		$ \Delta H_m  - \Delta H_{cf}$ (J g <sup>-1</sup> )		$X_c$ (%)	
	Ant.	Des.	Ant.	Des.	Ant.	Des.	Ant.	Des.	Ant.	Des.
0	111,5	101,8	23,67	17,41	170,8	173,4	10,22	20,10	11	21
10	104,2	97,0	22,24	15,04	170,8	172,9	11,95	19,80	14	23
20	104,8	96,2	20,99	16,44	169,9	173,6	11,44	17,77	15	24
30	104,4	99,4	19,09	9,53	169,5	175,3	12,09	16,07	18	25
40	103,0	97,4	18,05	9,14	169,1	171,7	10,02	15,01	18	27

Hay que tener en cuenta que, debido a la propia naturaleza química de las cadenas poliméricas de PLA, estas son susceptibles de sufrir reacciones de hidrólisis en presencia de agua. Esta reacción química de hidrólisis se produce por la rotura de los enlaces éster ( $-C-O-$ ) por las moléculas de agua. Los productos de esta hidrólisis son fragmentos de la cadena de ácido láctico, oligómeros y otros productos solubles en agua. Luo y col. establecen que esta degradación por hidrólisis se produce en las zonas amorfas del PLA, ya que las zonas cristalinas son más resistentes al proceso de hidrólisis [38, 47, 114, 116, 117].

En la Figura IV.57 se muestra este tipo de reacción química. Las moléculas de agua reaccionan con los enlaces éster de las cadenas poliméricas del PLA,

produciendo la rotura de los mismos. Como consecuencia, se producen oligómeros de PLA de menor longitud de cadena, más cortos, y por lo tanto con menor peso molecular.



**Figura IV.57.** Reacción química del proceso de hidrólisis de los grupos éster presentes en la cadena de PLA.

La hidrólisis es una de las principales características del PLA a tener en cuenta, ya que afecta no solo a la biodegradación, sino también a las propiedades mecánicas, y determina la vida útil de mismo. Algunos trabajos ponen de manifiesto que, durante la reacción química de hidrólisis, la rotura de los enlaces éster se producen tanto en el extremo de la cadena, como aleatoriamente en el interior de la misma, aunque se concluye que la cinética de rotura de los grupos terminales éster es mayor que la de los ésteres internos. Esto provoca que los grupos terminales carboxílicos después de la rotura de la cadena de PLA, actúen catalíticamente, acelerando la continuación de la reacción de hidrólisis en el PLA. Los grupos

carboxílicos son los responsables de la autocatálisis de la reacción de hidrólisis del PLA [96, 173].

La degradación de las cadenas poliméricas del PLA por el fenómeno de hidrólisis, da lugar a oligómeros que tienden a cristalizar a menores temperaturas. Al tratarse de cadenas poliméricas más cortas tienen más facilidad de formar cristalitas, por lo que la cristalización en frío se adelanta respecto a las muestras sin envejecimiento en agua [47, 117, 119, 171].

Por otro lado, en la Tabla IV.22, se observa que la  $\Delta H_{cf}$  correspondiente al PLA es menor, comparativamente, después del envejecimiento por inmersión en agua que antes del mismo. Este efecto es indicativo de que, durante la cristalización en frío, cristaliza menos cantidad de cadenas poliméricas por la degradación previa del PLA por hidrólisis. Las cadenas más cortas de los oligómeros durante el proceso de degradación hidrolítica, al tener más facilidad para formar cristalitas, van aumentando el volumen de las mismas, de forma que, tras el periodo de inmersión en agua de 130 días estudiado, el material ya está más cristalizado. Al someterlo a un programa térmico en el análisis DSC, cuando se alcanza la  $T_{cf}$ , gran parte del PLA ya está cristalizado y/o queda menos cantidad de PLA por cristalizar, por lo que los valores de  $\Delta H_{cf}$  tras el proceso de degradación hidrolítica son menores en todas las muestras.

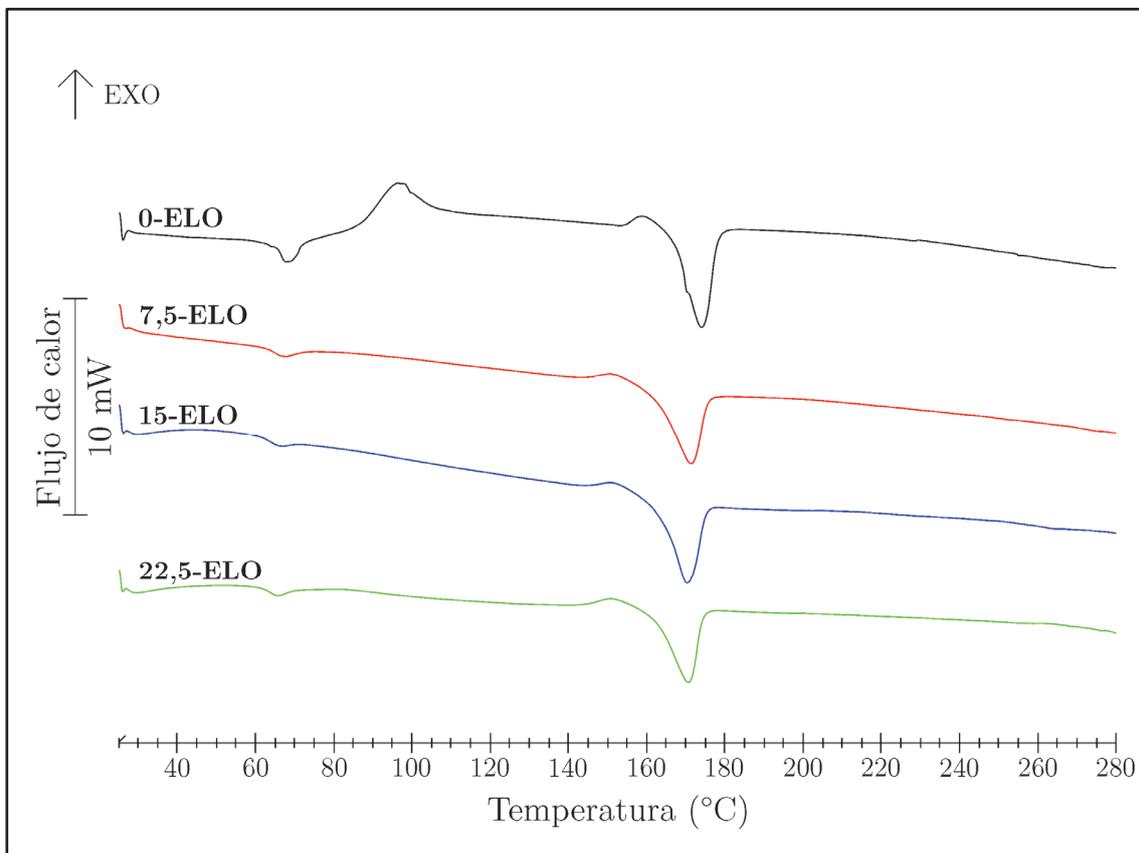
La  $T_m$  de las zonas cristalinas de los distintos materiales estudiados, es ligeramente superior en las muestras envejecidas respecto a las mismas antes de la inmersión en agua, pero la variación es insignificante [47, 116, 117, 119].

Además,  $X_c(\%)$  es mayor tras el proceso de inmersión en agua tanto para los biocompuestos como para el PLA virgen. Antes del proceso de envejecimiento en agua, el PLA presenta un grado de cristalinidad del 11%, y tras 130 días de inmersión alcanza un 26%, más del doble del valor inicial. Este efecto se debe al fenómeno de hidrólisis que sufre el PLA. Como se ha visto anteriormente, esta reacción química da lugar a cadenas poliméricas más cortas con mayor movilidad, y, por lo tanto, mayor facilidad de formar zonas cristalinas, lo que justifica el alto aumento en la cristalinidad del PLA. Algunos autores ponen de manifiesto que,

precisamente, la reacción de hidrólisis se produce más fácilmente en las zonas amorfas del PLA, favoreciendo un proceso de cristalización en segmentos de cadenas poliméricas de menor peso molecular [38, 47, 116, 171]. La adición de cantidades variables de partículas lignocelulósicas de HCA al PLA, presenta la misma tendencia. Todas las composiciones estudiadas presentan importantes incrementos de  $X_c(\%)$  tras el proceso de envejecimiento por inmersión en agua. El biocompuesto con un 10% en peso de HCA aumenta su cristalinidad desde 14% antes del envejecimiento hasta 23% después de 130 días en inmersión en agua, lo que supone un incremento del 64%. Con mayor cantidad adicionada de HCA, 20 y 30% HCA, la cristalinidad aumenta hasta 24 y 25%, lo que representa incrementos del 60 y 39%, respectivamente. Para el biocompuesto con 40% de HCA, la cristalinidad antes del envejecimiento es del 18% y aumenta hasta 27% tras el proceso de inmersión en agua. Este importante aumento de cristalinidad se debe a que la matriz de PLA de los biocompuestos sufre la reacción química de hidrólisis, y las cadenas más cortas de los oligómeros que se forman, cristalizan más fácilmente, provocando incrementos en el grado de cristalinidad de los biocompuestos de hasta el 60%, para los biocompuestos con menor cantidad de HCA. A medida que aumenta el contenido en peso de HCA, los incrementos del grado de cristalinidad son menores como consecuencia del menor contenido de PLA.

De la misma forma que el análisis anterior, se analiza el efecto de la adición de ELO sobre las transiciones térmicas tras la degradación hidrolítica de los biocompuestos. En la Figura IV.58 se observan de forma comparativa, los termogramas DSC del compuesto de partida 0-ELO (PLA80-HCA20) y de sus biocompuestos PLA/HCA/ELO con distintos contenidos de ELO (7,5; 15 y 22,5%) y un contenido fijo en peso de HCA del 20% tras 130 días de inmersión en agua a 23 °C. Los termogramas DSC de las diferentes muestras analizadas tras el envejecimiento en agua, son muy similares ya que presentan prácticamente las mismas transformaciones, aunque las cantidades de plastificante ELO sean distintas. La línea base presenta una primera variación correspondiente a la  $T_g$  del material. Esta temperatura de transición permanece invariante alrededor de los 64 °C tanto en el compuesto de partida de esta serie como en sus compuestos PLA/HCA/ELO analizados cualquiera que sea la cantidad de ELO añadida al biocompuesto. Hay que tener en cuenta, que estos valores de  $T_g$  son algo inferiores

a los de los mismos biocompuestos sin ELO, 66,5 °C, por el efecto plastificante de este aceite epoxidado (apartado 3.4. de este mismo capítulo).



**Figura IV.58.** Termogramas DSC tras 130 días de inmersión en agua del biocompuesto de partida 0-ELO y sus biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO y un contenido fijo de HCA del 20%.

A mayores temperaturas, en todos los termogramas de la Figura IV.58 con adición de ELO, no aparece el pico exotérmico correspondiente al proceso de cristalización fría típico del PLA utilizado como matriz. Este efecto se debe a que la presencia de ELO acelera el proceso de degradación por hidrólisis de las cadenas poliméricas del PLA en el periodo de envejecimiento hidrolítico analizado de 130 días. Este alto grado de degradación de las cadenas de PLA hace que los oligómeros, con pesos moleculares menores que el polímero antes del envejecimiento, tengan mayor facilidad de movimiento por el efecto plastificante del ELO. Lo que provoca un proceso de cristalización del PLA durante el periodo de 130 días de envejecimiento. De forma que alcanza su grado máximo de cristalización durante

este proceso de degradación hidrolítica, y cuando se somete al análisis térmico DSC carece de posibilidad de formar más cristalitas, por lo que no presenta cristalización en frío [96, 116, 117, 119, 171].

A mayores temperaturas, en todos los termogramas, se distingue un pico endotérmico correspondiente al proceso de fusión de los distintos materiales tras el proceso de envejecimiento hidrolítico. Gráficamente,  $T_m$  aparece a la misma temperatura, 170 °C, cualquiera que sea el contenido de ELO añadido al WPC, y es algo inferior a la del compuesto de partida sin ELO, con un valor de  $T_m$  de alrededor de 173 °C. La  $T_m$  de las zonas cristalinas, de los distintos materiales estudiados es ligeramente superior en las muestras envejecidas respecto a las mismas antes de la inmersión en agua, pero la variación es insignificante [47, 116, 119].

**Tabla IV.23.** Características térmicas del compuesto 0-ELO (PLA80-HCA20) y sus biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO y un contenido fijo de HCA del 20% antes y después del proceso de envejecimiento por inmersión en agua.

ELO (% en peso)	$T_{cf}$ (°C)		$\Delta H_{cf}$ (J g <sup>-1</sup> )		$T_m$ (°C)		$ \Delta H_m  - \Delta H_{cf}$ (J g <sup>-1</sup> )		$X_c$ (%)	
	Ant.	Des.	Ant.	Des.	Ant.	Des.	Ant.	Des.	Ant.	Des.
0	104,8	96,2	20,99	16,44	169,9	173,6	11,44	17,77	15	24
7,5	105,3	-	22,84	-	168,8	170,8	13,01	27,37	19	40
15	103,1	-	18,50	-	167,5	169,7	11,26	26,26	18	43
22,5	102,4	-	16,97	-	167,5	170,4	8,45	25,09	16	47

En la Tabla IV.23 se observan los valores de los principales parámetros de la caracterización térmica de los biocompuestos PLA/HCA/ELO antes y después del proceso de envejecimiento por inmersión en agua, para determinar si hay cambios internos en los materiales durante la degradación hidrolítica.

La incorporación de compatibilizante/plastificante ELO también presenta, para todas las composiciones estudiadas, importantes incrementos de  $X_c$ (%) tras el proceso de envejecimiento por inmersión en agua. El proceso de hidrólisis del PLA se ve favorecido por la alta movilidad de las cadenas poliméricas debido al efecto plastificante del ELO. El biocompuesto de partida 0-ELO (PLA80-HCA20) sin

adiciones de ELO, presenta incrementos en el grado de cristalinidad tras el envejecimiento del 60%. Con una adición del 7,5% en peso de ELO el valor de la cristalinidad es el doble que antes de la degradación al pasar del 19 al 40% tras la inmersión en agua. Lo mismo ocurre con contenidos en aceite epoxidado del 15% en peso, la cristalinidad del biocompuesto tras el envejecimiento es del 43%, y antes del periodo de inmersión en agua era del 18%. Para alto contenido en ELO, 22,5%, el valor de la cristalinidad se triplica respecto a la del mismo material antes del envejecimiento, alcanzando valores del 47%. La presencia de plastificante mejora la movilidad de las cadenas, permitiendo su reordenamiento, que favorece el crecimiento de cristalitas, aumentando las zonas cristalinas del PLA del biocompuesto.

Una vez analizados los resultados obtenidos en el análisis DSC de las muestras tras 130 días de inmersión en agua, el mayor efecto producido por la degradación hidrolítica se ha cuantificado con importantes aumentos en el grado de cristalinidad de los distintos materiales biocompuestos estudiados y del PLA matriz. Este marcado aumento de la cristalinidad influye directamente sobre el grado de transparencia que presenta el PLA utilizado como matriz, y por lo tanto altera el aspecto estético superficial de los distintos materiales, tras el proceso de inmersión en agua. En la Figura IV.59 se muestra, de forma comparativa, el aspecto macroscópico de las muestras de PLA con distinto contenido en HCA tras el periodo de inmersión en agua analizado, comparándola con una muestra patrón sin envejecimiento hidrolítico. El cambio de coloración sufrido por el material es evidente. La muestra sin envejecimiento, a), se caracteriza por presentar una coloración marrón oscura muy similar a la de todos los compuestos con HCA antes del envejecimiento (Tabla IV.24). Las diferentes muestras, tras el proceso de inmersión, cualquiera que sea su contenido en cáscara de avellana, presentan un importante emblanquecimiento por su tonalidad marrón mucho más clara. La matriz de PLA antes del envejecimiento presenta bajos valores de cristalinidad, 15% para el biocompuesto PLA80-HCA20, por lo que se caracteriza por su buen grado de transparencia. En la muestra no degradada prevalece la coloración aportada por el residuo vegetal. Tras el proceso de inmersión en agua, la rotura de cadenas poliméricas del PLA por hidrólisis ocurre preferentemente en las zonas amorfas, aumentando el grado de cristalinidad, lo que provoca un importante

cambio en la transparencia del PLA que ocasiona un emblanquecimiento del biocompuesto [48, 96, 116, 117]. Comparativamente, se observa que en las muestras degradadas el emblanquecimiento es más pronunciado cuanto mayor es el contenido de HCA, que son, precisamente, las que más absorción de agua presentan.



**Figura IV.59.** Aspecto macroscópico de las muestras de biocompuestos de PLA/HCA antes a) y después del proceso de envejecimiento por inmersión en agua, b) 10; c) 20; d) 30 y e) 40% en peso de HCA.

De la misma forma, los biocompuestos con adiciones de ELO, también presentan la misma variación de aspecto superficial, como se observa en la Figura IV.60. Las muestras PLA/HCA/ELO tras el proceso de inmersión, cualquiera que sea su contenido en ELO, presentan un importante emblanquecimiento por su tonalidad marrón mucho más clara respecto a la muestra de referencia, y que aumenta a mayores contenidos en ELO. Aunque macroscópicamente se observa un importante cambio de coloración debido a la degradación que sufren los biocompuestos analizados, por el efecto de absorción de agua por inmersión, se puede cuantificar este efecto mediante la variación de las coordenadas colorimétricas escala CIE  $L^*a^*b^*$ . En la Tabla IV.24 se observan los valores de las distintas coordenadas colorimétricas antes y después del proceso de envejecimiento

de los biocompuestos PLA/HCA con distinto contenido de partículas lignocelulósicas.



**Figura IV.60.** Aspecto macroscópico de las muestras de biocompuestos PLA/HCA/ELO antes, a) y después del proceso de envejecimiento por inmersión en agua, b) 7,5; c) 15 y d) 22,5% en peso de ELO.

El estudio colorimétrico permite obtener información más cuantitativa sobre el efecto de la degradación por inmersión en agua. Siguiendo la evolución de varias coordenadas de color:  $a^*$ ,  $b^*$  ( $a^* > 0$  tiende al rojo y  $a^* < 0$  tiende a verde;  $b^* > 0$  tiende a amarillo y  $b^* < 0$  tiende al azul) y de la luminancia  $L^*$  o claridad ( $L^* = 0$  corresponde al negro y  $L^* = 100$  es blanco). Un emblanquecimiento en la coloración del material corresponde a bajos valores de las coordenadas  $a^*$   $b^*$  y altos para la coordenada  $L^*$  (las coordenadas de color blanco puro  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  son 100, 0 y 0, respectivamente).

Los WPCs de la serie PLA/HCA con distintos contenidos de HCA presentan un importante emblanquecimiento tras el envejecimiento en agua, respecto a la muestra, antes del proceso de inmersión. El valor de  $L^*$  aumenta un 53% para el biocompuesto con 10% en peso de HCA tras 130 días de inmersión en agua, debido a la pérdida de transparencia por degradación del PLA matriz. Para contenidos de 20 y 30% de HCA, las medidas de  $L^*$  continúan aumentando con incrementos del

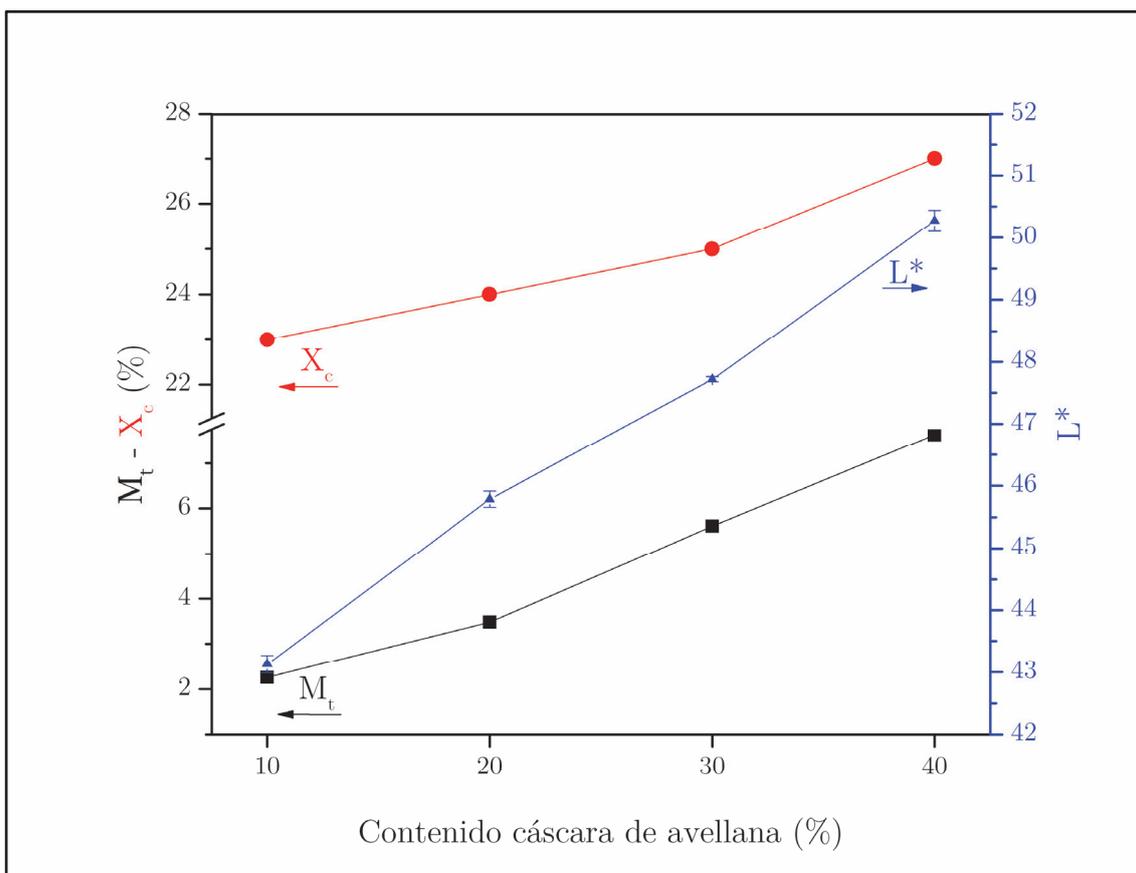
63 y 70% respectivamente. Al aumentar el contenido adicionado de HCA, el efecto es más pronunciado, ya que el material biocompuesto absorbe mucha más cantidad de agua, alcanzando valores de  $L^*$  de 50,27, prácticamente el 80% de incremento respecto del valor de la muestra antes del proceso de degradación.

**Tabla IV.24.** Coordenadas colorimétricas, escala CIE  $L^*a^*b^*$ , de los biocompuestos PLA/HCA antes y después de la inmersión en agua.

HCA (%)	CIE $L^*a^*b^*$					
	$L^*$		$a^*$		$b^*$	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
10	28,27 ±0,20	43,13 ±0,14	7,22 ±0,16	10,33 ±0,03	6,14 ±0,25	14,39 ±0,15
20	28,54 ±0,15	45,79 ±0,13	6,67 ±0,14	10,16 ±0,12	5,90 ±0,16	14,34 ±0,15
30	26,46 ±0,06	47,72 ±0,04	6,48 ±0,32	10,55 ±0,03	5,68 ±0,33	15,25 ±0,08
40	28,99 ±0,19	50,27 ±0,17	6,18 ±0,14	9,82 ±0,09	5,26±0,04	14,12 ±0,15

En la Figura IV.61 se representa la variación de  $L^*$ , en función del contenido en HCA, relacionándolo con las variaciones de  $M_t$  y  $X_c(\%)$  de las mismas muestras envejecidas. Esta gráfica comparativa permite concluir cómo hay una relación directa entre  $M_t$ ,  $X_c(\%)$  de las muestras y el grado de emblanquecimiento que adquieren tras el proceso de inmersión en agua.

Como se ha puesto de manifiesto con la variación de  $L^*$  analizada anteriormente, cuanto mayor es el contenido en cargas lignocelulósicas, mayor emblanquecimiento adquieren los biocompuestos tras su periodo de inmersión en agua. Esto se debe a que, como se observa en la Figura IV.61, son las muestras que presentan mayor grado de cristalinidad. El aumento de las zonas cristalinas en el PLA matriz, hace que este pierda transparencia y se torne más opaco/blanquecino. A su vez, este aumento en el grado de cristalinidad tras el proceso de degradación hidrolítica se origina por la cantidad de agua absorbida por las distintas muestras, que favorece la reacción de hidrólisis en el PLA, y que aumenta con el contenido en HCA en los biocompuestos analizados de PLA/HCA. Los altos contenidos en cargas lignocelulósicas de cáscara de avellana presentes en las formulaciones de los WPCs de PLA sometidos a estudio, favorecen el proceso de degradación hidrolítica de los mismos.



**Figura IV.61.** Variación de  $L^*$ ,  $M_t$  y  $X_c$ (%) en función del contenido de HCA de los biocompuestos PLA/HCA tras 130 días de inmersión en agua.

En la Tabla IV.25 se muestran los valores de las coordenadas colorimétricas antes y después del proceso de inmersión en agua para los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distintas cantidades de ELO con la misma escala que para el sistema PLA/HCA anterior.

En las muestras de los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO con distintas cantidades de ELO, la degradación de las muestras presenta el mismo efecto. La cuantificación colorimétrica del parámetro  $L^*$ , pone de manifiesto un importante emblanquecimiento de las muestras debida a la degradación sufrida por el PLA por la absorción de agua, más acentuado que en los biocompuestos sin ELO. Con una adición del 7,5% de ELO la muestra presenta un aumento de  $L^*$  desde 28,09 para la muestra no degradada hasta 50,54 tras 130 de inmersión. Los valores de  $L^*$  continúan aumentado hasta 53,11 y 61,01, al aumentar la cantidad de ELO adicionada, 15 y 22,5% respectivamente. Para altos contenidos de ELO, 22,5% en

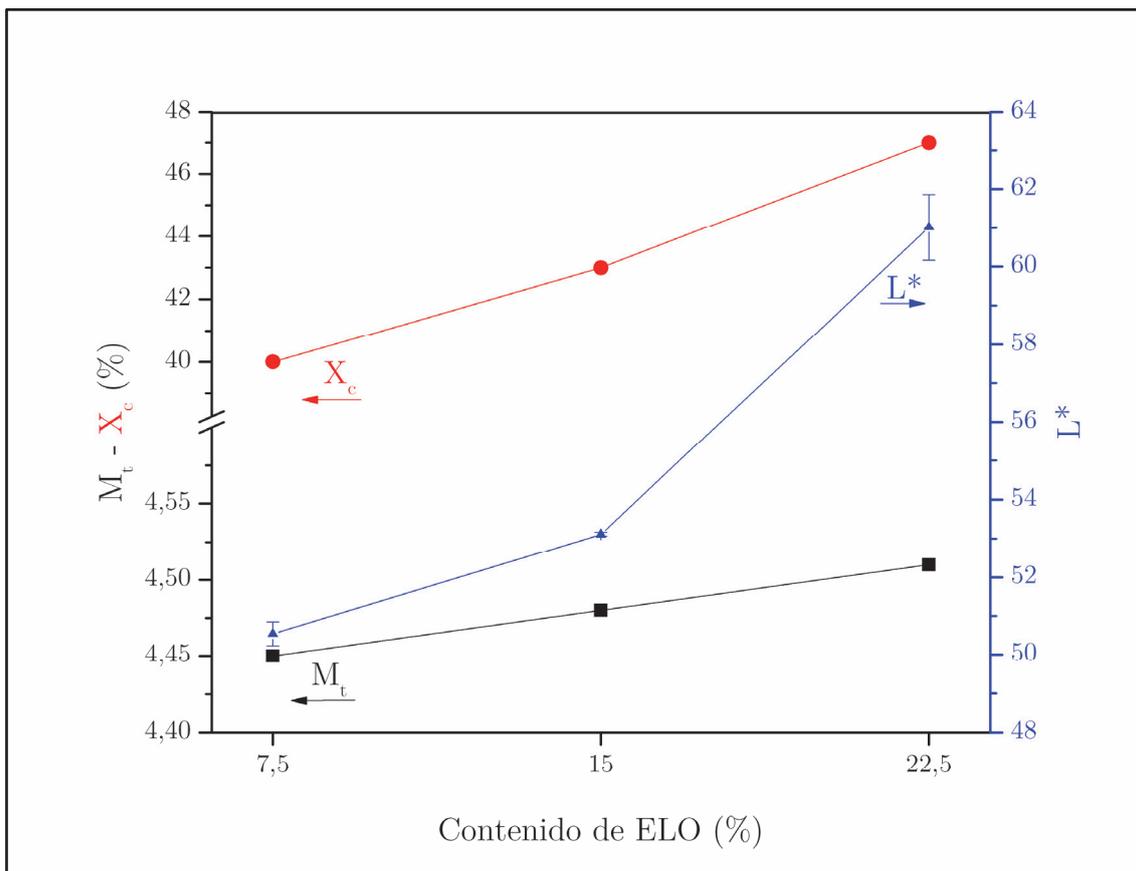
peso, el grado de “emblanquecimiento” del material es superior al doble que la muestra de referencia. Además, teniendo en cuenta que este estudio de la influencia del contenido en ELO se realiza con la misma cantidad fija de HCA del 20% en peso, el emblanquecimiento de la muestra de partida 0-ELO (PLA80-HCA20) tras el proceso de inmersión en agua es menor, pues el valor de  $L^*$  es de 45,79.

**Tabla IV.25.** Coordenadas colorimétricas, escala CIE  $L^*a^*b^*$ , de los biocompuestos PLA/HCA/ELO antes y después de la inmersión en agua.

ELO (%)	CIE $L^*a^*b^*$					
	$L^*$		$a^*$		$b^*$	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
0	28,54 ±0,15	45,79 ±0,13	6,67 ±0,14	10,16 ±0,12	5,90 ±0,16	14,34 ±0,15
7,5	24,56 ±0,02	50,54 ±0,31	3,60 ±0,06	8,48 ±0,14	2,87 ±0,11	12,60 ±0,11
15	24,99 ±0,05	53,11 ±0,05	3,71 ±0,19	8,42 ±0,05	2,84 ±0,13	12,67 ±0,02
22,5	25,40 ±0,21	61,01 ±0,85	4,04 ±0,16	7,44 ±0,47	3,27 ±0,09	12,21 ±0,72

En la Figura IV.62 se representa la relación directa entre  $M_t$ ,  $X_c(\%)$  y el grado de emblanquecimiento que adquieren los biocompuestos PLA/HCA/ELO tras el proceso de inmersión en agua. Esta representación gráfica vuelve a poner de manifiesto la relación directa entre estos tres parámetros analizados.

La variación de  $L^*$  analizada anteriormente (Tabla IV.25) establece que cuanto mayor es el contenido en ELO mayor emblanquecimiento adquieren los biocompuestos tras su periodo de inmersión en agua. Tal como se ha analizado previamente, esto se debe a que, como se observa en la Figura IV.62, son las muestras que presentan mayor grado de cristalinidad, con contenidos del 22,5% en peso de ELO. El aumento de  $X_c(\%)$  tal y como ya se ha comentado, se debe a la reacción de hidrólisis de la matriz de PLA favorecida por la cantidad de agua absorbida. El proceso de hidrólisis del PLA es superior cuanto mayor es el contenido de ELO en los compuestos PLA/HCA/ELO. Por tanto, la adición de ELO como plastificante/agente de acoplamiento natural al sistema de “*Green Composites*” analizado, acentúa los efectos del proceso de degradación hidrolítica de los mismos.

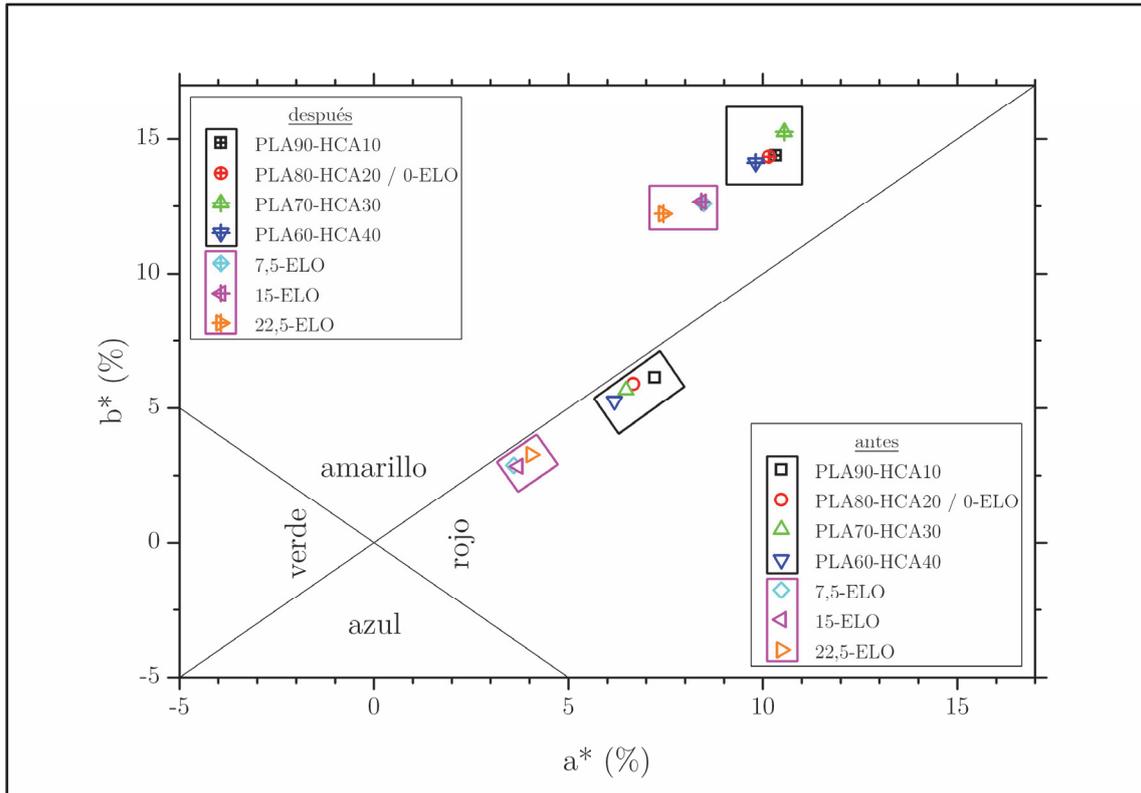


**Figura IV.62.** Variación de  $L^*$ ,  $M_t$  y  $X_c(\%)$  en función del contenido de ELO de los biocompuestos PLA/HCA/ELO tras 130 días de inmersión en agua.

El estudio colorimétrico de las muestras envejecidas aporta también las variaciones de las coordenadas colorimétricas  $a^*$  y  $b^*$ , como se observa en la Tabla IV.24 y Tabla IV.25, tanto antes como después del proceso de envejecimiento. La variación de estos parámetros se representa gráficamente de forma conjunta en la Figura IV.63.

Todas las muestras degradadas en agua se sitúan en el cuarto cuadrante colorimétrico, mientras que la muestra de referencia antes del proceso de degradación está en el tercer cuadrante, teniendo en cuenta la variación de colores que ello significa. Las muestras sin degradar, con una tonalidad marrón oscuro, tiene los menores valores de la coordenada  $b^*$ , con mayor tendencia al azul, y los valores de  $a^*$  también los más bajos, con tendencia al verde. Ambos colores oscuros que le aportan la tonalidad final. Las muestras degradadas por inmersión en agua tras 130 días presentan tonalidades más amarillas con valores de la coordenada  $b^*$

mucho más altas que la muestra de referencia, y la coordenada  $a^*$  también con valores más elevados que marcan la tendencia hacia el rojo. La coloración de las muestras degradadas es algo más “anaranjada” debido a estas coordenadas. Comparativamente, las muestras con ELO son algo más claras en cuanto a tonalidad, pero en el mismo rango que las muestras sin ELO.



**Figura IV.63.** Variaciones de las coordenadas colorimétricas  $a^*$  y  $b^*$  tanto para el sistema PLA/HCA con distinto contenido de HCA como para el sistema PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO antes y después del proceso de degradación por inmersión en agua.

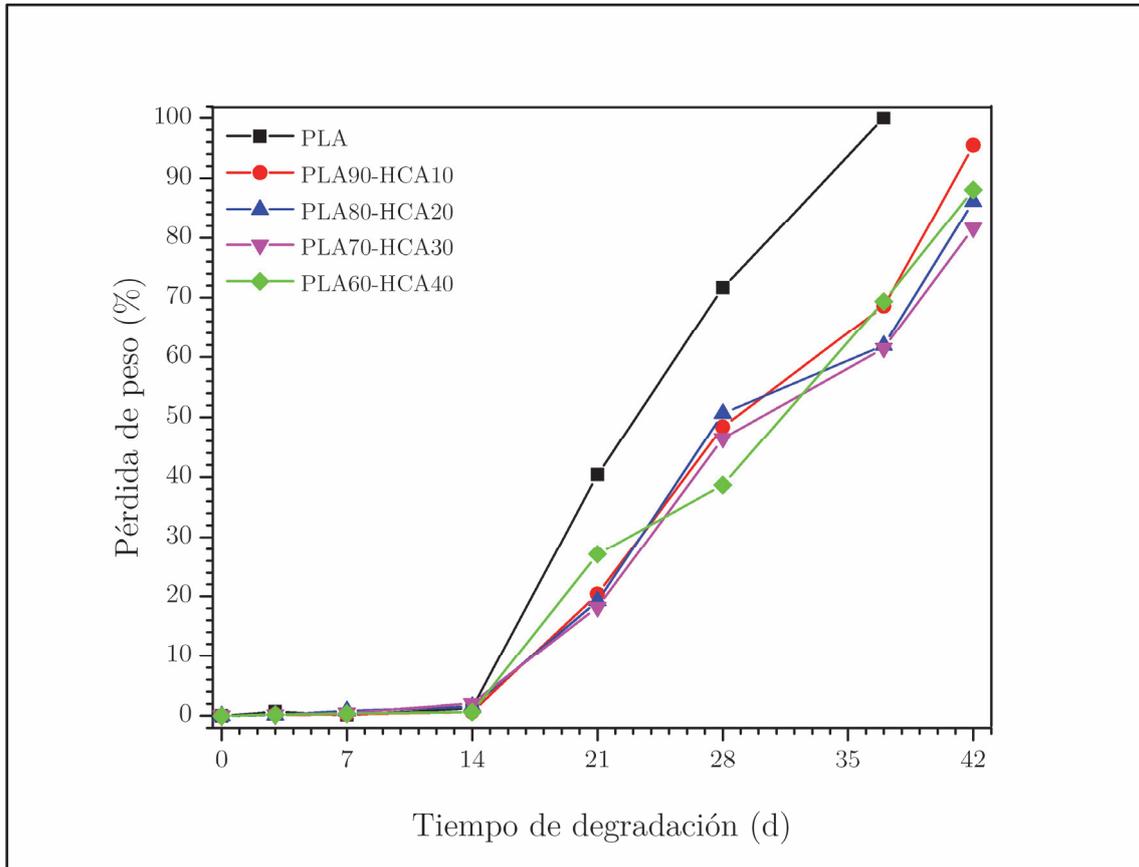
## 4.2. Proceso de desintegración en condiciones de compost de los biocompuestos PLA/HCA y PLA/HCA/ELO.

El análisis del proceso de desintegración en condiciones de compost de los biocompuestos de bajo impacto medioambiental del sistema binario PLA/HCA y del sistema PLA/HCA/ELO, se ha realizado por enterramiento. La pérdida de peso durante el proceso de biodegradación en condiciones de compost de los biocompuestos de PLA/HCA con cantidades variables de cargas lignocelulósicas, se observa en la Figura IV.64. Gráficamente, para todos los materiales analizados, se observa un primer tramo de la gráfica donde no presenta pérdidas de peso, hasta que alcanza un tiempo de ensayo a partir del cual las distintas probetas empiezan a registrar una cierta pérdida de peso. Este primer periodo sin pérdida de peso, y, por lo tanto, sin degradación o envejecimiento por enterramiento, se denomina periodo de incubación y corresponde exactamente a 14 días, en todas las muestras analizadas independientemente de su contenido en HCA.

A partir de este tiempo, los materiales compuestos, cualquiera que sea su contenido en HCA, empiezan a presentar una pérdida de peso rápida con una pendiente alta en la gráfica de pérdida de peso respecto al tiempo de ensayo. El PLA sin partículas celulósicas de cáscara de avellana es el material que presenta la más rápida degradación <sup>[94, 123]</sup>. Tras solo 21 días de enterramiento en condiciones de compost, ya ha perdido un 41% de su peso inicial, y que alcanza el 71% de pérdida de peso después de 28 días. Transcurrido este tiempo el PLA no presenta consistencia física, está desintegrado. Como se ha visto en el apartado anterior (apartado 4.1. del presente capítulo) el proceso de degradación del PLA se debe principalmente a su tendencia a sufrir la reacción química de hidrólisis, por lo que depende de la temperatura y de la humedad del medio. Este ensayo se ha realizado a  $58 \pm 2$  °C manteniendo la humedad del 55%, lo que favorece este proceso, y por lo tanto una rápida degradación.

Al añadirle partículas de naturaleza lignocelulósica al PLA, el proceso de biodegradación en condiciones de compost se retrasa. Gráficamente se observa cómo

tras 21 días de periodo de enterramiento, las muestras con distinto contenido de HCA presentan pérdidas de peso de alrededor del 21%, prácticamente la mitad de la pérdida de peso que sufre el PLA sin cáscara de avellana.



**Figura IV.64.** Pérdida de peso (%) del PLA virgen y sus biocompuestos PLA/HCA con distinto contenido de HCA en función del tiempo de degradación en condiciones de compost.

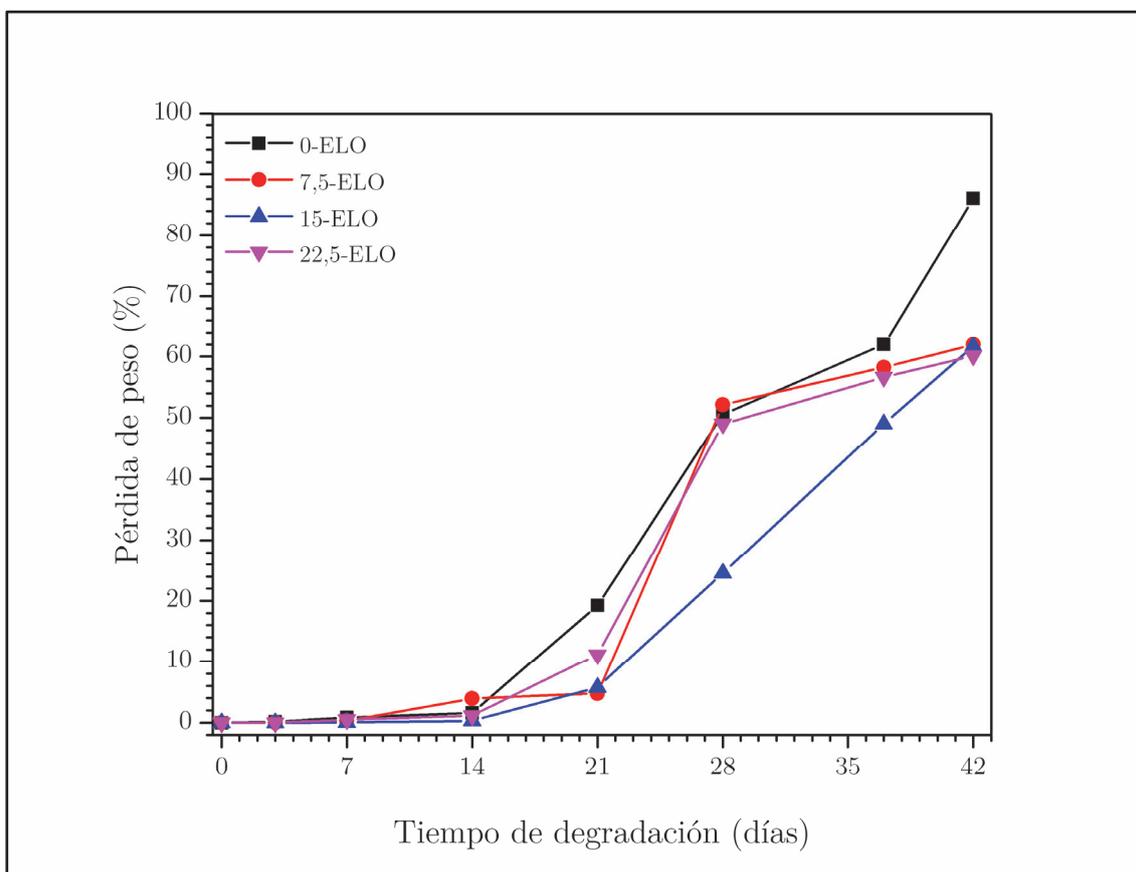
Tras 35 días de enterramiento, tiempo máximo de ensayo para el PLA porque ya estaba totalmente desintegrado, las pérdidas de peso en todos los biomateriales PLA/HCA analizados son inferiores al 50%, lo que representa un 29% menos de pérdida de peso por degradación que para el PLA virgen. Este retraso es debido a que la matriz de PLA de los biocompuestos con contenidos variables de HCA antes del proceso de degradación en condiciones de compost, presentan mayor índice de cristalinidad (Tabla IV.22). El proceso de degradación del PLA es más rápido y más fácil en las zonas amorfas que en las cristalinas, cuanto mayor grado de cristalinidad más resistencia a la biodegradación presenta el biocompuesto [38, 47, 108, 114, 116, 117].

El periodo máximo de ensayo por enterramiento es de 42 días, ya que, transcurrido este tiempo, las muestras presentan tan alto grado de deterioro que pierden su consistencia física. Tras este periodo de enterramiento, las muestras de los biocompuestos con cargas naturales lignocelulósicas alcanzan pérdidas de peso alrededor del 90%. Esta evolución del proceso de degradación del sistema PLA/HCA cuantificada por la pérdida de peso de las muestras respecto a su peso inicial, no presenta diferencias significativas respecto a las cantidades variables de HCA añadidas (10, 20, 30 y 40% en peso). Lo que sí pone de manifiesto es la buena degradabilidad de los biocompuestos estudiados, ya que con solo 42 días de enterramiento están prácticamente degradados, desintegrados en partículas pequeñas sin ninguna consistencia física. El grado de biodegradación en condiciones de compost es muy bueno, ya que, como explica la norma *UNE-EN 13432* “*Para el material objeto de ensayo el porcentaje de biodegradación ha de ser al menos de un 90% en total o de un 90% de la degradación máxima de una sustancia de referencia adecuada después de que se estabilicen ambos*”.

El mismo planteamiento anterior, se utiliza en el estudio de la degradación en condiciones de compost de los biocompuestos de PLA/HCA/ELO con adiciones de plastificante-agente de acoplamiento natural de ELO. Puesto que la adición de ELO provoca cambios en la estructura interna de los materiales compuestos, los comportamientos de este tipo de biomateriales sometidos al proceso de degradación son distintos. En la Figura IV.65 se observa el efecto de distintas cantidades de ELO (7,5; 15 y 22,5% en peso) en el sistema PLA/HCA/ELO sobre la degradación por enterramiento.

La gráfica de la Figura IV.65, vuelve a poner de manifiesto un primer tramo donde apenas hay pérdida de peso y que alcanza hasta los 14 días de enterramiento. En esta primera etapa, los biomateriales apenas sufren deterioro. La pérdida de peso empieza a ser cuantificable a partir de este periodo de incubación de 14 días, en todas las muestras analizadas cualquiera que sea su contenido en ELO. Tras 21 días de enterramiento, el biocompuesto de partida 0-ELO (PLA80-HCA20) sin ELO es el que mayor pérdida de peso presenta, 19%. Las muestras con cantidades de ELO de 7,5% en peso presentan una pérdida de peso del 4,7%, cuatro veces inferior al del mismo biocompuesto sin ELO. Para contenidos del 15% de ELO, la pérdida

de peso en el mismo periodo de enterramiento es muy inferior al del biocompuesto de partida, siendo del 5,7%. La misma tendencia presenta el material con 22,5% de ELO, con una pérdida de peso por enterramiento del 11,13%.



**Figura IV.65.** Pérdida de peso (%) de los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO en función del tiempo de degradación en condiciones de compost.

Después del tiempo de estudio, 42 días de enterramiento en condiciones de compost, la máxima pérdida de peso es 88% para la muestra sin ELO, mientras que las muestras con adiciones de ELO se mantienen alrededor del 61% en pérdida de peso, independientemente de la cantidad de ELO adicionada al biomaterial. La adición de ELO, como plastificante/agente de acoplamiento natural, en los biocompuesto de PLA y HCA, provoca que el proceso de biodegradación en condiciones de compost sea más lento. Además, la cantidad adicionada de ELO (7,5; 15 y 22,5% en peso) no presenta influencia sobre el proceso de biodegradación de los compuestos de PLA/HCA/ELO. Continúa existiendo una buena degradabilidad de los biocompuestos con ELO estudiados, aunque sea más lenta

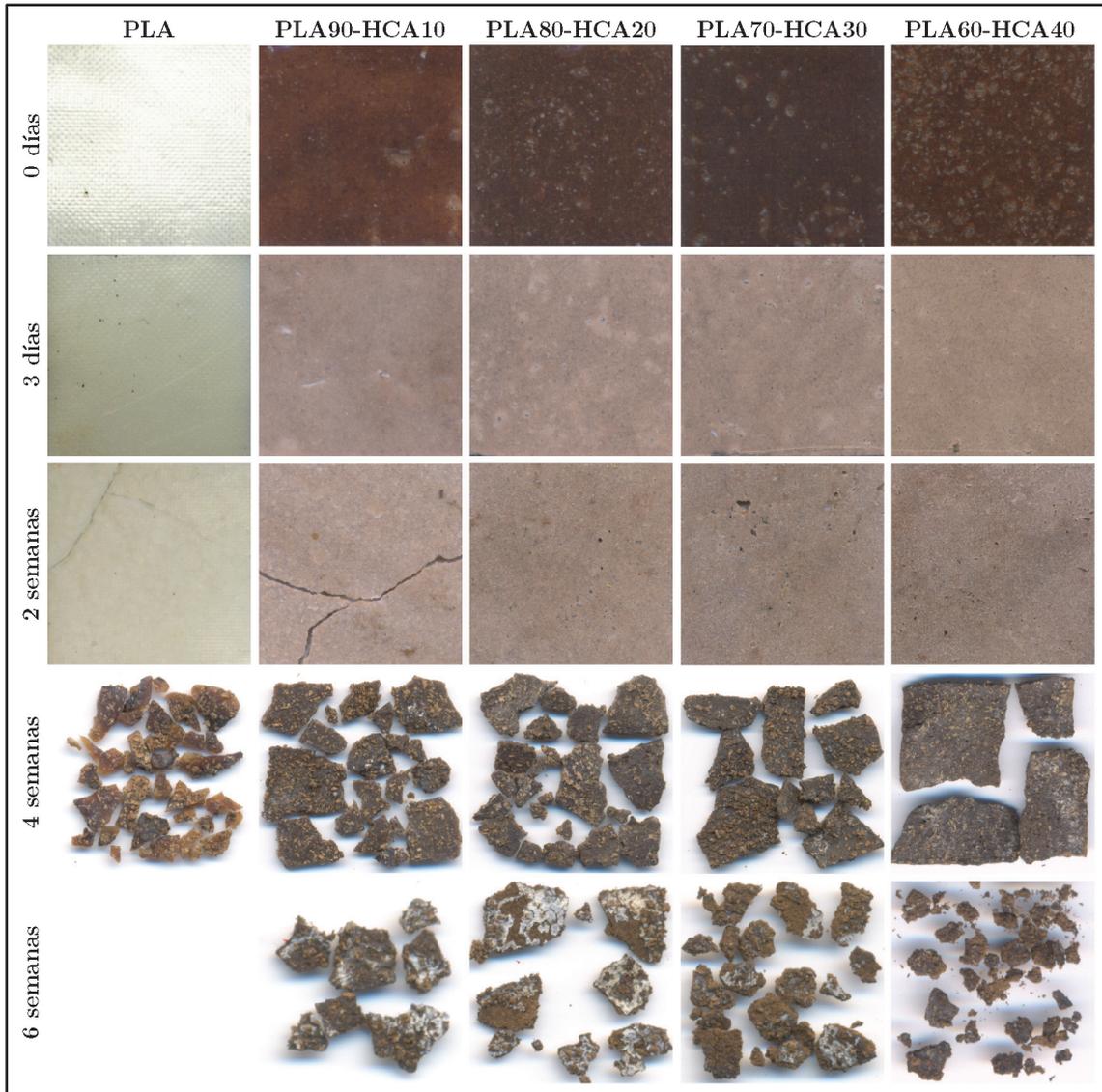
comparada con los biocompuestos sin ELO. Transcurridos solo 42 días de enterramiento las muestras están prácticamente degradadas al igual que ocurría con los compuestos PLA/HCA.

Además de la cuantificación de la pérdida de peso de los biocompuestos tras el periodo de degradación en condiciones de compost, como resultado de este proceso de envejecimiento, se puede analizar también el cambio físico sufrido por las muestras analizadas.

En la Figura IV.66 se observa el aspecto macroscópico de diversas etapas de degradación, de los biocompuestos PLA/HCA para distintas cantidades de partículas lignocelulósicas en función del tiempo de enterramiento. Macroscópicamente, ya se observan cambios de aspecto en las muestras con tan solo 3 días de ensayo. La muestra de PLA sin cargas de cáscara de avellana pierde su brillo superficial y se vuelve algo más opaca. A partir de 2 semanas ya se aprecia un cambio superficial, más pronunciado con mayor grado de emblanquecimiento y pérdida de la transparencia inicial. Tras 4 semanas en condiciones de compost, las muestras enterradas están totalmente desintegradas. Se han formado partículas de pequeño tamaño, con una tonalidad más oscura por el efecto del ataque de los microorganismos presentes en el medio de enterramiento.

Las muestras de los biocompuestos con cantidades variables de HCA presentan, inicialmente, una tonalidad marrón oscura debida precisamente a la propia naturaleza y coloración del residuo de cáscara de avellana. Con solo 3 días de envejecimiento en estas condiciones de compost, el emblanquecimiento de las muestras es muy pronunciado en todos los materiales, cualquiera que sea su contenido en HCA, lo que indica la fragilización por degradación de los mismos. Después de 2 semanas, los biocompuestos mantienen este efecto de emblanquecimiento por degradación. Tras 4 semanas de enterramiento todas las muestras ensayadas se han desintegrado, aunque las partículas formadas son de mayor tamaño que en el caso del PLA, por lo que se extiende el periodo de ensayo. Con 42 días de ensayo, el tamaño de partículas por desintegración del material inicial es más pequeño, por lo que se considera la finalización del proceso, y además correspondería con muy elevadas pérdidas de peso, alrededor del 90%. Las manchas

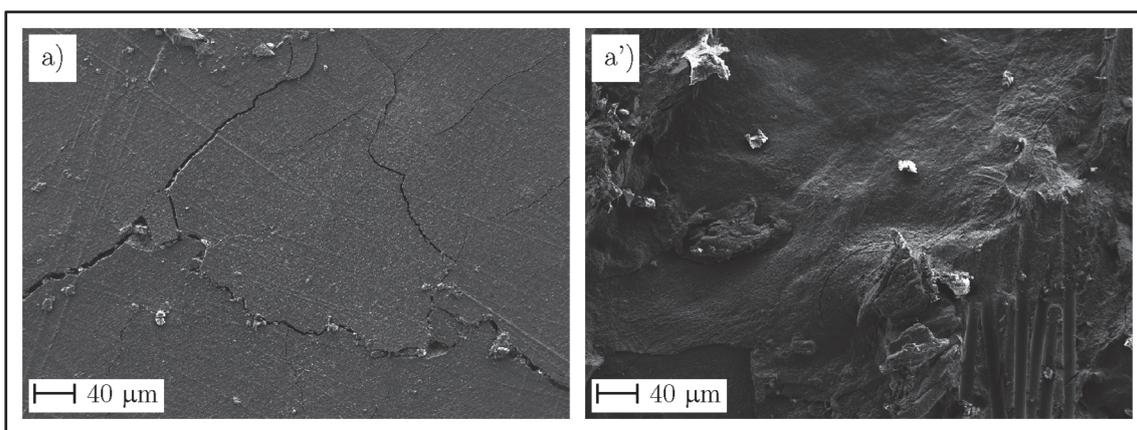
más blanquecinas que aparecen superficialmente sobre los fragmentos de las muestras desintegradas, corresponden a crecimiento de hongos durante la degradación en condiciones de compost [109, 174]. Al añadir cantidades variables de HCA a la matriz de PLA, el proceso de degradación se retrasa, como se ha visto anteriormente.



**Figura IV.66.** Etapas de la biodegradación en condiciones de compost para el PLA virgen y sus biocompuestos del sistema binario PLA/HCA con distintos contenidos de HCA.

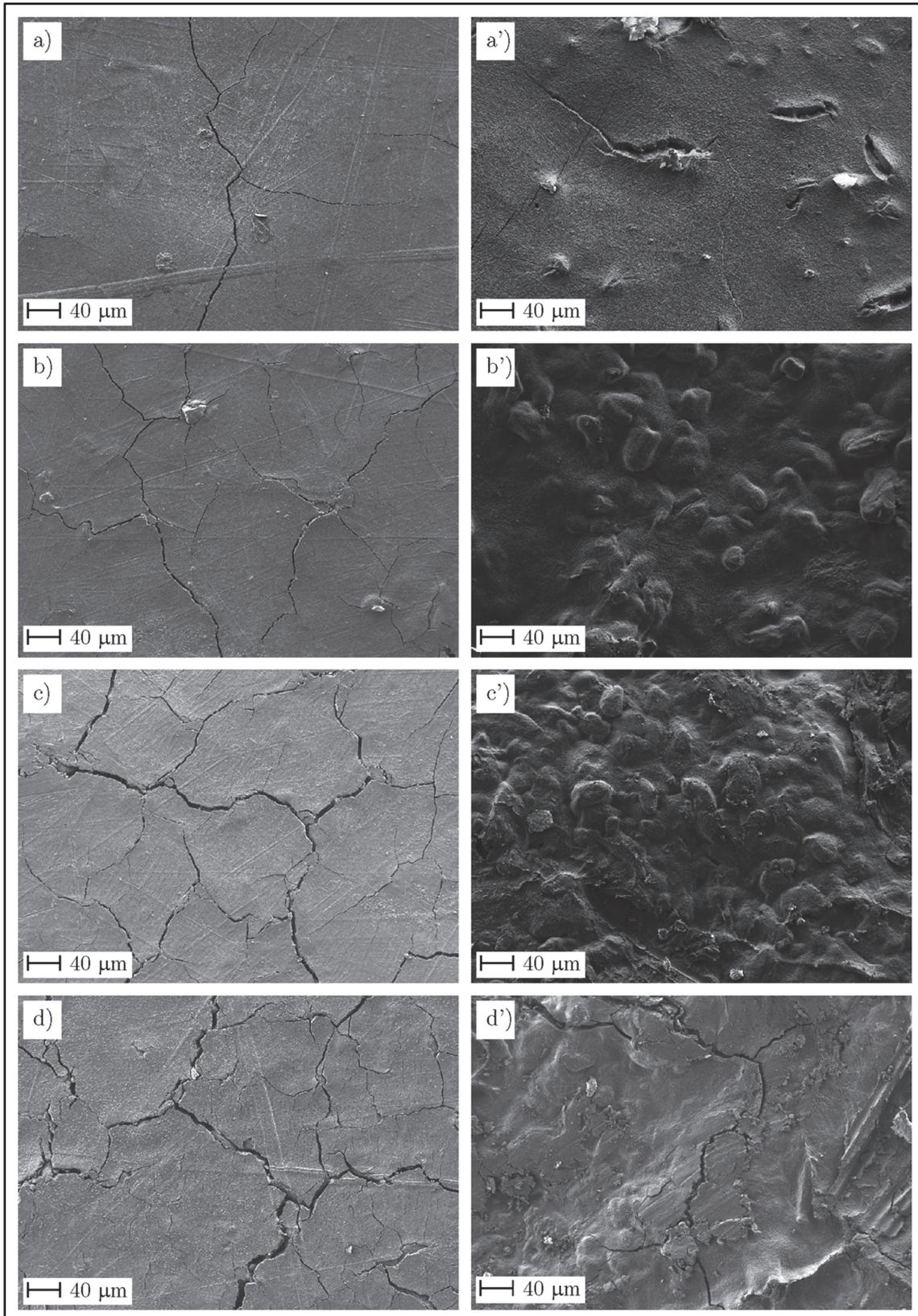
Los cambios en la morfología superficial de las muestras de PLA sin cargas lignocelulósicas durante el proceso de degradación en condiciones de compost, se observan en las micrografías de la Figura IV.67. La muestra de PLA, ofrece una

superficie lisa y homogénea antes del proceso de biodegradación, ya que procede de un proceso de termocompresión en platos calientes. Después de 2 semanas de enterramiento, se observan numerosas grietas superficiales que indican el inicio del proceso de degradación del PLA y que, además, coincide con el periodo de incubación analizado con anterioridad. Tras 2 semanas, la morfología de la superficie del PLA presenta un importante proceso de erosión. Las morfologías superficiales son más rugosas e irregulares ya que corresponden a un estado de ataque por microorganismos, con pérdidas de peso del 71% (Figura IV.65).



**Figura IV.67.** Imágenes FESEM a 200X de las morfologías superficiales del PLA en función del tiempo de enterramiento en condiciones de compost, a) 2 semanas y b) 4 semanas.

Los cambios en la morfología superficial de las muestras PLA/HCA durante el proceso de degradación en condiciones de compost, se observan en las imágenes de la Figura IV.68. Todos los biocompuestos analizados presentan una superficie lisa y homogénea antes del proceso de biodegradación, de la misma forma que el PLA matriz. Después de 2 semanas de enterramiento, tiempo de incubación, se observan numerosas grietas superficiales indicativas del inicio del proceso de degradación. La densidad de grietas superficiales es mayor cuanto mayor cantidad de partículas de HCA se adiciona al WPC. Tras 4 semanas, la morfología de la superficie, en todas las muestras, también presenta un importante proceso de erosión. Las morfologías superficiales son más rugosas e irregulares por el ataque de los microorganismos presentes en el medio de enterramiento, con altas pérdidas de peso (50%). Este tipo de morfología corresponde a un estado de desintegración de las muestras por el ataque de microorganismos.



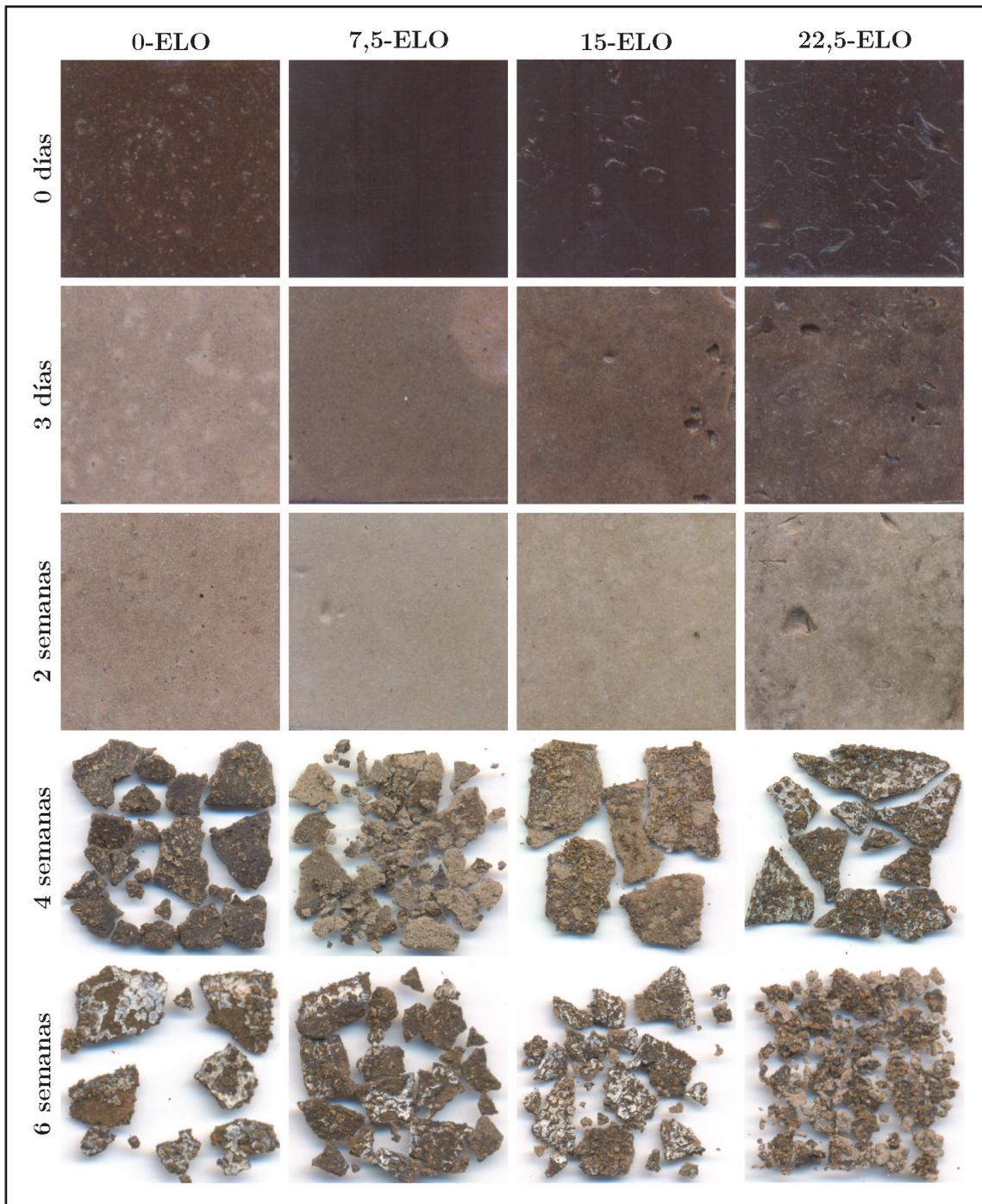
**Figura IV.68.** Imágenes FESEM (200X) de las superficies del sistema PLA/HCA en función del tiempo de enterramiento, a) 10; b)20; c) 30 y d) 40% de HCA, abcd) 2 semanas y a'b'c'd') 4 semanas.

La difusión del agua del suelo provoca hinchamiento en el material que impulsa el ataque de microorganismos y mejora la actividad microbiana [108, 109]. Gorrasi y col. establecen que el proceso de erosión puede ser debido a la sinergia entre mecanismos de difusión-reacción. El medio acuoso se difunde en el PLA, mientras que los productos oligoméricos se difunden hacia el exterior. Para el PLA, la biodegradación se considera como un mecanismo secuencial en el que la primera etapa es la hidrólisis que reduce el peso molecular, y la segunda, es la asimilación por los microorganismos. Por esta razón, la degradación del PLA matriz es el primer paso que favorece el fenómeno de la erosión, y es función de la disminución de peso molecular. Durante la degradación hidrolítica, la cadena polimérica larga se rompe en fragmentos más cortos solubles en agua, que pueden considerarse como un proceso de policondensación inversa; el PLA se convierte en soluble en agua para un peso molecular,  $M_w$ , por debajo de aproximadamente  $20000 \text{ g mol}^{-1}$  [173].

De la misma forma que en el estudio anterior, en la Figura IV.69 se observan los distintos estados del proceso de biodegradación por enterramiento de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distintos contenidos en plastificante/agente de acoplamiento.

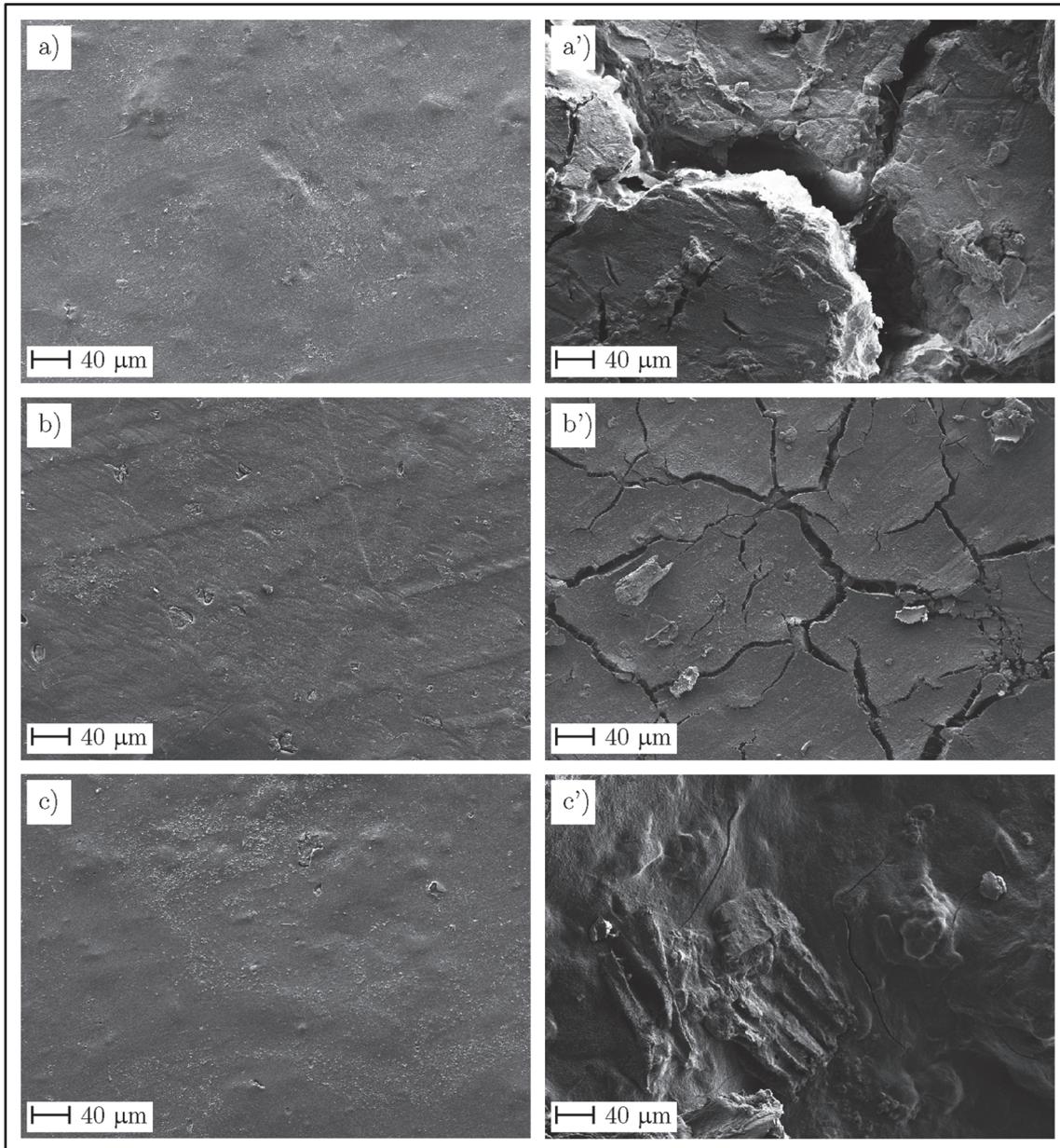
Con un periodo corto de ensayo, 3 días, vuelve a ponerse de manifiesto el emblanquecimiento del material. Tras 2 semanas de enterramiento, la decoloración de los biocompuestos PLA/HCA/ELO es más notoria cualquiera que sea el contenido de ELO adicionado al material. Con un periodo de 4 semanas de envejecimiento en condiciones de compost, las muestras están desintegradas, aunque los fragmentos de las mismas son de tamaño grande. El ensayo finaliza a 42 días de periodo de enterramiento porque la fragmentación de los biocompuestos con ELO ya es muy pronunciada, con pérdidas de peso alrededor del 60%.

Igual que en el caso de los biocompuestos del sistema binario PLA/HCA, se observa crecimiento de hongos durante la degradación en condiciones de compost, por las manchas blancas superficiales [109, 174]. El fenómeno observado tras este proceso de envejecimiento al añadir cantidades variables de ELO al biocompuesto de partida 0-ELO, no presenta variaciones importantes, pero evidencia la buena biodegradabilidad de los WPCs sometidos a estudio.



**Figura IV.69.** Etapas de la biodegradación en condiciones de compost para los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO con distintos contenidos de ELO.

La Figura IV.70 muestra el cambio en la morfología superficial de las muestras durante el proceso de degradación.



**Figura IV.70.** Imágenes FESEM (200X) de las superficies del sistema PLA/HCA/ELO en función del tiempo de enterramiento, a) 7,5%; b)15% y c) 22,5% de ELO, abc) 2 semanas y a'b'c') 4 semanas.

Inicialmente, las muestras de PLA/HCA/ELO, muestran una superficie lisa y homogénea antes del proceso de biodegradación. Tras 2 semanas de enterramiento, no se observan cambios significativos en cuanto a morfología superficial de las muestras, con un aspecto liso y homogéneo. Hay que tener en cuenta que, tras este período de enterramiento, las muestras sin ELO presentaban numerosas grietas superficiales indicativas del inicio del proceso de degradación del

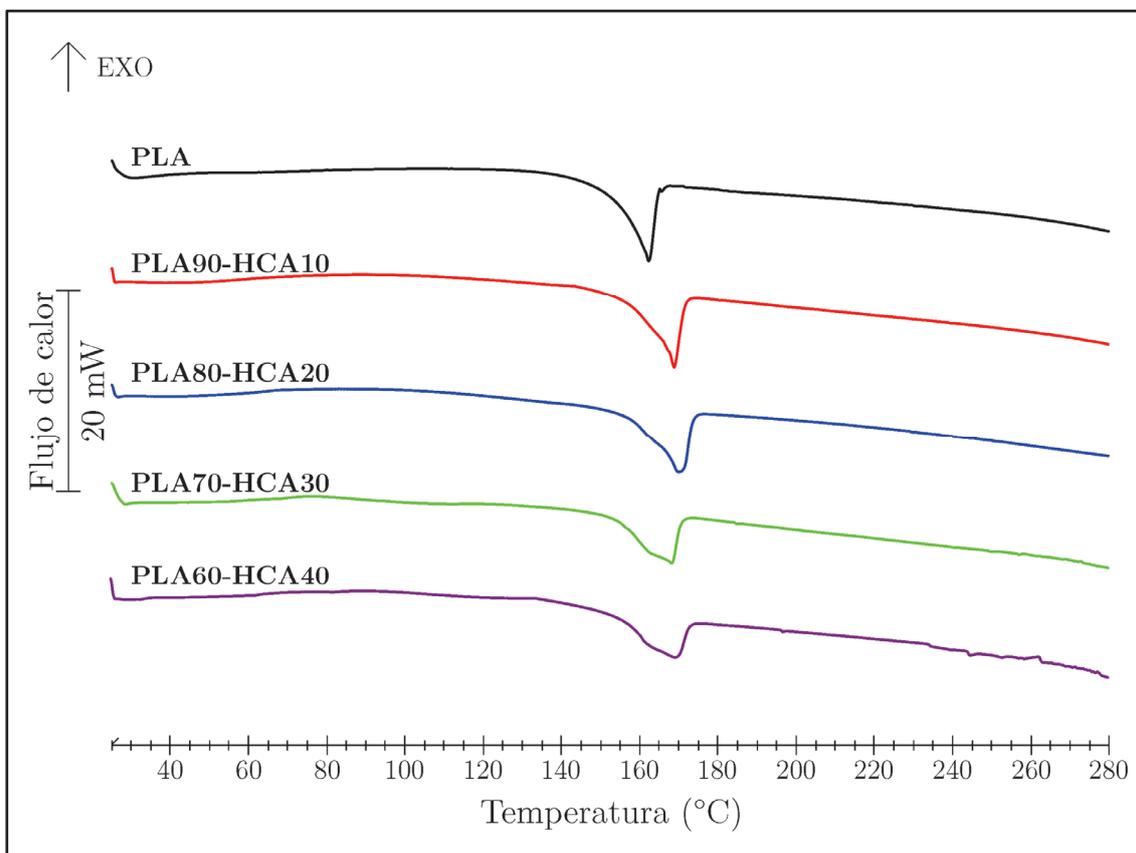
PLA, por lo que la adición de ELO retrasa el proceso de degradación de los WPCs en condiciones de compost.

Solo después de 4 semanas de enterramiento empiezan a observarse cambios interesantes en las morfologías superficiales de las muestras. Las imágenes FESEM muestran la aparición de grietas superficiales debidas al proceso de biodegradación, más acusadas para contenidos en ELO de 7,5 y 15%. No obstante, al compararlas con las muestras sin ELO la densidad de grietas superficiales es menor; hay un retraso en el proceso de degradación por enterramiento de los WPCs con ELO. La muestra con 22,5% de ELO, tras 4 semanas de enterramiento, presenta un importante proceso de erosión por el ataque de microorganismos, pero no se observan grietas, porque para altos contenidos en ELO la matriz de PLA está más plastificada. Las muestras con adiciones de ELO después de 4 semanas de enterramiento en condiciones de compost, presentan menos deterioro, indicativo de que la presencia de ELO retrasa el proceso de degradación de estos WPCs, aunque las muestras también alcanzan grados elevados de desintegración.

Analizado el proceso de degradación de los biocompuestos de PLA con cáscara de avellana mediante la pérdida de peso y los cambios morfológicos superficiales en las muestras degradadas, es de suponer que esta marcada degradación habrá provocado algún cambio en la estructura interna de los distintos materiales. Para poder analizar este posible efecto, se someten todas las muestras propuestas a un análisis DSC tras el proceso de enterramiento, determinando si hay diferencias en las transiciones térmicas de los biocompuestos sometidos a estudio, como consecuencia de cambios estructurales en los mismos. Debido a la elevada desintegración sufrida por las muestras, a la existencia de crecimiento de hongos sobre las superficies de las mismas y a la contaminación por parte del sustrato en las partículas de pequeño tamaño de las muestras degradadas, el análisis DSC se realiza a muestras tras un periodo de enterramiento de 14 y 28 días, ya que estas mantienen consistencia física.

En la Figura IV.71 se observan de forma comparativa los termogramas DSC del PLA matriz sin cargas, y de los biocompuestos del sistema PLA/HCA con

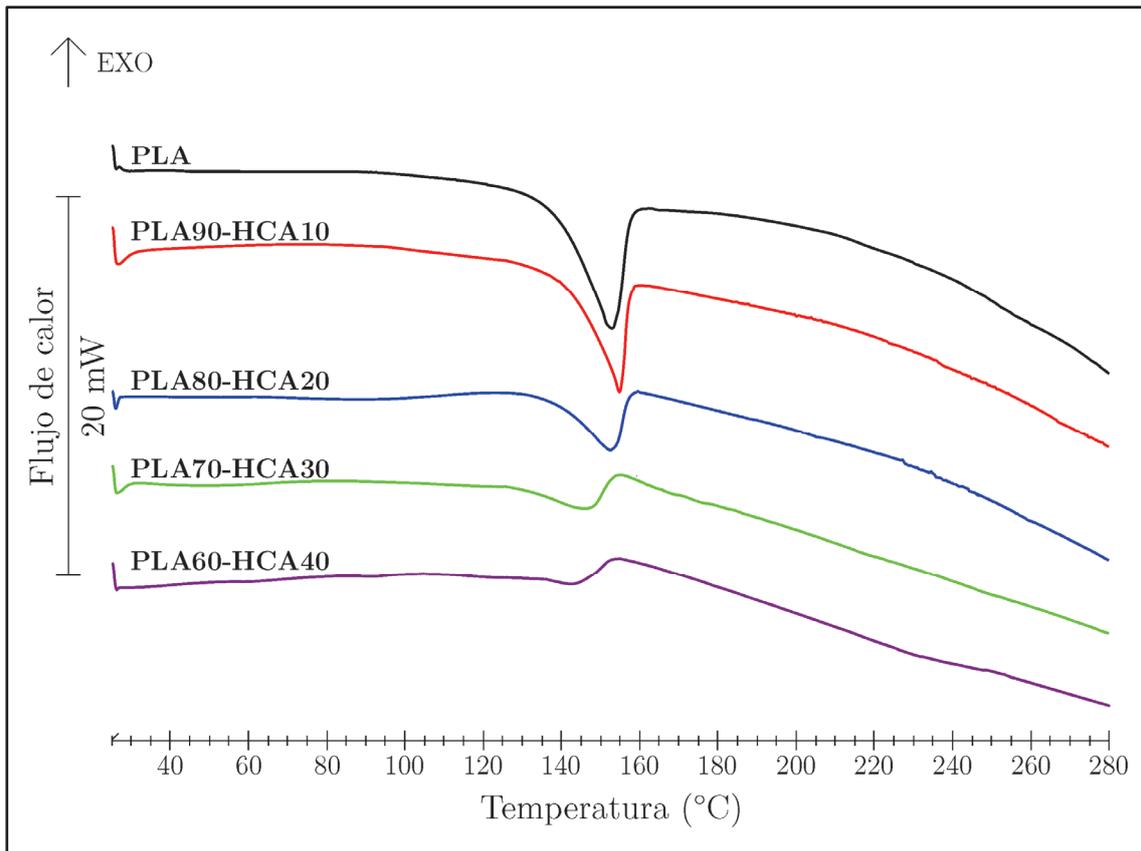
distintos contenidos en partículas lignocelulósicas de HCA, tras 14 días de enterramiento en condiciones de compost.



**Figura IV.71.** Termogramas DSC tras 14 días de enterramiento en condiciones de compost del PLA virgen y sus biocompuestos del sistema PLA/HCA con distintos contenidos de HCA.

En general, la forma de los termogramas es muy similar en todos los materiales analizados tras el periodo de 14 días, ya que presentan prácticamente las mismas transiciones. El estudio de las variaciones observadas en la línea base presenta solo una variación correspondiente a un pico endotérmico del proceso de fusión,  $T_m$ , de los distintos materiales tras el periodo de envejecimiento. En comparación con los mismos materiales antes del proceso de degradación por enterramiento, y debido al proceso de hidrólisis que experimenta el PLA, el cual, disminuye la parte amorfa del compuesto, el salto correspondiente a la transición térmica  $T_g$ , se suaviza tanto que casi no se aprecia. El pico exotérmico correspondiente al proceso de cristalización fría del PLA tampoco se aprecia como consecuencia de que las cadenas cortas, rotas por el proceso de degradación,

crystalizan sin la necesidad de aumentar la temperatura. En los termogramas se observa un ligero desplazamiento del pico  $T_m$  hacia mayores temperaturas en los biocompuestos con cáscara de avellana, en comparación con el PLA sin HCA, tras 14 de enterramiento.



**Figura IV.72.** Termogramas DSC tras 28 días de enterramiento en condiciones de compost del PLA virgen y sus biocompuestos del sistema PLA/HCA con distintos contenidos de HCA.

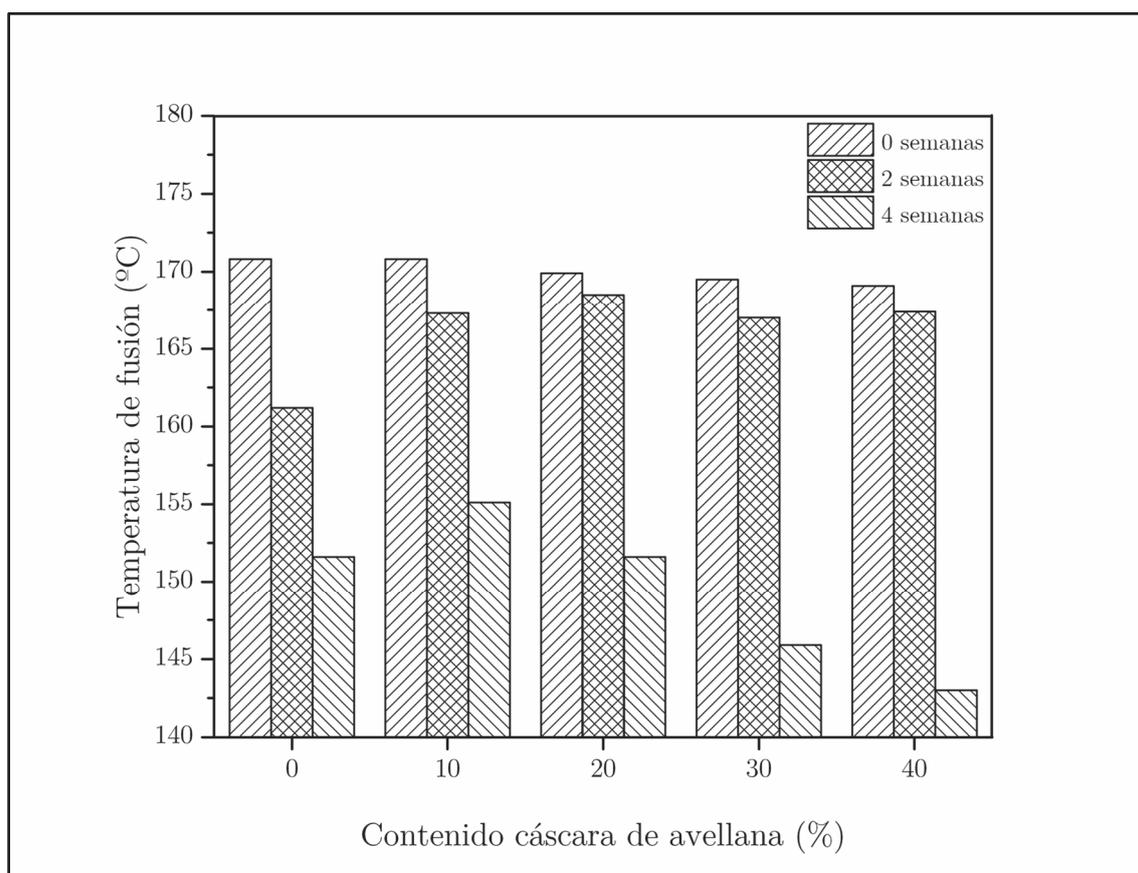
De la misma forma, en la Figura IV.72 se observan de forma comparativa los termogramas DSC del PLA matriz sin cargas, y de los biocompuestos de PLA/HCA con distintos contenidos en partículas lignocelulósicas de cáscara de avellana, tras 28 días de enterramiento en condiciones de compost. En ellos solo vuelve a aparecer el pico endotérmico de fusión, mucho menos pronunciado para las muestras con contenidos en HCA del 30 y 40%. El proceso de degradación en condiciones de compost provoca cambios estructurales en el PLA matriz, lo que provoca que el salto de la  $T_g$  sea poco pronunciado y que no se produzca la cristalización fría del PLA como se ya se ha visto en los termogramas tras 14 días

de enterramiento en compost. Estos efectos se pueden cuantificar con mayor detalle en la Tabla IV.26 donde se observan los parámetros característicos del análisis térmico de los distintos materiales analizados tras 14 y 28 días de proceso de enterramiento, comparándolos con sus transiciones térmicas antes del estado degradado.

Tanto en la Figura IV.71; Figura IV.72 como en la Tabla IV.26, las muestras degradadas de los distintos materiales ensayados, no presentan el fenómeno de cristalización fría típico del PLA matriz y que sí está presente en los mismos materiales antes del proceso de degradación en condiciones de compost. Como ya se ha analizado con anterioridad, esto es debido al proceso de degradación previa del PLA. Durante los periodos de envejecimiento por enterramiento analizados, 14 y 28 días, el PLA sufre la reacción de hidrólisis por el agua presente en el medio de enterramiento, y que provoca un importante aumento de la cristalinidad del mismo, lo que elimina la capacidad de cristalización en frío durante el análisis DSC <sup>[175]</sup>.

Respecto a las variaciones observadas en  $T_m$  en función del tiempo de degradación por enterramiento, para el mismo material, se observa que las temperaturas van disminuyendo con el periodo de degradación. El PLA matriz inicialmente tenía un valor de  $T_m$  de 170,8 °C, que tras 14 días de degradación disminuye prácticamente 10 °C y esta disminución se repite tras 28 días de enterramiento. Para los “*Green Composites*” de PLA/HCA, cualquiera que sea su contenido en HCA, la tendencia es la misma. En todas las formulaciones estudiadas, el valor de  $T_m$  disminuye conforme aumenta el tiempo de enterramiento. Tras 14 días la disminución de  $T_m$  respecto a las muestras sin degradación, es leve, solo del orden de grados. Para 28 días de degradación la disminución de  $T_m$  es más pronunciada en todos los PLA/HCA analizados, con una disminución media de alrededor de 20 °C. La estructura interna del PLA degradado provoca que la transformación térmica de fusión se adelante.

En la gráfica de la Figura IV.73 se observan estas variaciones de  $T_m$ , de forma comparativa para el PLA y los biocompuestos PLA con distintas cantidades de carga de HCA en tres estados: antes de la degradación, y tras 14 y 28 días de enterramiento en condiciones de compost.



**Figura IV.73.** Variación de la  $T_m$  del PLA virgen y la de sus biocompuestos PLA/HCA con distintos contenidos de HCA, antes y después de 14 y 28 días de envejecimiento en condiciones de compost.

Otro de los parámetros cuantificados en el análisis térmico de los distintos materiales es la entalpía asociada al proceso de fusión de los mismos. En la Tabla IV.26 se observa un incremento de los valores de  $\Delta H_m$  a medida que aumenta el tiempo de enterramiento de las muestras. El PLA sin cáscara de avellana inicialmente presenta una entalpía de fusión de  $33,9 \text{ J g}^{-1}$ ; tras 14 días de enterramiento aumenta hasta  $37,4 \text{ J g}^{-1}$ , y tras 28 días su valor es de  $40,5 \text{ J g}^{-1}$ . Al final del periodo de enterramiento estudiado, 28 días, hay un incremento de la energía necesaria para fundir el material de un 19,5%. Los valores de estas entalpías son absolutos, el signo negativo que aparece en la tabla indica que el proceso de fusión es endotérmico.

**Tabla IV.26.** Características térmicas del PLA virgen y de sus biocompuestos PLA/HCA con distintos contenidos de HCA antes de la degradación y después de 14 y 28 días de envejecimiento en condiciones de compost.

PLA (%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>cf</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)			ΔH <sub>m</sub> (J g <sup>-1</sup> )			X <sub>c</sub> (%)		
	D-0	D-0	D-0	D-14	D-28	D-0	D-14	D-28	D-0	D-14	D-28
0	66,8	111,5	170,8	161,2	151,6	-33,9	-37,4	-40,5	11	40	43
10	66,8	104,2	170,8	167,3	155,1	-34,2	-36,4	-38,0	14	43	45
20	66,5	104,8	169,9	168,5	151,6	-32,4	-33,1	-34,2	15	44	46
30	66,4	104,4	169,5	167,0	145,9	-31,2	-30,4	-15,0	18	46	23
40	66,7	103,0	169,1	167,4	143,0	-28,1	-25,6	-7,4	18	46	13

Para los biocompuestos de PLA con HCA, la tendencia es similar. La muestra con 10% en peso de HCA presenta una entalpía de fusión de 34,2 J g<sup>-1</sup>, y tras 28 días su valor es de 38,0 J g<sup>-1</sup>. Al final del periodo de enterramiento estudiado, 28 días, hay un incremento de la energía necesaria para fundir el material de un 11%. En el caso de 20% de HCA, inicialmente la entalpía de fusión es de 32,4 J g<sup>-1</sup> y tras 28 días aumenta a 34,2 J g<sup>-1</sup>. Para mayores contenidos en cargas lignocelulósicas de avellana, 30 y 40% en peso, la tendencia no es tan clara con periodos de enterramiento de 14 días, con poca variación en los valores de la entalpía de fusión. Además, los resultados obtenidos para un periodo de enterramiento de 28 días no son adecuados. En la Figura IV.66 se observa el estado de deterioro físico de estas muestras tras este periodo de tiempo. Las partículas de las mismas arrastran residuos de la tierra o sustrato de compost del ensayo, muy difíciles de eliminar de las superficies de las partículas deterioradas tan frágiles y sensibles. Superficialmente hay una marcada erosión que facilita la adherencia de partículas procedentes del sustrato utilizado en el ensayo de enterramiento. Este residuo enmascara los resultados del análisis DSC, por lo que los termogramas de la Figura IV.72 correspondientes a un contenido de HCA del 30 y 40%, presentan unos picos endotérmicos más atenuados y menos definidos que los demás materiales ensayados. De manera que, la cuantificación de las entalpías de fusión en los dos tiempos ensayados, no son valores correspondientes solo al biocompuesto, sino al biocompuesto con contaminantes del sustrato de compost.

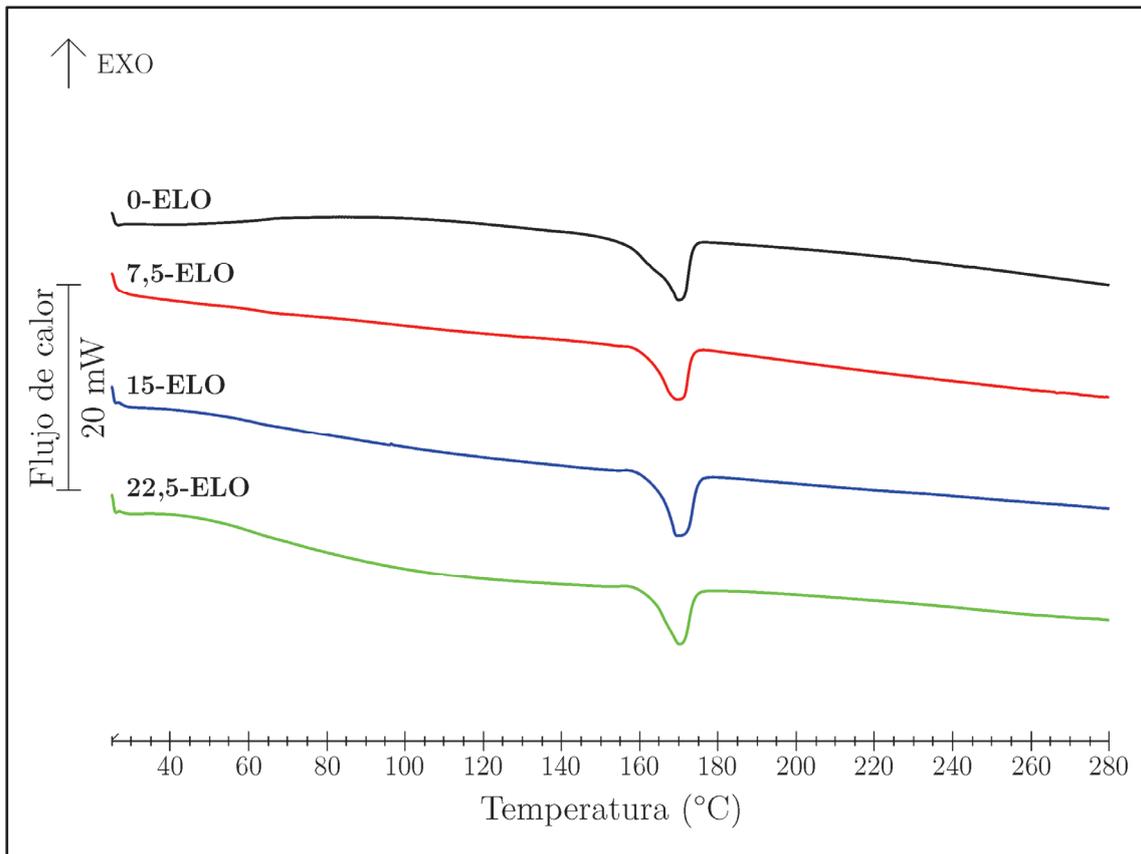
Puesto que las entalpías de fusión permiten el cálculo de la fracción cristalina presente en el material polimérico matriz, en la Tabla IV.26 se cuantifica este parámetro tras 14 y 28 días de enterramiento, comparándolo con las muestras antes del proceso de degradación. La tendencia general es el importante aumento de la cristalinidad de los biocompuestos PLA/HCA a medida que aumenta el tiempo de degradación en condiciones de compost. En el caso del PLA sin cargas lignocelulósicas de HCA, antes de la degradación presentaba una cristalinidad del 11%. Tras solo 14 días de periodo de enterramiento, aumenta hasta 40%, casi cuatro veces más que inicialmente. Después de 28 días, la cristalinidad del PLA es del 43%. Hay un importante aumento en los valores de la cristalinidad del PLA debido a la degradación en condiciones de compost. Según Karamanlioglu y col. el mecanismo de degradación del PLA por enterramiento, presenta dos etapas: primero una reacción de hidrólisis química en presencia de agua, seguida de un proceso de degradación microbiana. Como ya se ha analizado en el apartado 4.2. del presente capítulo, correspondiente a la degradación de los biocompuestos por inmersión en agua, el PLA es susceptible de sufrir degradación hidrolítica. Las condiciones del ensayo de enterramiento se realizan con elevados niveles de humedad, 55% HR, en el sustrato de enterramiento como indica la normativa, por lo que se favorece la reacción química de hidrólisis en el PLA matriz de los biocompuestos sometidos a estudio. Los oligómeros que se forman como resultado de la reacción de hidrólisis del PLA, como son cadenas poliméricas más cortas pueden ser mineralizados por microorganismos vivos generando dióxido de carbono (condiciones aeróbicas) y/o metano (condiciones anaeróbicas). Además, como se ha visto anteriormente, esta reacción química de hidrólisis, que da lugar a cadenas poliméricas más cortas con mayor movilidad que facilitan la formación de zonas cristalinas, lo que justifica el alto aumento en la cristalinidad del PLA como consecuencia del proceso de degradación por enterramiento en condiciones de compost <sup>[111, 115]</sup>. Ray y col. establecen que el proceso de biodegradación es un fenómeno complejo que se inicia con la absorción de agua, y rotura de los enlaces éster formando oligómeros. Posteriormente hay una solubilización de estos oligómeros que son metabolizados por microorganismos. Las cadenas de PLA de bajo peso molecular presentan mayores tasas de degradación enzimática porque hay mayor concentración de grupos terminales de las cadenas poliméricas más cortas <sup>[38, 94, 112-114]</sup>. La hidrólisis de

PLA produce una reducción de peso molecular por rotura no enzimática de la cadena polimérica, que conduce a la formación de oligómeros. La desintegración en el compost se produce por microorganismos como hongos y bacterias cuando el peso molecular del PLA alcanza aproximadamente 10.000-20.000 g mol<sup>-1</sup>. Los microorganismos metabolizan las macromoléculas como materia orgánica, convirtiéndolos en dióxido de carbono, agua y humus [175].

El biocompuesto PLA90-HCA10 presenta un marcado incremento en los valores de cristalinidad al aumentar el tiempo de degradación en condiciones de compost. Tras 14 días de enterramiento la cristalinidad del material ha aumentado desde 14 a 43%, y hasta 45% tras 28 días de enterramiento (Tabla IV.26). Esto representa un incremento del 220% en la cristalinidad de la matriz de PLA del biomaterial.

Al aumentar la cantidad de HCA del biocompuesto, la tendencia que se observa es similar. Para un 20% de HCA, desde un valor de cristalinidad inicial del 15% aumenta prácticamente el triple para 14 días de enterramiento,  $X_c(\%) = 44$ . Para un periodo de ensayo de 28 días se alcanza un 46% de cristalinidad. Para mayores contenidos en cáscara de avellana en los biocompuestos, 30 y 40%, la tendencia es la misma. Tras 14 días de periodo de degradación, la cristalinidad aumenta desde 18% hasta 46% en ambos casos, lo que supone incrementos del 155%. A mayores periodos de tiempo de degradación no se tienen en cuenta los valores de  $\Delta H_m$  para el cálculo del grado de cristalinidad del material por la contaminación de las muestras en estos estados de degradación y desintegración. Como se ha justificado anteriormente, este marcado incremento en la cristalinidad de los biocompuestos de PLA/HCA, cualquiera que sea el contenido en partículas celulósicas adicionado, se debe a la reacción de hidrólisis que sufre el PLA en el medio de enterramiento normalizado con alto contenido en agua. Las cadenas poliméricas más cortas de PLA, como producto de la reacción de hidrólisis por rotura de los enlaces éster, presentan mayor facilidad para formar cristalitas, lo que aumenta el grado de cristalinidad de los materiales, como se cuantifica en la Tabla IV.26.

Una vez analizado el proceso de degradación de los biocompuestos del sistema PLA/HCA, a continuación, se realiza el mismo estudio para los biocompuestos PLA/HCA/ELO con adiciones de ELO como plastificante-agente de acoplamiento natural.



**Figura IV.74.** Termogramas DSC tras 14 días de enterramiento en condiciones de compost de los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO con distintos contenidos de ELO.

En la Figura IV.74 se observan de forma comparativa los termogramas DSC de los biocompuestos con distintos contenidos en ELO (0; 7,5; 15 y 22,5%), tras 14 días de enterramiento en condiciones de compost. Comparativamente, la forma de los termogramas es muy similar en todos los materiales analizados tras el periodo de 14 días, ya que todos ellos presentan una clara transición. Esta corresponde a un proceso endotérmico de fusión, caracterizado por su pico,  $T_m$ , de los distintos materiales tras 14 días de proceso de envejecimiento.

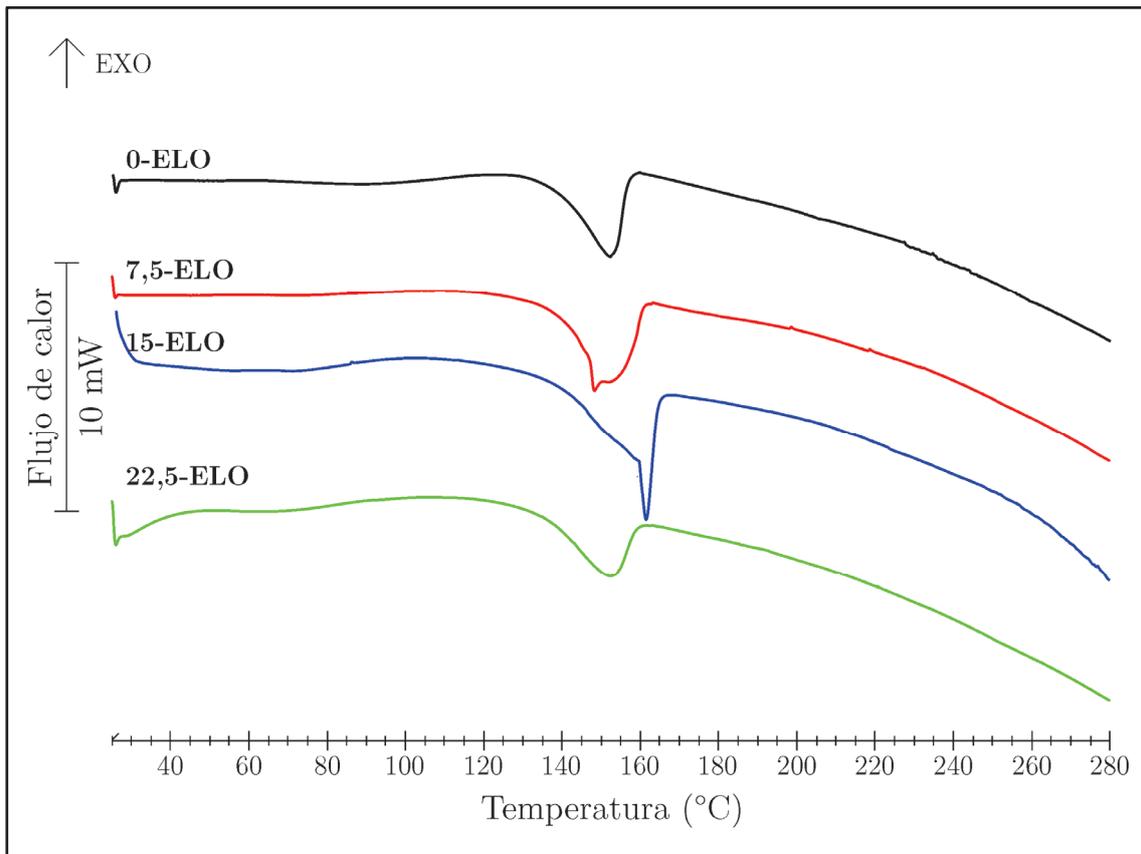
De la misma forma que en el caso del sistema PLA/HCA sin ELO, y comparando los resultados con los mismos materiales antes del proceso de degradación por enterramiento, no se observa claramente la  $T_g$  del material, como consecuencia de la hidrólisis que experimenta el PLA en el proceso de degradación, ni el pico exotérmico correspondiente al proceso de cristalización fría del PLA como consecuencia de la facilidad de cristalización de las cadenas cortas por la rotura producida durante la degradación. El contenido de ELO no influye en los termogramas pues todos presenta una forma similar.

El resultado obtenido tras el análisis DSC de los mismos biomateriales después de un periodo de 28 días de enterramiento en condiciones de compost, se observa en la Figura IV.75. En los termogramas obtenidos solo se aprecia el pico endotérmico de fusión, más o menos similar para todos los biocompuestos con ELO. De la misma forma que en los casos anteriores, la degradación en condiciones de compost ocasiona que no se observe claramente definida la  $T_g$  ni el fenómeno de cristalización fría del PLA.

En la Tabla IV.27 se observan los parámetros característicos del análisis térmico de los distintos materiales con cantidades distintas de ELO, analizados tras 14 y 28 días de proceso de enterramiento, comparándolos con sus transiciones térmicas antes del estado degradado.

**Tabla IV.27.** Características térmicas de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distintos contenidos de ELO antes de la degradación y después de 14 y 28 días de envejecimiento en condiciones de compost.

ELO (%)	$T_g$	$T_{cf}$	$T_m$			$\Delta H_m$			$X_c$		
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(J g <sup>-1</sup> )	(J g <sup>-1</sup> )	(J g <sup>-1</sup> )	(%)	(%)	(%)
	D-0	D-0	D-0	D-14	D-28	D-0	D-14	D-28	D-0	D-14	D-28
0	66,5	104,8	169,9	168,5	151,6	-32,4	-33,1	-34,2	15	44	46
7,5	60,1	105,3	168,8	168,4	147,7	-35,9	-28,0	-31,9	19	41	47
15	59,4	103,1	167,5	168,1	160,4	-29,8	-27,3	-29,4	18	45	48
22,5	58,7	102,4	167,5	168,9	151,4	-25,4	-24,1	-26,7	16	45	49

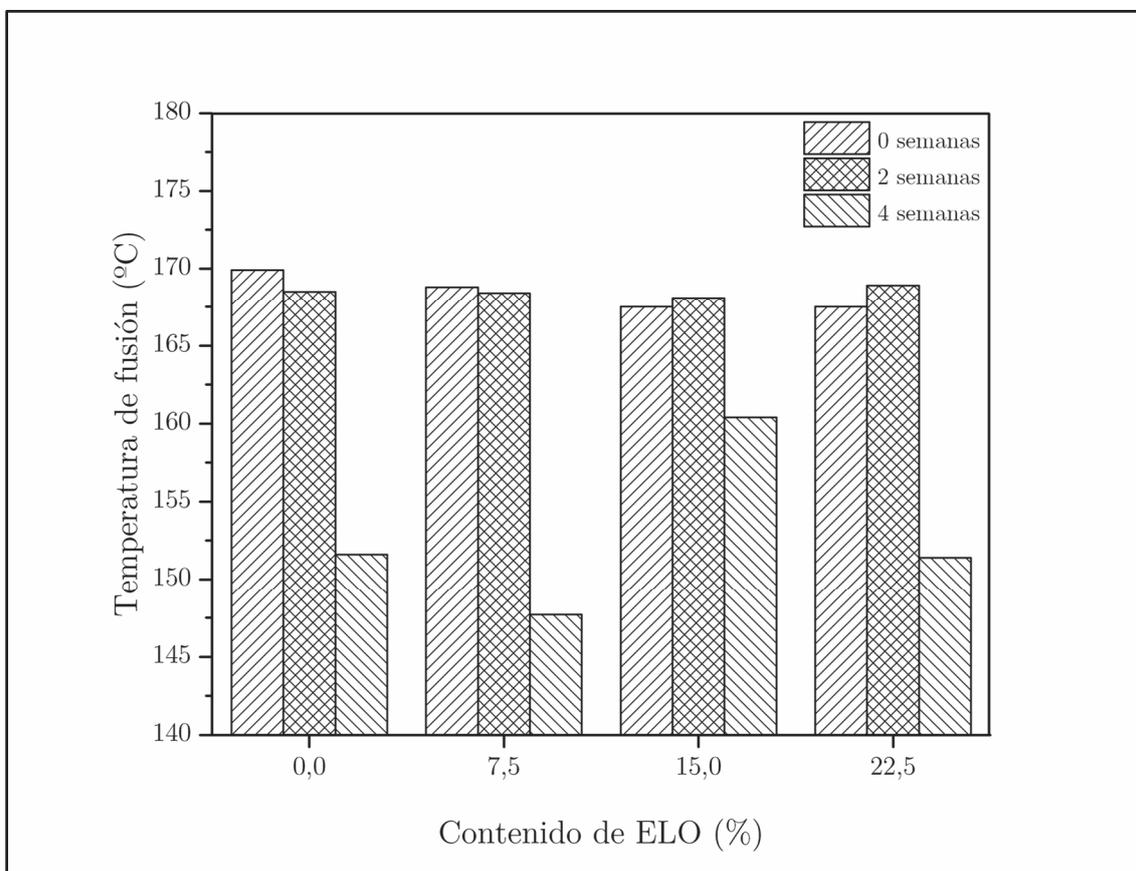


**Figura IV.75.** Termogramas DSC tras 28 días de enterramiento en condiciones de compost de los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO con distintos contenidos de ELO.

En relación a la cuantificación de las temperaturas de fusión obtenidas en el análisis térmico en función del tiempo de degradación por enterramiento y para el mismo material, se observa que estas se mantienen prácticamente en el mismo rango de valores tras 14 días de enterramiento, con valores en torno a 168 °C independientemente del contenido en ELO adicionado. Esto es indicativo de que, tras un periodo de 14 días en condiciones de compost, la estructura interna de los biocompuestos no presenta un estadio de degradación avanzado. Con un periodo de enterramiento de 28 días, se aprecia una disminución de los valores de  $T_m$ . La estructura interna del PLA tras el proceso de degradación, con oligómeros de menor peso molecular, presenta un valor menor  $T_m$  de las zonas cristalinas.

En la gráfica de la Figura IV.76 se observan estas variaciones de  $T_m$ , de forma comparativa para los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO con

distintas cantidades de ELO en tres estados: antes de la degradación y tras 14 y 28 días de enterramiento en condiciones de compost.



**Figura IV.76.** Variación de la  $T_m$  de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distintos contenidos de ELO, antes y después de 14 y 28 días de envejecimiento en condiciones de compost.

En la Tabla IV.27, también se observa el cálculo de las  $\Delta H_m$  de los biocompuestos con distintas cantidades de ELO en función del periodo de degradación en condiciones de compost. No se observa variación significativa en los valores de las entalpías obtenidos. En el caso de la muestra 7,5-ELO antes del proceso de degradación presenta una  $\Delta H_m$  de  $35,9 \text{ J g}^{-1}$  (Tabla IV.15), pero presenta una cristalización en frío,  $\Delta H_{cf}$ , previa de  $22,8 \text{ J g}^{-1}$ . Tras 28 días de enterramiento, la misma muestra presenta un valor de  $\Delta H_m$  de  $31,9 \text{ J g}^{-1}$ . No hay una diferencia importante en el valor de este parámetro, pero hay que tener en cuenta que las muestras degradadas no presentan el proceso exotérmico de cristalización en frío.

Esta misma tendencia se aprecia para los biocompuestos con mayores cantidades de ELO. El compuesto 15-ELO antes del proceso de degradación presenta una  $\Delta H_m$  de 29,8 J g<sup>-1</sup> (Tabla IV.15), que tras un periodo de 28 días de enterramiento es de 29,4 J g<sup>-1</sup>. El biocompuesto 22,5-ELO, antes del proceso de degradación presenta una  $\Delta H_m$  de 25,4 J g<sup>-1</sup> (Tabla IV.15), que tras el mismo periodo de degradación alcanza un valor de 26,6 J g<sup>-1</sup>. Además, se puede observar que el aumento de la cantidad de ELO presente en los materiales, disminuye ligeramente los valores de la  $\Delta H_m$  tras 28 días de enterramiento en condiciones de compost. Se consideran los valores absolutos ya que el signo negativo es indicativo del carácter endotérmico del proceso de fusión.

Con los datos obtenidos de las entalpías de fusión se han obtenido los valores correspondientes al grado de cristalinidad de los distintos biocompuestos ensayados para cada uno de los periodos de degradación estudiados comparativamente con la cristalinidad antes de la degradación. Los resultados así obtenidos, Tabla IV.27, ponen de manifiesto un importante aumento de la cristalinidad de los biocompuestos PLA/HCA/ELO a medida que aumenta el tiempo de degradación en condiciones de compost, de la misma forma que en el estudio anterior del sistema PLA/HCA con distintas cantidades de HCA. Concretamente, el compuesto 7,5-ELO, antes de la degradación presentaba una cristalinidad del 19%. Tras solo 14 días de periodo de enterramiento, aumenta hasta 41%, más del doble que inicialmente. Después de 28 días, la cristalinidad del biocompuestos es del 47%. Hay un importante aumento en los valores de la cristalinidad debido a la degradación del PLA de la matriz del biocompuesto en condiciones de compost. Como se ha justificado anteriormente, la reacción de hidrólisis que sufre el PLA por degradación en condiciones de compost y que produce cadenas poliméricas de menor peso molecular, es la responsable de este marcado aumento del grado de cristalinidad del biocompuesto.

Esta misma tendencia se observa en las muestras con mayores contenidos de ELO. El biocompuesto 15-ELO también presenta un marcado incremento en los valores de cristalinidad al aumentar el tiempo de degradación en condiciones de compost. Tras 14 días de enterramiento, la cristalinidad del material ha aumentado desde 18% a 45%, y hasta 48% tras 28 días de enterramiento, más del doble que el

valor inicial. Lo mismo ocurre para contenidos en ELO del 22,5% en peso. Inicialmente su cristalinidad es del 16% y aumenta hasta 45 y 49% tras 14 y 28 días de degradación respectivamente. El incremento en la cristalinidad de los biocompuestos de PLA/HCA/ELO, cualquiera que sea el contenido en plastificante-agente de acoplamiento natural adicionado, se debe a la reacción de hidrólisis que sufre el PLA en el medio de enterramiento normalizado con alto contenido en agua.

Comparando los resultados obtenidos en esta caracterización térmica de las muestras degradadas en condiciones de compost, entre los biocompuestos sin y con ELO, el proceso de degradación es muy similar: se suaviza el salto de la  $T_g$ , y desaparece el proceso de cristalización en frío del PLA, aumentando el grado de cristalinidad en todas las composiciones analizadas. Las muestras con adiciones de ELO presentan valores del grado de cristalinidad al final del proceso de degradación experimental ligeramente superiores al de las muestras sin ELO. Esto es debido a que la presencia de ELO, por su efecto plastificante, mejora la movilidad de las cadenas, permitiendo su reordenamiento, el cual favorece el crecimiento de cristalitas, aumentando las zonas cristalinas del PLA matriz del biocompuesto.

Algunos autores ponen de manifiesto la pérdida de transparencia que sufre el PLA debido al cambio en su estructura interna al aumentar tanto las zonas cristalinas en el mismo. Tras el proceso de degradación en condiciones de compost con altos niveles de humedad, se ha comprobado que se produce la rotura de cadenas poliméricas del PLA por hidrólisis, preferentemente en las zonas amorfas, aumentando el grado de cristalinidad, lo que provoca un importante cambio en la transparencia del PLA que ocasiona un emblanquecimiento del biocompuesto [48, 116, 117, 173]. Este cambio de aspecto en las muestras ya se ha observado en la Figura IV.66 y Figura IV.69 correspondientes a los estados macroscópicos en distintos periodos de enterramiento. Mediante la cuantificación de las coordenadas colorimétricas,  $L^*$   $a^*$   $b^*$  de la escala CIE, se puede evaluar este efecto en las muestras que todavía no han sido desintegradas por la acción de los microorganismos presentes en el medio de degradación, y que corresponde a periodos máximos de 14 días. A partir de este tiempo, las muestras están muy degradadas, se han fragmentado, arrastran restos de sustrato sobre su superficie y presentan crecimiento de hongos, por lo que los resultados de un análisis

colorimétrico estarían alterados. En la Tabla IV.28 se observan los valores de las distintas coordenadas colorimétricas antes y después del proceso de degradación en condiciones de compost, de los biocompuestos PLA/HCA con distintos contenidos en partículas lignocelulósicas, mientras que la Tabla IV.29 los muestra para el sistema PLA/HCA/ELO con distintas cantidades de ELO.

**Tabla IV.28.** Coordenadas colorimétricas para los distintos biomateriales del sistema PLA/HCA antes y después de 14 días de degradación en condiciones de compost (escala CIE L\*a\*b\*).

Contenido PLA (%)	CIE L*a*b*					
	L*		a*		b*	
	D-0	D-14	D-0	D-14	D-0	D-14
0		86,91 ±0,04		-1,11 ±0,03		2,39 ±0,04
10	28,27 ±0,20	54,52 ±0,17	7,22 ±0,16	6,88 ±0,06	6,14 ±0,25	10,45 ±0,08
20	28,54 ±0,15	51,57 ±0,23	6,67 ±0,14	6,57 ±0,08	5,90 ±0,16	10,62 ±0,32
30	26,46 ±0,06	46,75 ±1,02	6,48 ±0,32	6,92 ±0,15	5,68 ±0,33	10,21 ±0,42
40	28,99 ±0,19	43,87 ±0,17	6,18 ±0,14	6,50 ±0,05	5,26 ±0,04	10,47 ±0,12

En el análisis colorimétrico, hay que recordar el valor de la luminancia o claridad, L\*, para un color blanco puro tendría un valor de 100. Con esta premisa, cuanto mayor sea el valor de L\* más “emblanquecido” está el material. En la Tabla IV.28 todos los biomateriales sometidos a degradación en condiciones de compost, cualquiera que sea su composición, presentan valores más altos de L\* en estado degradado tras 14 días de enterramiento. Hay que destacar que para la muestra de PLA sin cargas lignocelulósicas, no se obtiene valor de L\* antes del proceso de degradación debido precisamente a la alta transparencia que presenta este biopolímero. Con solo 14 días de enterramiento, el proceso de degradación por hidrólisis provoca un cambio importante del mismo PLA, que se vuelve opaco y prácticamente blanco, con valores de L\* muy altos, 86,91.

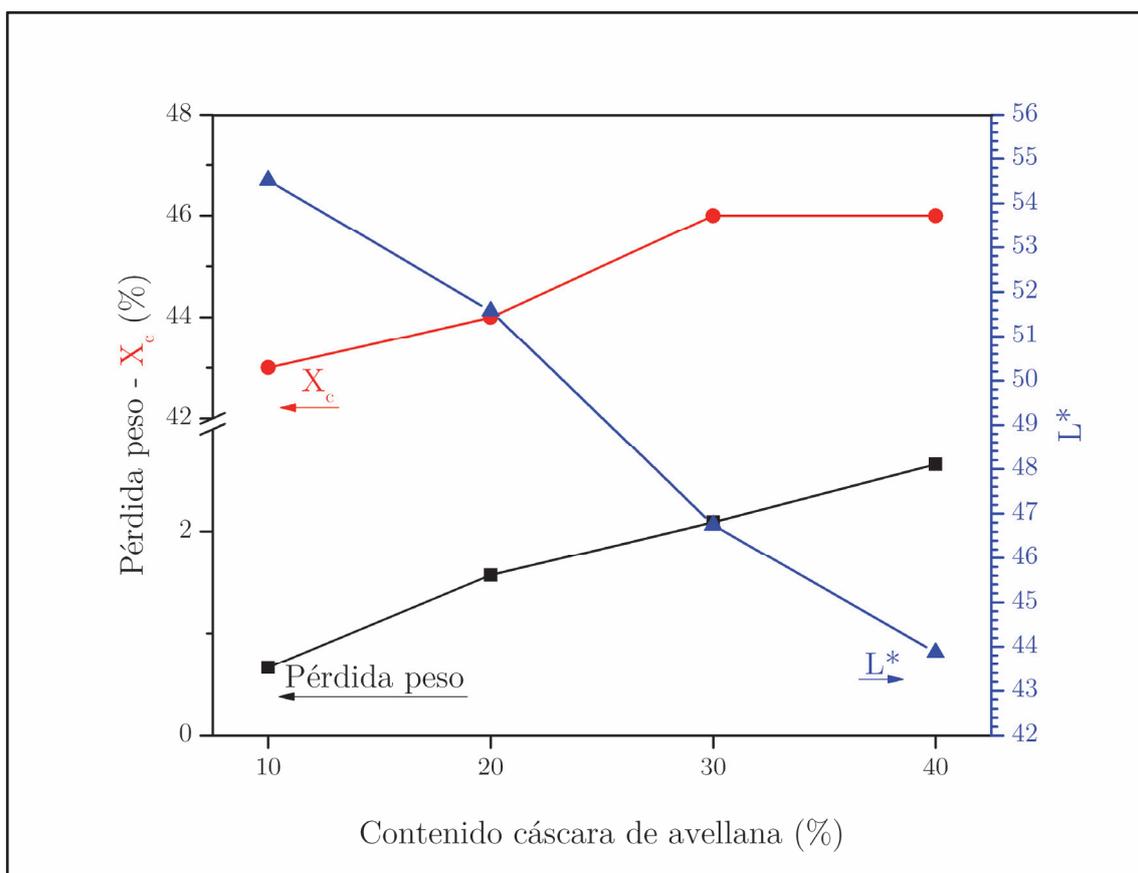
El estudio de degradación de los biocompuestos con PLA/HCA con distintas cantidades de HCA, antes del proceso de degradación, presentan valores de L\* alrededor de 28, cualquiera que sea la cantidad de HCA, ya que prevalecen las tonalidades más oscuras típicas de la cáscara de avellana en una matriz transparente. Los mismos materiales compuestos, tras 14 días de degradación por

enterramiento adquieren valores de  $L^*$  superiores a 40. Para las muestras con poca cantidad de HCA el emblanquecimiento tras la degradación son más acusados, hay más matriz de PLA, con valores de 54,52 y 51,57 para un 10 y 20% en peso de HCA respectivamente.

**Tabla IV.29.** Coordenadas colorimétricas para los distintos biomateriales del sistema PLA/HCA/ELO antes y después de 14 días de degradación en condiciones de compost (escala CIE  $L^*a^*b^*$ ).

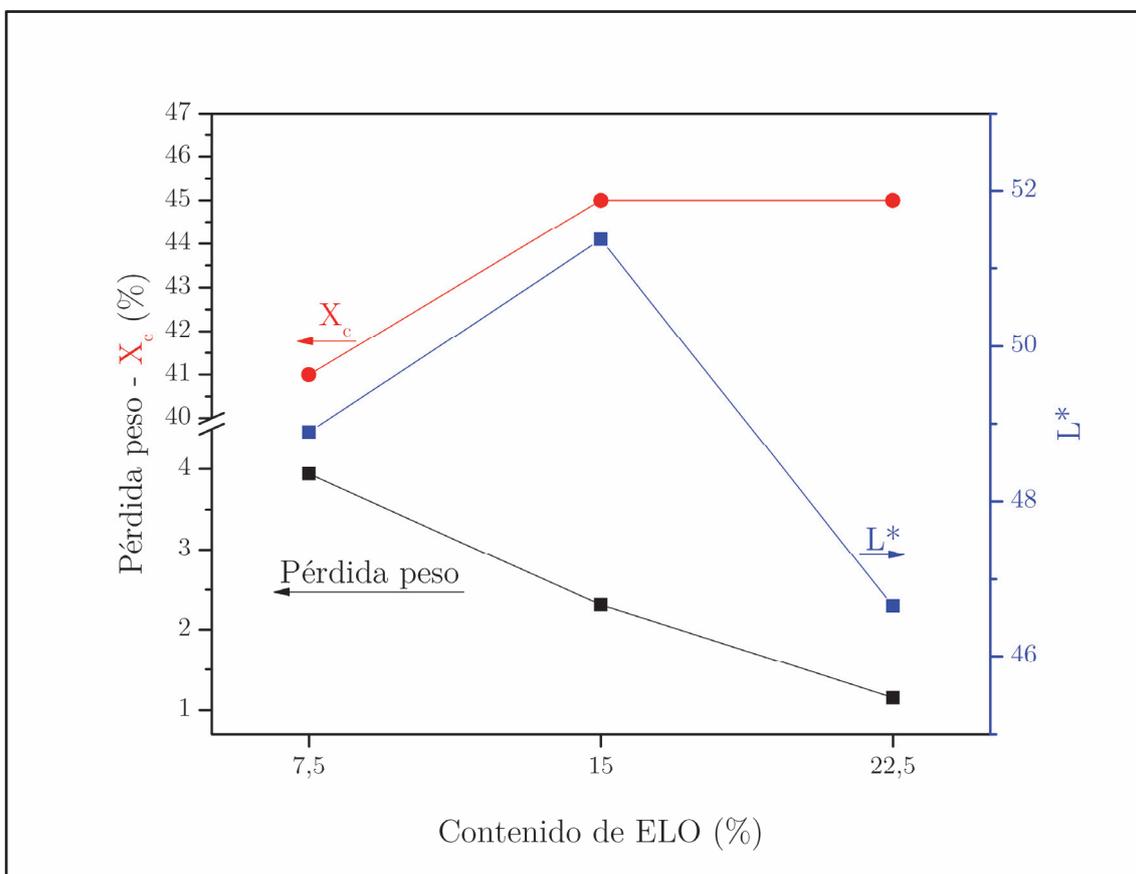
Contenido ELO (%)	CIE $L^*a^*b^*$					
	$L^*$		$a^*$		$b^*$	
	D-0	D-14	D-0	D-14	D-0	D-14
0	28,54 ±0.15	51,57 ±0,23	6,67 ±0.14	6,57 ±0,08	5,90 ±0.16	10,62 ±0,32
7,5	24,56 ±0.02	48,89 ±0,21	3,60 ±0.06	5,78 ±0,07	2,87 ±0.11	9,37 ±0,18
15	24,99 ±0.05	51,37 ±0,15	3,71 ±0.19	5,95 ±0,05	2,84 ±0.13	9,53 ±0,11
22,5	25,40 ±0.21	46,65 ±0,43	4,04 ±0.16	6,01 ±0,09	3,27 ±0.09	10,01 ±0,21

De la misma forma, Tabla IV.29, los biocompuestos con adiciones de ELO también presentan emblanquecimiento por el efecto de la degradación en condiciones de compost. Antes de la degradación, todas las muestras presentan una tonalidad muy similar ya que tienen el mismo contenido en HCA, 20% en peso, con valores de  $L^*$  alrededor de 25. Después de un periodo de envejecimiento por enterramiento de 14 días,  $L^*$  aumenta hasta valores alrededor de 50, lo que cuantifica el grado de emblanquecimiento que adquieren las muestras por el efecto de la degradación. La reacción de hidrólisis que sufre el PLA matriz tanto en los biocompuestos del sistema PLA/HCA como del PLA/HCA/ELO, favorece el proceso de cristalización de la matriz, disminuyendo así su transparencia y variando el aspecto macroscópico de los biocompuestos hacia tonalidades más blanquecinas.



**Figura IV.77.** Pérdida de peso,  $X_c$ (%) y  $L^*$  en función del contenido de HCA para los compuestos del sistema PLA/HCA tras 14 días de enterramiento.

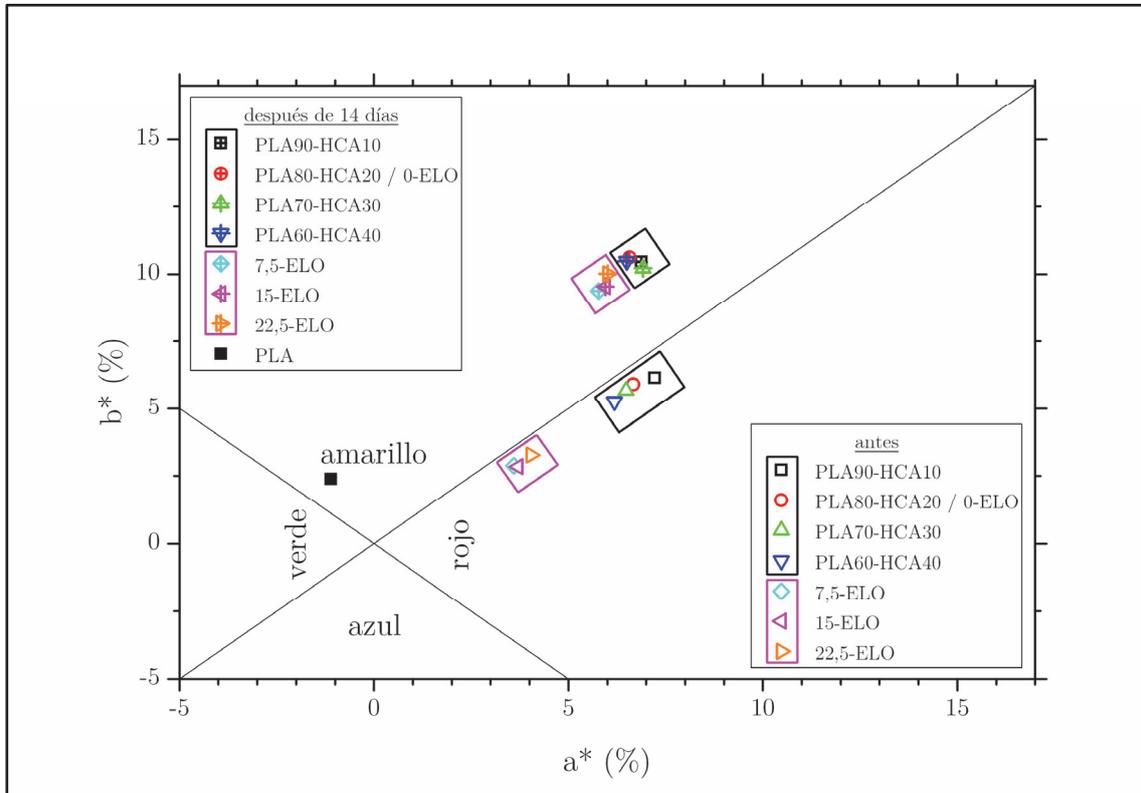
La influencia del contenido de HCA sobre la cristalinidad y la transparencia en los compuestos PLA/HCA tras 14 días de enterramiento se observa en la Figura IV.77 mientras que la Figura IV.78 muestra la influencia del contenido de ELO sobre los mismos parámetros y tiempo para los compuestos del sistema PLA/HCA/ELO.



**Figura IV.78.** Pérdida de peso,  $X_c$ (%) y  $L^*$  en función del contenido de ELO para los compuestos del sistema PLA/HCA/ELO tras 14 días de enterramiento.

Mediante el análisis colorimétrico también se pueden analizar las variaciones de las coordenadas colorimétricas  $a^*$  y  $b^*$ , cuyos valores antes y después del proceso de degradación por enterramiento se observan en la Tabla IV.28 para los biocompuestos PLA/HCA con distintos contenidos en partículas lignocelulósicas y en la Tabla IV.29 para el sistema PLA/HCA/ELO con distintas cantidades de ELO. En la Figura IV.79 se representan comparativamente estos parámetros. En general, se puede decir que todas las muestras degradadas en condiciones de compost se sitúan en el cuarto cuadrante colorimétrico. Las muestras de los distintos biocompuestos, cualquiera que sea su formulación, antes del proceso de degradación están en el tercer cuadrante. La muestra de PLA sin degradación, no tiene valores de  $a^*$  ni de  $b^*$  porque es transparente, en la gráfica se representa solo

el PLA en estado degradado con coordenadas colorimétricas también en el cuarto cuadrante.



**Figura IV.79.** Variaciones de las coordenadas colorimétricas  $a^*$  y  $b^*$  de la escala CIE  $L^*a^*b^*$  tanto para el sistema PLA/HCA con distinto contenido de HCA como para el sistema PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO antes y después de 14 días de degradación en condiciones de compost.

Teniendo en cuenta la variación de colores que ello significa, todos los biocompuestos antes del proceso de enterramiento, con una tonalidad marrón oscuro, tiene los menores valores de la coordenada  $b^*$  con mayor tendencia a tonalidad oscura hacia el azul, mientras que los valores de  $a^*$  presentan valores cercanos a 7 de coloración verdosa. Ambos colores oscuros le aportan la tonalidad marrón final típica de la cáscara de avellana. Por otro lado, las muestras degradadas tras 14 días de enterramiento adquieren tonalidades más amarillas con valores de la coordenada  $b^*$  mucho más altos que las muestras sin degradación. La coordenada  $a^*$  se mantiene prácticamente en los mismos rangos de valores en los biocompuestos antes y después de la degradación. Comparativamente, tanto las muestras con y sin ELO presentan las mismas tonalidades de color después del proceso de enterramiento analizado. En general, los biocompuestos analizados del sistema

PLA/HCA/ELO adquieren tonalidades más claras tras el proceso de degradación en condiciones de compost. La degradación por hidrólisis de la matriz de PLA de estos biocompuestos es la responsable de este cambio físico observado en los distintos materiales analizados.

### 4.3. Conclusiones parciales.

Con respecto a la degradación por inmersión en agua y por enterramiento en compost de biocompuestos PLA/HCA/ELO, es posible definir las siguientes conclusiones parciales:

#### DEGRADACIÓN POR INMERSIÓN EN AGUA.

- Debido a la naturaleza lignocelulósica de la carga, la absorción de agua se incrementa con el contenido de HCA adicionado. Para el PLA virgen el incremento de peso tras 130 días de inmersión es de tan solo un 0,8%, mientras que este valor aumenta hasta 5,6 y 7,6% para las muestras con 30 y 40% de HCA respectivamente, correspondiéndose este último con casi 10 veces más respecto del PLA virgen. Esta absorción viene justificada por los grupos hidroxilo presentes en la celulosa que contiene la HCA que interaccionan con las moléculas de agua y por el carácter higroscópico que poseen las partículas lignocelulósicas de HCA que al hincharse provocan microgrietas que facilitan la absorción por capilaridad.
- Los biocompuestos con plastificante de aceite vegetal muestran unos valores de absorción de agua ligeramente superiores a los biocompuestos no plastificados, aunque la cantidad de ELO introducido no influye en la cantidad de agua absorbida. El contenido de saturación se alcanza en 4,4% para todos ellos mientras que la muestra sin plastificante tiene un valor de saturación de 3,4%. Este hecho se debe al incremento de volumen libre que aporta la presencia de plastificante.
- En los compuestos PLA/HCA el coeficiente de difusión corregido de agua aumenta con el contenido de HCA, pasando de un valor de  $2,31 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para el PLA virgen a un valor de  $19,68 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para el

compuesto con mayor contenido en HCA. Este aumento se justifica por la interacción de los grupos hidroxilo con las moléculas de agua. En los compuestos PLA/HCA/ELO, el contenido en ELO no influye sustancialmente en el coeficiente de difusión y se mantiene dentro del intervalo  $8,67 \times 10^{-8}$  y  $8,88 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para todos los compuestos del sistema PLA/HCA/ELO estudiados.

- El análisis térmico mediante DSC, indica que los compuestos PLA/HCA mantienen la  $T_g$  en  $66,5 \text{ }^\circ\text{C}$  a pesar del proceso de degradación hidrolítica. Los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO, aunque también mantienen la  $T_g$  prácticamente constante, su valor es inferior a la de los compuestos sin ELO, con valores de  $64 \text{ }^\circ\text{C}$ , por el efecto plastificante del aceite natural.
- La temperatura de cristalización fría de los compuestos PLA/HCA se ve adelantada entre  $5$  y  $8 \text{ }^\circ\text{C}$  por la hidrólisis del PLA presente en los biocompuestos. Los compuestos PLA/HCA/ELO no presentan este proceso exotérmico por la imposibilidad de formar más cristalitas tras la degradación hidrolítica del PLA.
- El grado de cristalinidad es superior,  $X_c(\%) = 27$  para biocompuestos con un  $40\%$  en peso de HCA, tras el proceso de inmersión como consecuencia de la hidrólisis que sufre el PLA. Además, aumenta con el contenido de HCA ya que tras el proceso de inmersión el material absorbe mayor contenido de agua y, en consecuencia, mayor contacto con el PLA. El grado de cristalinidad aumenta todavía más en los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO, llegando a  $X_c(\%) = 47$  para el compuesto con mayor contenido en ELO. Esto se debe al efecto que ejerce el plastificante sobre las cadenas poliméricas, ya que al aumentar su movilidad permite su reordenamiento y, favorece el crecimiento de cristalitas.
- El aumento del grado de cristalinidad tras el proceso de inmersión en agua, influye directamente sobre el grado de transparencia del compuesto. Las muestras degradadas presentan un emblanquecimiento cuanto mayor es el contenido en HCA y en ELO adicionado. El valor de la luminancia,  $L^*$ , aumenta a mayor cantidad tanto de HCA como de ELO adicionado a los respectivos compuestos.  $L^*$  llega a alcanzar valores de  $50,27$  para el compuesto con un  $40\%$  de HCA y hasta  $61,01$  para el

que contiene un 22,5% de ELO. En ambos casos, las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$ , aunque sufren un incremento significativo, se mantienen en valores muy bajos. Las muestras sin degradar se sitúan en el tercer cuadrante (rojo), mientras que las degradadas lo hacen en el tercero (amarillo).

### DEGRADACIÓN EN CONDICIONES DE COMPOST.

- Para todos los biocompuestos, existe un período de incubación de aproximadamente 14 días, donde no experimentan pérdida de peso. El PLA necesita 35 días para su desintegración total. La adición de partículas de HCA retrasa el proceso de biodegradación. En concreto, se necesitan 42 días para alcanzar un 90% de desintegración, indicando la buena degradabilidad de los compuestos PLA/HCA. La adición de ELO provoca que el proceso de biodegradación sea más lento, pues para 42 días los compuestos con plastificante solo llegan a un 61% de pérdida de peso, pero mantienen niveles altos de biodegradación.
- El aumento del grado de cristalinidad se justifica por la reacción de hidrólisis que experimenta el PLA presente en todos los biocompuestos, que rompe las cadenas poliméricas y facilita su movilidad, dando lugar a mayor facilidad de empaquetamiento.
- Los compuestos PLA/HCA presentan un emblanquecimiento más pronunciado cuanto mayor es el tiempo de enterramiento y, su superficie, tras 2 semanas de proceso, muestra grietas, las cuales aumentan su densidad con mayores cantidades de HCA adicionado. Los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO también presentan una decoloración o emblanquecimiento a medida que transcurre el proceso de enterramiento. El aceite vegetal retrasa el proceso de degradación y se necesita más tiempo para que en la superficie aparezcan grietas.
- El grado de emblanquecimiento disminuye al aumentar el contenido de HCA. El compuesto con un 10% de HCA presenta un valor de luminancia tras 14 días de enterramiento de 54,52 mientras que para el de 40% de HCA su valor es de 43,87. Para los compuestos del sistema PLA/HCA/ELO tras 14 días de enterramiento la coordenada  $L^*$  pasa de

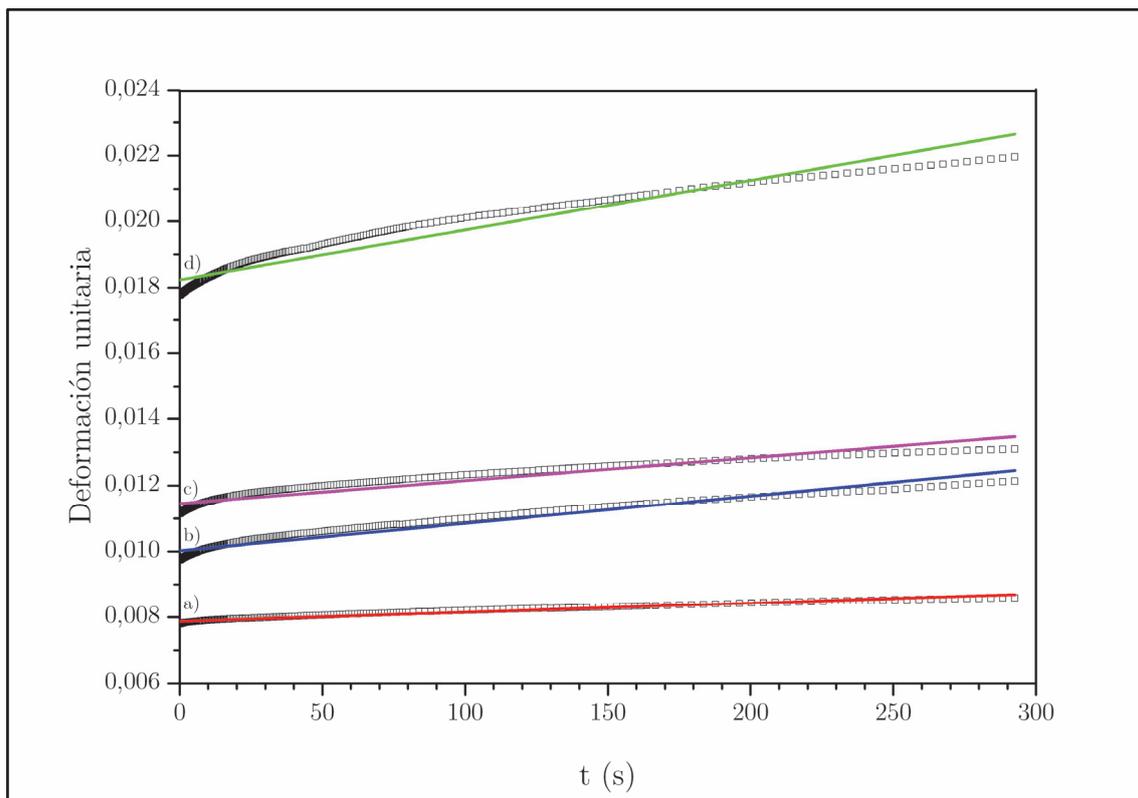
un valor alrededor de 24 hasta 50 para el compuesto sin y con ELO respectivamente.

## 5. Comportamiento viscoelástico del sistema PLA/HCA/ELO en función del contenido en plastificante.

### 5.1. Modelo e Maxwell.

El modelo de Maxwell queda perfectamente definido mediante dos parámetros, uno de ellos correspondiente a la constante elástica del elemento elástico ( $\xi_M$ ) y el otro a la constante correspondiente al elemento viscoso ( $\eta_M$ ). Como se ha definido en el apartado “*Experimental*” de este trabajo, el modelo de Maxwell no ofrece un buen ajuste en tanto en cuanto, predice una fluencia de tipo lineal. No obstante, refleja con bastante exactitud la deformación inicial independiente del tiempo. La Figura IV.80 muestra los ajustes de los resultados experimentales de fluencia para diferentes biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido en plastificante ELO a 45 °C y  $\sigma_0 = 10$  MPa.

Los niveles de ajuste son muy pobres, tal y como reflejan los valores de  $R^2$  que oscilan entre 0,944-0,968. No obstante, la evolución del parámetro elástico ( $\xi_M$ ) sigue una tendencia clara y bastante predecible (Tabla IV.30). Este valor está relacionado con el módulo de elasticidad instantáneo del material. El PLA sin cargar muestra un valor de  $\xi_M$  en torno a los 1054 MPa. Tal y como se ha visto anteriormente, la incorporación de una carga celulósica rigidiza todavía más el material. El parámetro elástico  $\xi_M$  alcanza el valor máximo de 1270,7 MPa para el compuesto de PLA con un 20% en peso de HCA. A medida que aumenta el contenido en plastificante (ELO), la naturaleza elástica y de rigidez del material se ve reducida tal y como se aprecia con los valores decrecientes de  $\xi_M$  hasta 548,5 MPa para el sistema con un 22,5% de ELO.



**Figura IV.80.** Ajuste matemático de resultados experimentales de fluencia sobre biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en ELO mediante el modelo de Maxwell. a) PLA80-HCA20, b) 7,5-ELO c) 15-ELO y d) 22,5-ELO. Todo ello a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa.

En cuanto al módulo viscoso,  $\eta_M$ , considerando las limitaciones del modelo, también ofrece una tendencia lógica y coherente con la naturaleza de los materiales. Este parámetro ligado al elemento viscoso o émbolo, es representativo de la viscosidad de la componente líquida del polímero/compuesto. Este parámetro alcanza valores de 2197 GPa s para el PLA. Para el material cargado con un 20% en peso de HCA, el flujo está restringido por la presencia de las cargas que reducen considerablemente la deformación a fluencia. Por ello, se incrementa también la naturaleza viscosa del material con un parámetro  $\eta_M$  que alcanza valores de 3550 GPa s. A medida que se incorpora plastificante la componente viscosa también se reduce en tanto en cuanto, el plastificante actúa como un lubricante interno que facilita el flujo de material, alcanzando valores bajos del orden de 662 GPa s para el biocompuesto con mayor contenido de plastificante ELO.

**Tabla IV.30.** Valores numéricos correspondientes a las constantes elástica ( $\xi_M$ ), viscosa ( $\eta_M$ ) y de tiempo ( $\tau_M$ ) del ajuste de los resultados experimentales de fluencia del PLA virgen y de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en plastificante (ELO) mediante el modelo de Maxwell, a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa.

Contenido de ELO	$\xi_M$ (MPa)	$\eta_M$ (GPa s)	$\tau_M$ (s)
PLA virgen	1053,7	2197,0	2085,0
0,0	1270,7	3550,0	2793,7
7,5	998,0	1203,3	1205,7
15,0	872,6	1457,2	1670,0
22,5	548,5	661,8	1206,6

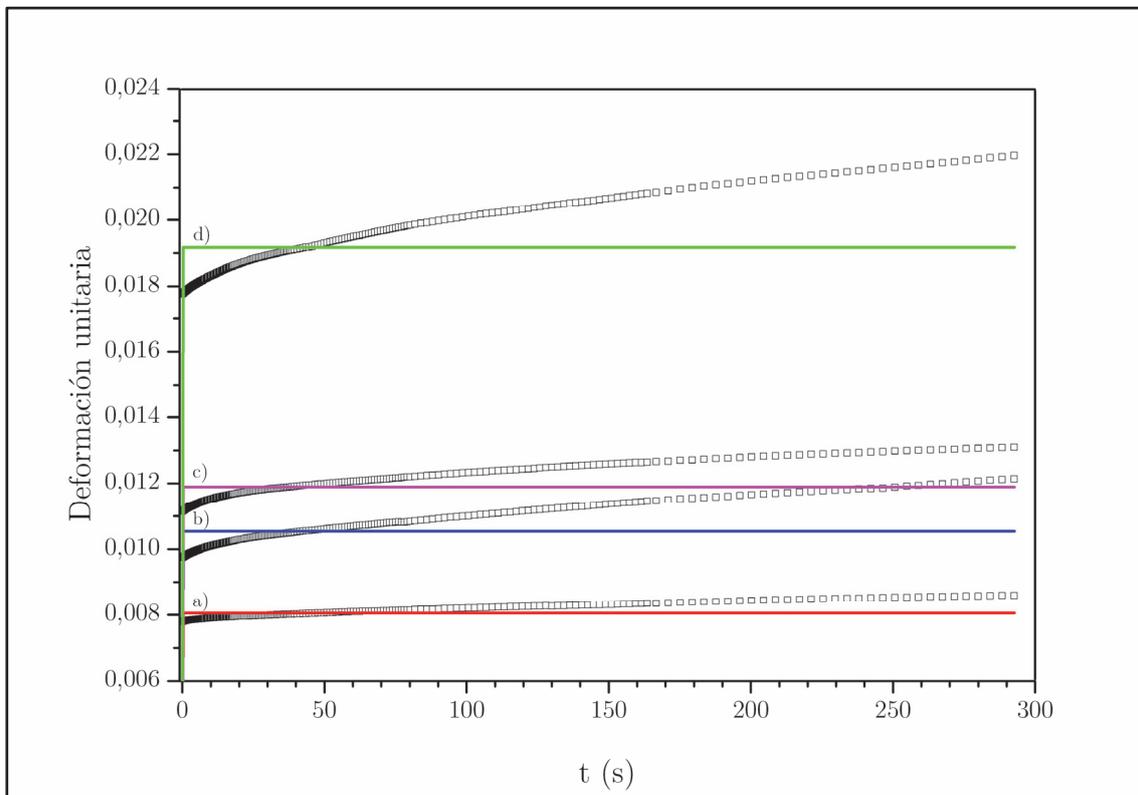
Por otro lado, la constante de tiempo ( $\tau_M$ ) es un parámetro identificativo de la rapidez con la que se producen los fenómenos de fluencia, o entran en acción los mecanismos que dependen del tiempo. Cuanto mayor es el valor de la constante de tiempo, más lento es el proceso de fluencia. En la Tabla IV.30 se aprecia claramente que el plastificante tiene un efecto claro y evidente en los mecanismos viscosos en tanto en cuanto, la constante de tiempo se ve reducida con respecto a los materiales sin plastificar, incluso hasta el propio PLA, ofreciendo claras evidencias de su capacidad de plastificación.

## 5.2. Modelo de Kelvin-Voigt.

El modelo de Kelvin-Voigt es un modelo básico que, como se ha descrito previamente, sirve de base para la construcción de modelos más completos que se ajustan en mayor medida a la realidad. El principal de los inconvenientes que va ligado a este modelo es que no ofrece ninguna explicación de la deformación instantánea (no dependiente del tiempo). Por ello, los niveles de ajuste son bastante pobres, con valores de  $R^2$  extremadamente bajas, tal y como se muestra en la Figura IV.81.

El modelo individual de Kelvin-Voigt, si bien difiere en gran medida de la realidad, aporta una información de gran valía. Por un lado, los valores correspondientes al parámetro elástico,  $\xi_{KV}$ , siguen la misma evolución que los

observados mediante el modelo simple de Maxwell, con unas magnitudes muy similares.



**Figura IV.81.** Ajuste matemático de resultados experimentales de fluencia sobre biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en ELO mediante el modelo de Kelvin-Voigt. a) PLA80-HCA20, b) 7,5-ELO, c) 15-ELO y d) 22,5-ELO. Todo ello a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa.

Por otro lado, según se observa en la Tabla IV.31 los valores de la constante viscosa,  $\eta_{KV}$ , adquieren valores muy bajos, del orden de las decenas, comparados con los valores obtenidos en modelo de Maxwell, Tabla IV.30. Por consiguiente, los valores de la constante de tiempo,  $\tau_{KV}$ , son también muy bajos, en comparación a los descritos por el modelo de Maxwell, Tabla IV.30. Este hecho indica que el modelo de Kelvin-Voigt ofrece posibilidades en los momentos iniciales del proceso de fluencia, donde la variación se produce de forma exponencial, hasta alcanzar un régimen quasi-estacionario de tipo lineal, que el modelo de Maxwell resuelve de manera adecuada.

**Tabla IV.31.** Valores numéricos correspondientes a las constantes elástica ( $\xi_{KV}$ ), viscosa ( $\eta_{KV}$ ) y de tiempo ( $\tau_{KV}$ ) del ajuste de los resultados experimentales de fluencia del PLA virgen y de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en plastificante (ELO) mediante el modelo de Kelvin-Voigt, a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa.

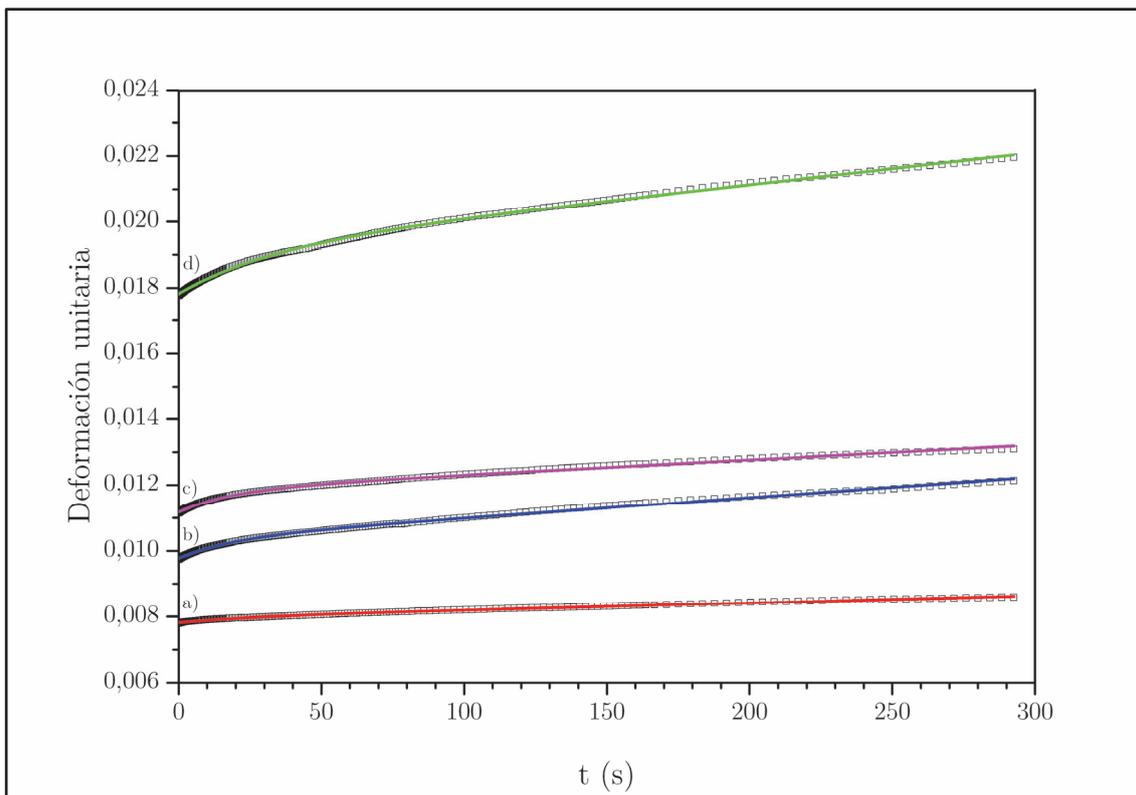
Contenido de ELO	$\xi_{KV}$ (MPa)	$\eta_{KV}$ (GPa s)	$\tau_{KV}$ (s)
PLA virgen	1023,0	21,7	21,2
0,0	1243,0	24,0	19,3
7,5	949,0	26,0	27,4
15,0	841,1	21,1	25,1
22,5	521,6	14,0	26,8

### 5.3. Modelo de Burgers.

El Modelo combinado de Burgers cubre las carencias de los dos modelos anteriores trabajando de forma independiente. La Figura IV.82 muestra los ajustes obtenidos en relación a los resultados experimentales. El valor de  $R^2$  oscila entre 0,997 y 0,999, indicando el gran nivel de ajuste del modelo de 4 parámetros a los resultados experimentales.

A partir de los ajustes matemáticos que se muestran en la Figura IV.82, se han obtenido los diferentes parámetros del modelo de Burgers correspondientes a los diferentes materiales (Tabla IV.32). En relación a los parámetros del modelo de Burgers correspondientes al sub-elemento de Maxwell, la evolución de la constante elástica ( $\xi_M$ ) y la constante viscosa ( $\eta_M$ ), es similar a la descrita mediante el modelo de Maxwell individual (Tabla IV.30). La constante elástica del resorte en el sub-elemento de Maxwell,  $\xi_M$ , disminuye con el contenido en plastificante/compatibilizante. Esta constante es la responsable de la deformación inicial, inmediata y no dependiente de la variable tiempo. En cuanto a la evolución del parámetro viscoso del sub-elemento de Maxwell,  $\eta_M$ , destacar su incremento para el compuesto con un 20% de HCA debido a la restricción de movilidad (tanto instantánea como tiempo-dependiente) como consecuencia de la incorporación de una carga rígida en forma de partícula fina. A medida que aumenta el contenido en

plastificante ELO, este parámetro viscoso disminuye, indicando la mayor facilidad de deformación del material. De hecho, este parámetro viscoso,  $\eta_M$ , está íntimamente ligado con la pendiente de la línea recta que describe la fluencia después del período transitorio.



**Figura IV.82.** Ajuste matemático de resultados experimentales de fluencia sobre biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en ELO mediante el modelo de Burgers. a) PLA80-HCA20, b) 7,5-ELO, c) 15-ELO y d) 22,5-ELO. Todo ello a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa.

Es precisamente en este período transitorio donde interviene el sub-elemento de Kelvin-Voigt del modelo de Burgers ya que contempla un crecimiento de tipo exponencial desde la deformación instantánea hasta que se alcanza un régimen estacionario (quasi-lineal) de la fluencia. El parámetro elástico del sub-elemento de Kelvin-Voigt,  $\xi_{KV}$ , sigue una evolución similar a la descrita por el modelo de Maxwell, con valores decrecientes a media que incrementa el contenido en plastificante/compatibilizante. Los valores notablemente superiores del parámetro elástico del sub-elemento de Kelvin-Voigt,  $\xi_{KV}$ , comparados con los del sub-elemento de Maxwell,  $\xi_M$ , indican que la magnitud de la deformación de fluencia

atribuible al sub-elemento de Kelvin-Voigt es notablemente inferior a la que aporta el sub-elemento de Maxwell en el modelo global de Burgers.

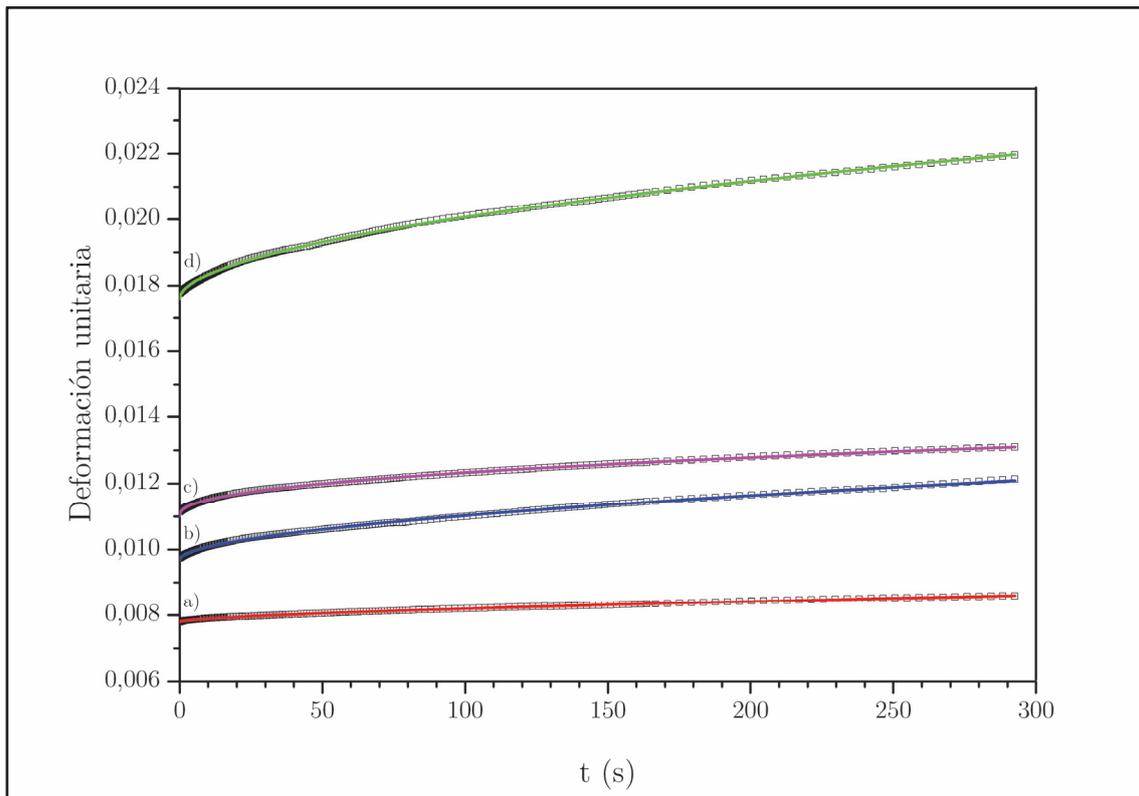
**Tabla IV.32.** Valores numéricos correspondientes a las constantes elástica ( $\xi_M$ ,  $\xi_{KV}$ ), viscosa ( $\eta_M$ ,  $\eta_{KV}$ ) y de tiempo ( $\tau_M$ ,  $\tau_{KV}$ ) del ajuste de los resultados experimentales de fluencia del PLA virgen y de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en plastificante (ELO) mediante el modelo de Burgers, a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa.

Contenido de ELO (%)	$\xi_M$ (MPa)	$\eta_M$ (GPa s)	$\tau_M$ (s)	$\xi_{KV}$ (MPa)	$\eta_{KV}$ (GPa s)	$\tau_{KV}$ (s)
PLA virgen	1069,2	3065,8	2867,4	27897,4	911,2	32,6
0,0	1279,6	4589,1	3586,4	59977,8	1750,6	29,2
7,5	1023,6	1602,3	1565,4	16689,9	333,2	20,0
15,0	894,9	2179,8	2435,8	14967,6	285,7	19,1
22,5	561,2	1022,3	1821,6	7372,3	244,8	33,2

En cuanto a las constantes de tiempo,  $\tau_{KV}$ , los valores relativamente bajos que se obtienen en el sub-elemento de Kelvin-Voigt son representativos del papel que desempeña este sub-elemento en el período de fluencia transitorio hasta que se alcanza el régimen quasi-lineal que se rige por el sub-elemento de Maxwell. Por otro lado, los valores más elevados de la constante de tiempo para el sub-elemento de Maxwell,  $\tau_M$ , indican que el modelo de Maxwell ofrece un mayor peso en los fenómenos de fluencia para tiempos elevados.

### 5.4. Modelo de Findley.

El modelo de Findley aporta el mejor ajuste de los diversos modelos empleados con valores de  $R^2 = 0,999$ . La Figura IV.83 muestra los ajustes matemáticos correspondientes a los resultados experimentales llevados a cabo a 45 °C para los cuatro biocompuestos estudiados, con distinto contenido en ELO.



**Figura IV.83.** Ajuste matemático de resultados experimentales de fluencia sobre biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en ELO mediante el modelo de Findley. a) PLA80-HCA20, b) 7,5-ELO, c) 15-ELO y d) 22,5-ELO. Todo ello a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa.

La Tabla IV.33 muestra un resumen de los diversos coeficientes que intervienen en la expresión básica de Findley. Evidentemente el parámetro ligado a la deformación instantánea (no dependiente del tiempo),  $\epsilon_0$ , está directamente relacionado con la capacidad de deformación del material. Así pues, el parámetro  $\epsilon_0$  está fuertemente ligado al contenido en plastificante. El biocompuesto de PLA80-HCA20 sin plastificar ofrece un valor de  $\epsilon_0$  de 0,0078, inferior al correspondiente al PLA sin cargas. Ello se debe al efecto rigidizante que aporta la carga lignocelulósica. En relación al contenido de plastificante ELO, el parámetro  $\epsilon_0$  se incrementa hasta valores de 0,0176 con un 22,5% de ELO. El parámetro  $A_F$  está ligado al módulo elástico en función del tiempo a través de una relación inversa, de tal manera que los valores más bajos se consiguen con el PLA virgen y el biocompuesto sin plastificar/compatibilizar. A medida que se incrementa el contenido en ELO, el coeficiente  $A_F$  se incrementa y, en consecuencia, el módulo de elasticidad en función del tiempo alcanza valores inferiores. En cuanto al valor del parámetro  $n_F$ , destacar

que se mantiene en valores en torno a 0,5 en los diferentes materiales, indicando que la variable tiempo afecta de modo similar a todos los materiales, independientemente de la composición.

**Tabla IV.33.** Valores numéricos correspondientes a los parámetros  $\epsilon_0$ ,  $A_F$  y  $n_F$  del ajuste de los resultados experimentales de fluencia del PLA virgen y de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en plastificante (ELO) mediante el modelo matemático de Findley, a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa.

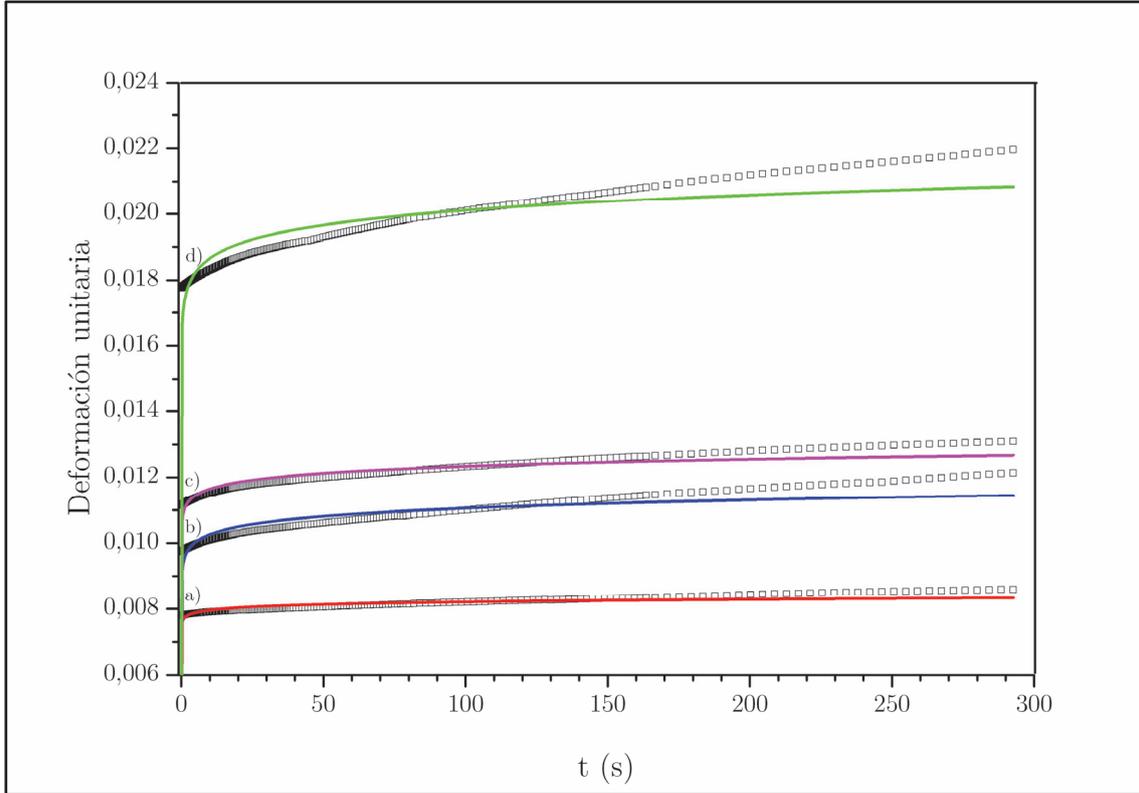
Contenido de ELO (%)	$\epsilon_0$ (tanto por uno)	$A_F$ (s <sup>-1</sup> )	$n_F$ (adimensional)
PLA virgen	$0,900 \cdot 10^{-2}$	$6,29 \cdot 10^{-5}$	0,535
0,0	$0,780 \cdot 10^{-2}$	$2,06 \cdot 10^{-5}$	0,644
7,5	$0,969 \cdot 10^{-2}$	$10,86 \cdot 10^{-5}$	0,545
15,0	$1,102 \cdot 10^{-2}$	$18,13 \cdot 10^{-5}$	0,429
22,5	$1,760 \cdot 10^{-2}$	$21,33 \cdot 10^{-5}$	0,532

## 5.5. Modelo de Bailey-Norton.

Como se ha descrito previamente, el modelo de Bailey-Norton es un modelo que permite establecer la relación entre las tensiones aplicadas y las deformaciones con el tiempo a través de una ley de potencias. Los parámetros que intervienen en la expresión general de Bailey-Norton dependen de la temperatura. La principal versatilidad de este modelo es que permite simular las tres regiones características de los procesos de fluencia. Es precisamente este hecho el que limita su uso en procesos de fluencia bajo la acción de una tensión constante, caracterizados por una deformación inicial resultado de la respuesta elástica del material. El modelo de Bailey-Norton, no considera esta deformación inicial elástica y ello conduce a valores de  $R^2$  de los ajustes, relativamente bajos en comparación con los modelos de Burgers y de Findley, véase Figura IV.84.

En la Tabla IV.34 se muestran los valores obtenidos para los diferentes biocompuestos. El parámetro  $C_{BN1}$  y  $C_{BN2}$  están íntimamente ligados con la respuesta inicial en el material y, en consecuencia, en la respuesta elástica en los instantes iniciales del proceso de fluencia. Para un valor de tensión constante (10

MPa), el producto ( $C_{BN1} \cdot \sigma^{C_{BN2}}$ ) indica los valores de deformación iniciales tal y como se observa en la Figura IV.84.



**Figura IV.84.** Ajuste matemático de resultados experimentales de fluencia sobre biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en ELO mediante el modelo de Bailey-Norton. a) PLA80-HCA20, b) 7,5-ELO, c) 15-ELO y d) 22,5-ELO. Todo ello a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa.

Los resultados obtenidos están en concordancia con los resultados experimentales. A medida que incrementa el contenido en plastificante, la deformación elástica inicial es mayor y este producto, alcanza valores superiores. En relación al tercer parámetro de la expresión de Bailey-Norton ( $C_{BN3}$ ), merece la pena destacar que representa la dependencia con el tiempo de la deformación, mostrando la mayor o menor intensidad con la que se incrementa la deformación unitaria con el tiempo. Los valores de  $C_{BN3}$  no experimentan grandes cambios, si bien es cierto que, para materiales rígidos con escasa capacidad de deformación, dicho parámetro adopta valores bajos que se ven incrementados con la mejora en la plastificación.

**Tabla IV.34.** Valores numéricos correspondientes a los parámetros  $C_{BN1}$ ,  $C_{BN2}$  y  $C_{BN3}$  del ajuste de los resultados experimentales de fluencia del PLA virgen y de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en plastificante (ELO) mediante el modelo matemático de Bailey-Norton, a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa.

Contenido de ELO (%)	$C_{BN1}$ (MPa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$C_{BN2}$ (adimensional)	$C_{BN3}$ (adimensional)	$C_{BN1} \cdot \sigma^{C_{BN2}}$ (por uno)
PLA virgen	$0,31 \cdot 10^{-4}$	2,44	0,02	$8,54 \cdot 10^{-3}$
0,0	$2,66 \cdot 10^{-4}$	1,46	0,01	$7,67 \cdot 10^{-3}$
7,5	$7,02 \cdot 10^{-4}$	1,13	0,03	$9,47 \cdot 10^{-3}$
15,0	$1,96 \cdot 10^{-4}$	1,75	0,02	$1,10 \cdot 10^{-2}$
22,5	$5,69 \cdot 10^{-4}$	1,48	0,02	$1,72 \cdot 10^{-2}$

## 5.6. Conclusiones parciales.

El comportamiento viscoelástico en materiales poliméricos adquiere gran relevancia en tanto en cuanto la respuesta del material está condicionada a la variable tiempo. Entre las herramientas disponibles para llevar a cabo un análisis de dichos fenómenos y así, poder predecir el comportamiento de los materiales en función del tiempo, destacan los modelos físicos y empírico-matemáticos. Entre los modelos físicos, es posible realizar las siguientes consideraciones:

El modelo de Maxwell y de Kelvin-Voigt que consideran un acoplamiento en serie y en paralelo respectivamente de un resorte y un émbolo, representan una buena aproximación a los fenómenos de fluencia; sin embargo, los niveles de ajuste que se consiguen con los resultados experimentales en función del contenido en plastificante en biocompuestos PLA/HCA/ELO no es adecuado. Ambos modelos contemplan únicamente dos parámetros. La constante elástica de ambos modelos disminuye con el aumento de contenido en ELO, ya que este, reduce la naturaleza elástica y la rigidez del material. La constante elástica pasa de valores de aproximadamente 1256 MPa para el biocompuesto sin ELO hasta aproximadamente 535 MPa para el biocompuesto con el mayor contenido de ELO (22,5 % en peso), evidenciando, de esta manera, la mayor flexibilidad y el efecto de plastificación aportado por el ELO. En cuanto a la constante viscosa, también

disminuye con el contenido de ELO, ya que este actúa como un lubricante interno que facilita el flujo de material. Esta tendencia no se observa en el modelo de Kelvin-Voigt, ya que este modelo se adapta muy bien en los momentos iniciales del proceso de fluencia, donde la respuesta del material es exponencial creciente hasta alcanzar un régimen prácticamente lineal. Los valores relativamente bajos de la constante de tiempo obtenidos mediante el modelo de Kelvin-Voigt, muestran, de forma clara, la validez del modelo para tiempos cortos.

El modelo de Burgers, con cuatro parámetros, representa un acoplamiento en serie de un modelo básico de Maxwell y uno de Kelvin-Voigt, ofrece excelentes niveles de ajuste con los resultados experimentales con valores de  $R^2$  que oscilan entre 0,997 y 0,999. Es un modelo que explica, desde un punto de vista fenomenológico, la influencia del contenido en plastificante en la deformación creciente con el tiempo. Los valores de la constante elástica y viscosa tanto del modelo de Maxwell como del de Kelvin-Voigt disminuyen con el contenido en ELO, evidenciando un claro efecto de plastificación y su repercusión en las constantes elásticas y viscosas del modelo. El buen nivel de ajuste, indica la validez de este modelo para predecir la respuesta viscoelástica en biocompuestos PLA/HCA/ELO. El modelo ofrece un gran ajuste en las diferentes etapas que intervienen en el fenómeno de fluencia bajo tensión constante. De hecho, el modelo explica de forma adecuada la deformación elástica inicial, la deformación creciente exponencial en el régimen transitorio y la deformación en régimen quasi-lineal para tiempos elevados.

Entre los modelos empíricos-matemáticos, los derivados de leyes exponenciales como el de Findley y Bailey-Norton ofrecen posibilidades interesantes. Sin embargo, el modelo de Findley, al considerar una deformación elástica inicial, ofrece mejores ajustes que el modelo de Bailey-Norton. El modelo de Findley permite modelizar la deformación instantánea ( $\epsilon_0$ ), así como el régimen transitorio para tiempos cortos ( $A_F$ ) y el régimen quasi lineal para tiempos largos ( $n_F$ ), dando lugar a un modelo de gran solidez para la predicción de la respuesta viscoelástica. El valor de la constante  $\epsilon_0$ , representativo de la deformación inicial elástica, incrementa con el contenido en plastificante. En cuanto a la constante  $A_F$ , representativa del régimen transitorio, aumenta con el contenido en plastificante

mientras que el parámetro  $n_F$ , indicativo de la dependencia con el tiempo, se mantiene en valores en torno a 0,5.

Por su parte, el modelo de Bailey-Norton, también permite estimar la deformación inicial a través del producto  $C_{BN1} \cdot \sigma^{C_{BN2}}$ , con valores crecientes a medida que incrementa el contenido en plastificante mientras que la dependencia con el tiempo, representada a través del parámetro  $C_{BN3}$ , indica la naturaleza flexible o rígida del material, con valores bajos para biocompuestos PLA/HCA/ELO sin plastificante ( $C_{BN3} = 0,1$ ) y valores superiores para los biocompuestos plastificados ( $C_{BN3} = 0,2-0,3$ ).



## **V. Conclusiones**



Con respecto al objetivo de formular compuestos mediante una matriz de PLA y un refuerzo lignocelulósico de HCA, se puede concluir:

- La caracterización de los biocompuestos PLA/HCA muestra que la adición de partículas de HCA permite obtener materiales más rígidos cuanto mayor es el contenido de HCA.
- El módulo de flexión se incrementa considerablemente, pero la energía de impacto absorbida del compuesto con mayor contenido en HCA disminuye hasta la mitad del valor correspondiente al PLA virgen.
- El estudio SEM pone de manifiesto la falta de una fuerte interacción entre la matriz de PLA y el refuerzo de HCA siendo esta la responsable de los fenómenos de concentración de esfuerzos que inician la fractura.
- La caracterización térmica ha determinado la poca influencia que tiene el contenido de HCA sobre el proceso de transición vítrea y el de fusión, pues la  $T_g$  y la  $T_m$  son muy similares a las del PLA virgen. Por el contrario, la cristalización fría,  $T_{cf}$ , se ve adelantada con respecto a la del PLA virgen. Esto se debe a que el grado de cristalización aumenta con el contenido de HCA.
- Las partículas lignocelulósicas presentes en la HCA proporcionan un ligero efecto de nucleación en las cadenas de PLA lo que conduce a un incremento de la cristalización la cual, tiene un efecto positivo sobre la estabilidad dimensional del compuesto PLA/HCA, que junto con la alta dispersión de las partículas de HCA actúan como punto de bloqueo, dificultando la movilidad de las cadenas poliméricas.
- Esta movilidad restringida de las cadenas es la causante también de la disminución del CDTL con el aumento del contenido de HCA.
- Estos resultados ponen de manifiesto que los biocompuestos biobasados con matriz de PLA y un contenido de refuerzo de HCA entre 20 y 30%

son los más atractivos desde el punto de vista industrial, ya que son los que ofrecen un mejor balance de propiedades mecánicas, pero con cierto carácter frágil.

- La naturaleza termoplástica de este material permite ser procesado mediante técnicas convencionales de extrusión e inyección de moldes, hasta para altos contenidos de refuerzo, 40%, con acabados superficiales similares a la madera.
- Estos materiales pueden ser utilizados como WPCs en industrias de construcción (vallado, cubiertas, piso) o automoción como parte decorativa.

Con respecto al objetivo de optimizar los compuestos PLA/HCA mediante la utilización de compatibilizadores y/o plastificantes de origen natural para la mejora de las propiedades globales, se puede concluir:

- Los resultados obtenidos ponen de manifiesto el efecto dual proporcionado por el ELO, por una parte, contribuye a plastificar el PLA con una notable disminución de la  $T_g$ , y por otra, el aceite vegetal actúa como agente de acoplamiento mediante interacciones potenciales con grupos hidroxilos tanto de las partículas lignocelulósicas como con grupos terminales de la cadena de PLA. Este efecto sinérgico que proporciona el ELO, mejora sustancialmente las propiedades globales de los biocompuestos de PLA/HCA con un 20% fijo en peso de HCA.
- Con respecto a las propiedades mecánicas, la presencia de ELO conlleva a inferiores propiedades resistentes, tales como la tracción y la flexión, módulo elástico y de flexión y dureza Shore D, pero, por el contrario, las propiedades dúctiles sufren un aumento considerable con el aumento del contenido de ELO introducido. El alargamiento a la rotura pasa de un valor de 3,1% para el compuesto de partida sin ELO (0-ELO) a un valor de 17% para el compuesto con mayor cantidad de ELO adicionado (22,5-

ELO). Hay una importante disminución del hueco o espacio entre la interfase PLA/HCA evitando así la concentración de tensiones que aparecía en los biocompuestos del sistema PLA/HCA.

- Los materiales resultantes poseen mejores propiedades dúctiles y facilidad de fabricación debido al efecto plastificante del ELO y mejores propiedades mecánicas como consecuencia del efecto acoplamiento, proporcionado por la cantidad óptima de aceite vegetal, 15% en peso de ELO, entre el refuerzo lignocelulósico y la matriz de ácido poliláctico.

Con respecto al objetivo de analizar la influencia tanto del contenido en HCA como en ELO en la utilización de estos compuestos en ambientes húmedos o incluso sumergidos, se puede concluir:

- El incremento de la masa de los biocompuestos en función del tiempo de inmersión en agua, presenta un comportamiento que se rige por las Leyes de Fick.
- Durante el proceso de degradación hidrolítica, la adición de partículas de HCA aumenta considerablemente los valores de absorción de agua por inmersión. La naturaleza hidrofílica de las partículas lignocelulósicas de HCA hace que aumenten su tamaño. Hay un importante aumento de los coeficientes de difusión conforme aumenta el contenido de partículas lignocelulósicas en la formulación de los biocompuestos.
- La adición de ELO en el sistema PLA/HCA/ELO no afecta de forma significativa al porcentaje de agua absorbida. El coeficiente de difusión se mantiene igual e invariable para todos los compuestos de este sistema.
- El análisis térmico mediante DSC pone de manifiesto que la  $T_g$  en todos los materiales analizados, prácticamente permanece invariante, 66,5 °C, durante el proceso de degradación hidrolítica.

- Todos los compuestos de PLA con partículas lignocelulósicas, estudiados presentan una  $T_{cf}$  menor que los mismos materiales antes del envejecimiento debido al incremento de la movilidad de las cadenas de oligómeros (OLAs) del PLA que se forman durante la degradación hidrolítica.

Con respecto al objetivo de analizar la influencia del contenido de HCA y de ELO en el grado de biodegradabilidad de estos biocompuestos en condiciones de compost, se puede concluir:

- La pérdida de peso de los biocompuestos PLA/HCA sufre un retraso en el tiempo al añadirle partículas de naturaleza lignocelulósica respecto al PLA virgen. Tras 42 días de enterramiento las muestras de los biocompuestos con cargas naturales lignocelulósicas alcanzan pérdidas de peso alrededor del 90%.
- La adición de ELO, en los biocompuestos de PLA/HCA/ELO, provoca que el proceso de biodegradación en condiciones de compost sea más lento, pues tras 42 días los compuestos con ELO las pérdidas de peso se sitúan alrededor del 60%.

Con respecto al objetivo de desarrollar, implementar y validar modelos matemáticos de viscoelasticidad que se adapten a la naturaleza dual (elástico y viscosa) de los biocompuestos, se puede concluir:

- Los modelos simples de Maxwell y de Kelvin-Voigt parametrizan el comportamiento viscoelástico mediante una constante elástica y una viscosa. La elástica, en ambos modelos, disminuye con el aumento de contenido en ELO, al disminuir esta la rigidez de los compuestos. La constante viscosa sigue el mismo comportamiento tan solo en el modelo de Maxwell. El de Kelvin-Voigt tiene validez para tiempos relativamente cortos.

- EL modelo compuesto de Burgers, parametriza 4 parámetros, 2 elásticos y 2 viscosos, y ofrece excelentes ajustes, con valores de  $R^2$  próximos a 1. Las constantes elásticas y viscosas disminuyen con el aumento de ELO adicionado, indicando el efecto plastificante del aceite natural. Se adapta perfectamente en el momento inicial, deformación elástica, con un comportamiento exponencial creciente y para tiempos elevados, comportamiento viscoso, con un régimen quasi-lineal.
- Los modelos matemáticos de Findley y Bailey-Norton parametrizan el modelo mediante ajustes de funciones exponenciales. El modelo de Findley obtiene mejores niveles de ajuste ya que considera una deformación elástica inicial.

El estudio realizado pone de manifiesto que los WPCs de PLA/HCA con adición de ELO, como plastificante/agente de acoplamiento natural, son materiales de alta eficiencia para su uso como *Wood Plastic Composites*. Para obtener un equilibrio de propiedades, el contenido en peso de HCA ha de estar entre 20-30%, mientras que el de ELO debe situarse entre el 15-22,5%. Ofrecen un bajo impacto medioambiental y pueden desintegrarse totalmente en un período relativamente corto, entre 42-49 días, en condiciones de compost, contribuyendo positivamente al desarrollo sostenible.



## **VI. Líneas de Trabajo Futuras**



Finalizado el trabajo marcado para desarrollar esta tesis doctoral, y en vista de los resultados obtenidos, surgen nuevas líneas de actuación para continuar el estudio en el campo de los “*Green Composites*” y poder así optimizar tanto las propiedades globales como la minimización en el impacto medioambiental. Las líneas de trabajo surgidas se encaminan en las direcciones siguientes:

- Estudiar y optimizar un tratamiento superficial de las partículas de HCA con la finalidad de obtener una mejor interacción entre dichas partículas y la matriz polimérica de PLA. Se considera la posibilidad de trabajar con tratamientos de hidrofobización con el empleo de compuestos derivados de aceites vegetales, así como tratamientos con plasmas gaseosos debido a su alto rendimiento medioambiental.
- Estudiar otros métodos de formulación de este tipo de materiales con el objetivo de conseguir biocompuestos. El proceso de extrusión/inyección ha puesto de manifiesto la dificultad de procesar compuestos con elevado contenido de HCA. Bajo este marco, se propone investigar en nuevos formatos de materiales que permitan mayores contenidos en HCA tales como los tableros de partículas aglomeradas. Teniendo en cuenta estas consideraciones, se plantea trabajar en el desarrollo de tableros aglomerados con partículas de HCA y resinas de alto rendimiento medioambiental derivadas de aceites vegetales y/o fibras de PLA.
- Profundizar en el mecanismo de retardo en el proceso de biodegradación/desintegración que aporta el ELO e intentar neutralizar su influencia en dicho proceso. Incorporar otros aceites vegetales modificados cuya influencia sobre el proceso de biodegradabilidad sea inferior.
- Cuantificar el nivel de migración de ELO en los procesos de degradación por inmersión en agua y por enterramiento en condiciones de compost. Tratar la superficie de los biocompuestos mediante técnicas de plasma o con tratamientos de fotopolimerización de injerto con el objetivo de limitar la migración del aceite vegetal.

- Implementar y validar modelos de viscoelasticidad avanzados para fenómenos de fluencia y relajación que permitan su aplicación en herramientas de cálculo en ingeniería basadas en el método de los elementos finitos y sirvan de nexo entre el desarrollo/caracterización de materiales y diseño/cálculo en ingeniería.

## **VII. Referencias**



- 
- [1] L. Averous y N. Boquillon, "**Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours**", Carbohydrate Polymers, **56**:2, 111-122 (2004).
- [2] G. Bogoeva-Gaceva, M. Avella, M. Malinconico, A. Buzarovska, A. Grozdanov, G. Gentile, y M.E. Errico, "**Natural fiber eco-composites**", Polymer Composites, **28**:1, 98-107 (2007).
- [3] A.K. Mohanty, M. Misra, y L.T. Drzal, "**Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world**", Journal of Polymers and the Environment, **10**:1-2, 19-26 (2002).
- [4] K. Madhavan Nampoothiri, N.R. Nair, y R.P. John, "**An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research**", Bioresource technology, **101**:22, 8493-8501 (2010).
- [5] L. Averous, "**Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review**", Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews, **C44**:3, 231-274 (2004).
- [6] V. Matejka, Z. Fu, J. Kukutschova, S. Qi, S. Jiang, X. Zhang, R. Yun, M. Vaculik, M. Heliova, y Y. Lu, "**Jute fibers and powderized hazelnut shells as natural fillers in non-asbestos organic non-metallic friction composites**", Materials & Design, **51**:847-853 (2013).
- [7] Y.Q. Yang, M. Murakami, y H. Hamada, "**Molding Method, Thermal and Mechanical Properties of Jute/PLA Injection Molding**", Journal of Polymers and the Environment, **20**:4, 1124-1133 (2012).
- [8] A. Etaati, S. Pather, Z. Fang, y H. Wang, "**The study of fibre/matrix bond strength in short hemp polypropylene composites from dynamic mechanical analysis**", Composites Part B-Engineering, **62**:19-28 (2014).
- [9] H.M. Akil, M.F. Omar, A.A.M. Mazuki, S. Safiee, Z.A.M. Ishak, y A. Abu Bakar, "**Kenaf fiber reinforced composites: A review**", Materials & Design, **32**:8-9, 4107-4121 (2011).
- [10] N.A. Ibrahim, W. Yunus, M. Othman, K. Abdan, y K.A. Hadithon, "**Poly(Lactic Acid) (PLA)-reinforced Kenaf Bast Fiber Composites: The Effect of Triacetin**", Journal of Reinforced Plastics and Composites, **29**:7, 1099-1111 (2010).
- [11] A.A. Yussuf, I. Massoumi, y A. Hassan, "**Comparison of Poly(lactic Acid)/Kenaf and Poly(lactic Acid)/Rise Husk Composites: The Influence of the Natural Fibers on the Mechanical, Thermal and Biodegradability Properties**", Journal of Polymers and the Environment, **18**:3, 422-429 (2010).
- [12] T. Lu, S. Liu, M. Jiang, X. Xu, Y. Wang, Z. Wang, J. Gou, D. Hui, y Z. Zhou, "**Effects of modifications of bamboo cellulose fibers on the improved mechanical properties of cellulose reinforced poly(lactic acid) composites**", Composites Part B-Engineering, **62**:191-197 (2014).
- [13] T. Mukherjee y N. Kao, "**PLA Based Biopolymer Reinforced with Natural Fibre: A Review**", Journal of Polymers and the Environment, **19**:3, 714-725 (2011).
- [14] A. Arbelaz, B. Fernandez, J.A. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte, y I. Mondragon, "**Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling**", Composites Science and Technology, **65**:10, 1582-1592 (2005).
- [15] A. Le Duigou, A. Bourmaud, P. Davies, y C. Baley, "**Long term immersion in natural seawater of Flax/PLA biocomposite**", Ocean Engineering, **90**:140-148 (2014).
- [16] K.-W. Kim, B.-H. Lee, H.-J. Kim, K. Sriroth, y J.R. Dorgan, "**Thermal and mechanical properties of cassava and pineapple flours-filled PLA bio-composites**", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **108**:3, 1131-1139 (2012).
- [17] D. Bategazzore, S. Bocchini, J. Alongi, A. Frache, y F. Marino, "**Cellulose extracted from rice husk as filler for poly(lactic acid): preparation and characterization**", Cellulose, **21**:3, 1813-1821 (2014).
- [18] Z. Li, X. Zhou, y C. Pei, "**Effect of Sisal Fiber Surface Treatment on Properties of Sisal Fiber Reinforced Polylactide Composites**", International Journal of Polymer Science, (2011).
- [19] A. Sharma, S. Suresh, y A. Dubey, "**Properties and Characteristics of Sisal Fibre Reinforced Composite**", en *Advances in Materials and Processing: Challenges and Opportunities*, B.S.S. Daniel and G.P. Chaudhari, Editors. (2012). p. 322.
- [20] E. Petinakis, L. Yu, G. Edward, K. Dean, H. Liu, y A.D. Scully, "**Effect of Matrix-Particle Interfacial Adhesion on the Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Wood-Flour Micro-Composites**", Journal of Polymers and the Environment, **17**:2, 83-94 (2009).
-

- [21] Y.-F. Shih y C.-C. Huang, "**Poly(lactic acid (PLA)/banana fiber (BF) biodegradable green composites**", Journal of Polymer Research, **18**:6, 2335-2340 (2011).
- [22] S. Singh y A.K. Mohanty, "**Wood fiber reinforced bacterial bioplastic composites: Fabrication and performance evaluation**", Composites Science and Technology, **67**:9, 1753-1763 (2007).
- [23] C. Way, D.Y. Wu, D. Cram, K. Dean, y E. Palombo, "**Processing Stability and Biodegradation of Poly(lactic acid (PLA) Composites Reinforced with Cotton Linters or Maple Hardwood Fibres**", Journal of Polymers and the Environment, **21**:1, 54-70 (2013).
- [24] R. Liu, J. Cao, S. Luo, y X. Wang, "**Effects of Two Types of Clay on Physical and Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Wood Flour Composites at Various Wood Flour Contents**", Journal of Applied Polymer Science, **127**:4, 2566-2573 (2013).
- [25] S. Pilla, S. Gong, E. O'Neill, R.M. Rowell, y A.M. Krzysik, "**Poly(lactide)-pine wood flour composites**", Polymer Engineering and Science, **48**:3, 578-587 (2008).
- [26] W.-H. Wang, H.-B. Huang, H.-H. Du, y H. Wang, "**Effects of Fiber Size on Short-Term Creep Behavior of Wood Fiber/HDPE Composites**", Polymer Engineering and Science, **55**:3, 693-700 (2015).
- [27] C. Xiong, R. Qi, y Y. Wang, "**Wood-Thermoplastic Composites from Wood Flour and High-Density Polyethylene**", Journal of Applied Polymer Science, **114**:2, 1160-1168 (2009).
- [28] A. Kaymakci, N. Ayrimis, F. Ozdemir, y T. Gulec, "**Utilization of Sunflower Stalk in Manufacture of Thermoplastic Composite**", Journal of Polymers and the Environment, **21**:4, 1135-1142 (2013).
- [29] F. Ali, Y.-W. Chang, S.C. Kang, y J.Y. Yoon, "**Thermal, mechanical and rheological properties of poly(lactic acid)/epoxidized soybean oil blends**", Polymer Bulletin, **62**:1, 91-98 (2009).
- [30] F. Gu, P. Hall, y N.J. Miles, "**Development of composites based on recycled polypropylene for injection moulding automobile parts using hierarchical clustering analysis and principal component estimate**", Journal of Cleaner Production, **137**:632-643 (2016).
- [31] T. Qiang, D. Yu, A. Zhang, H. Gao, Z. Li, Z. Liu, W. Chen, y Z. Han, "**Life cycle assessment on poly(lactide)-based wood plastic composites toughened with poly(hydroxyalkanoates)**", Journal of Cleaner Production, **66**:139-145 (2014).
- [32] K. Salasinska y J. Ryszkowska, "**Natural fibre composites from polyethylene waste and hazelnut shell: dimensional stability, physical, mechanical and thermal properties**", Composite Interfaces, **19**:5, 321-332 (2012).
- [33] M. Tasdemir, H. Biltekin, y G.T. Caneba, "**Preparation and Characterization of LDPE and PP-Wood Fiber Composites**", Journal of Applied Polymer Science, **112**:5, 3095-3102 (2009).
- [34] I. Turku, A. Keskiisaari, T. Karki, A. Puurtinen, y P. Marttila, "**Characterization of wood plastic composites manufactured from recycled plastic blends**", Composite Structures, **161**:469-476 (2017).
- [35] M. Chaharmahali, M. Tajvidi, y S.K. Najafi, "**Mechanical properties of wood plastic composite panels made from waste fiberboard and particleboard**", Polymer Composites, **29**:6, 606-610 (2008).
- [36] N. Petchwattana y S. Covavisaruch, "**Mechanical and Morphological Properties of Wood Plastic Biocomposites Prepared from Toughened Poly(lactic acid) and Rubber Wood Sawdust (Hevea brasiliensis)**", Journal of Bionic Engineering, **11**:4, 630-637 (2014).
- [37] J. Summerscales, N. Dissanayake, A. Virk, y W. Hall, "**A review of bast fibres and their composites. Part 2-Composites**", Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, **41**:10, 1336-1344 (2010).
- [38] L. Xie, H. Xu, Z.-P. Wang, X.-J. Li, J.-B. Chen, Z.-J. Zhang, H.-M. Yin, G.-J. Zhong, J. Lei, y Z.-M. Li, "**Toward faster degradation for natural fiber reinforced poly(lactic acid) biocomposites by enhancing the hydrolysis-induced surface erosion**", Journal of Polymer Research, **21**:3, 357 (2014).

- [39] Y. Altun, M. Dogan, y E. Bayramli, "**Effect of Alkaline Treatment and Pre-impregnation on Mechanical and Water Absorption Properties of Pine Wood Flour Containing Poly (Lactic Acid) Based Green-Composites**", *Journal of Polymers and the Environment*, **21**:3, 850-856 (2013).
- [40] B. Ferrero, T. Boronat, R. Moriana, O. Fenollar, y R. Balart, "**Green Composites Based on Wheat Gluten Matrix and Posidonia Oceanica Waste Fibers as Reinforcements**", *Polymer Composites*, **34**:10, 1663-1669 (2013).
- [41] S.M.B. Nachtigall, G.S. Cerveira, y S.M.L. Rosa, "**New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites**", *Polymer Testing*, **26**:5, 619-628 (2007).
- [42] V. Tserki, P. Matzinos, S. Kokkou, y C. Panayiotou, "**Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour**", *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, **36**:7, 965-974 (2005).
- [43] V. Tserki, P. Matzinos, y C. Panayiotou, "**Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler Part II. Development of biodegradable composites using treated and compatibilized waste flour**", *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, **37**:9, 1231-1238 (2006).
- [44] Y. Du, T. Wu, N. Yan, M.T. Kortschot, y R. Farnood, "**Fabrication and characterization of fully biodegradable natural fiber-reinforced poly(lactic acid) composites**", *Composites Part B-Engineering*, **56**:717-723 (2014).
- [45] A. Gregorova, M. Hrabalova, R. Kovalcik, y R. Wimmer, "**Surface Modification of Spruce Wood Flour and Effects on the Dynamic Fragility of PLA/Wood Composites**", *Polymer Engineering and Science*, **51**:1, 143-150 (2011).
- [46] B. Ferrero, V. Fombuena, O. Fenollar, T. Boronat, y R. Balart, "**Development of natural fiber-reinforced plastics (NFRP) based on biobased polyethylene and waste fibers from Posidonia oceanica seaweed**", *Polymer Composites*, **36**:8, 1378-1385 (2015).
- [47] O. Gil-Castell, J.D. Badia, T. Kittikorn, E. Stromberg, A. Martinez-Felipe, M. Ek, S. Karlsson, y A. Ribes-Greus, "**Hydrothermal ageing of polylactide/sisal biocomposites. Studies of water absorption behaviour and Physico-Chemical performance**", *Polymer Degradation and Stability*, **108**:212-222 (2014).
- [48] R. Porebska, A. Rybak, B. Kozub, y R. Sekula, "**Polymer matrix influence on stability of wood polymer composites**", *Polymers for Advanced Technologies*, **26**:9, 1076-1082 (2015).
- [49] "<http://www.european-bioplastics.org>", activa a 10 de abril de 2017,
- [50] A.S. More, D.V. Palaskar, E. Cloutet, B. Gadenne, C. Alfes, y H. Cramail, "**Aliphatic polycarbonates and poly(ester carbonate)s from fatty acid derived monomers**", *Polymer Chemistry*, **2**:12, 2796-2803 (2011).
- [51] A. Nakayama, "**Development of Biobased Polyamides**", *Sen-I Gakkaishi*, **66**:11, P368-P372 (2010).
- [52] B.A.J. Noordover, D. Haveman, R. Duchateau, R. van Benthem, y C.E. Koning, "**Chemistry, Functionality, and Coating Performance of Biobased Copolycarbonates from 1,4:3,6-Dianhydrohexitols**", *Journal of Applied Polymer Science*, **121**:3, 1450-1463 (2011).
- [53] J.L.J. van Velthoven, L. Gootjes, B.A.J. Noordover, y J. Meuldijk, "**Bio-based, amorphous polyamides with tunable thermal properties**", *European Polymer Journal*, **66**:57-66 (2015).
- [54] I. Simkovic, "**What could be greener than composites made from polysaccharides?**", *Carbohydrate Polymers*, **74**:4, 759-762 (2008).
- [55] W. Chinsirikul, J. Rojsatean, B. Hararak, N. Kerddonfag, A. Aontee, K. Jaieau, P. Kumsang, y C. Sripethdee, "**Flexible and Tough Poly(lactic acid) Films for Packaging Applications: Property and Processability Improvement by Effective Reactive Blending**", *Packaging Technology and Science*, **28**:8, 741-759 (2015).
- [56] A.F. Sousa, C. Vilela, A.C. Fonseca, M. Matos, C.S.R. Freire, G.J.M. Gruter, J.F.J. Coelhob, y A.J.D. Silvestre, "**Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency**", *Polymer Chemistry*, **6**:33, 5961-5983 (2015).

- [57] M. Bootklad, S. Chantarak, y K. Kaewtatip, "**Novel biocomposites based on wheat gluten and rubber wood sawdust**", Journal of Applied Polymer Science, **133**:30, 6 (2016).
- [58] S. Hemsri, C. Thongpin, N. Supatti, P. Manomai, y A. Socharoentharn, "**Bio-based blends of wheat gluten and maleated natural rubber: morphology, mechanical properties and water absorption**", en *Coe on Sustainable Energy System*, B. Plangklang, H. Ohgaki, and S. PivsaArt, Editors. (2016), Elsevier Science Bv: Amsterdam. p. 264-273.
- [59] M. Wesolowska-Trojanowska, M. Tomczynska-Mleko, K. Terpilowski, M. Kawecka-Radomska, y S. Mleko, "**Ternary Biopolymer Based on Wheat Gluten, Whey Protein Concentrate and Montmorillonite**", Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, **26**:3, 555-562 (2016).
- [60] L. Fernandez-Espada, C. Bengoechea, F. Cordobes, y A. Guerrero, "**Protein/glycerol blends and injection-molded bioplastic matrices: Soybean versus egg albumen**", Journal of Applied Polymer Science, **133**:6, 9 (2016).
- [61] S. Tansaz y A.R. Boccaccini, "**Biomedical applications of soy protein: A brief overview**", Journal of Biomedical Materials Research Part A, **104**:2, 553-569 (2016).
- [62] R. Sablong, R. Duchateau, C.E. Koning, G. de Wit, D. van Es, R. Koelewijn, y J. van Haveren, "**Incorporation of Isosorbide into Poly(butylene terephthalate) via Solid-State Polymerization**", Biomacromolecules, **9**:11, 3090-3097 (2008).
- [63] W.C. Shearouse, L.M. Lillie, T.M. Reineke, y W.B. Tolman, "**Sustainable Polyesters Derived from Glucose and Castor Oil: Building Block Structure Impacts Properties**", Acs Macro Letters, **4**:3, 284-288 (2015).
- [64] G. Castillo-Dali, R. Velazquez-Cayon, M.A. Serrera-Figallo, A. Rodriguez-Gonzalez-Elipse, J.L. Gutierrez-Perez, y D. Torres-Lagares, "**Importance of Poly(lactic-co-glycolic acid) in Scaffolds for Guided Bone Regeneration: A Focused Review**", Journal of Oral Implantology, **41**:4, E152-E157 (2015).
- [65] A. Causa, G. Filippone, D. Acierno, C. Domingo, y A. Salerno, "**Surface Morphology, Crystallinity, and Hydrophilicity of Poly(epsilon-caprolactone) Films Prepared Via Casting of Ethyl Lactate and Ethyl Acetate Solutions**", Macromolecular Chemistry and Physics, **216**:1, 49-58 (2015).
- [66] M.S. Shoichet, "**Polymer Scaffolds for Biomaterials Applications**", Macromolecules, **43**:2, 581-591 (2010).
- [67] M.J.R. Virlan, D. Miricescu, A. Totan, M. Greabu, C. Tanase, C.M. Sabliov, C. Caruntu, y B. Calenic, "**Current Uses of Poly(lactic-co-glycolic acid) in the Dental Field: A Comprehensive Review**", Journal of Chemistry, **12** (2015).
- [68] S. Baidurah, S. Takada, K. Shimizu, K. Yasue, S. Arimoto, Y. Ishida, T. Yamane, y H. Ohtani, "**Evaluation of Biodegradability of Poly(butylene succinate-co-butylene adipate) on the Basis of Copolymer Composition Determined by Thermally Assisted Hydrolysis and Methylation-Gas Chromatography**", International Journal of Polymer Analysis and Characterization, **17**:1, 29-37 (2012).
- [69] L.H. Meng, C.C. Gao, L. Yu, G.P. Simon, H.S. Liu, y L. Chen, "**Biodegradable composites of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) reinforced by poly(lactic acid) fibers**", Journal of Applied Polymer Science, **133**:25, 6 (2016).
- [70] F. Jbilou, C. Joly, S. Galland, L. Belard, V. Desjardin, R. Bayard, P. Dole, y P. Degraeve, "**Biodegradation study of plasticised corn flour/poly(butylene succinate-co-butylene adipate) blends**", Polymer Testing, **32**:8, 1565-1575 (2013).
- [71] J.L. Audic y B. Chaufer, "**Properties of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) and sodium caseinate blends**", Journal of Applied Polymer Science, **125**:E459-E467 (2012).
- [72] X.J. Li, J.B. Chen, H. Xu, L. Xie, G.J. Zhong, R. Ran, X. Ji, y Z.M. Li, "**Strong and ductile poly(butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites fabricated by oscillation shear injection molding**", Journal of Applied Polymer Science, **133**:16, 11 (2016).
- [73] S.M. Davachi, B.S. Heidari, I. Hejazi, J. Seyfi, E. Oliaei, A. Farzaneh, y H. Rashedi, "**Interface modified polylactic acid/starch/poly epsilon-caprolactone antibacterial nanocomposite blends for medical applications**", Carbohydrate Polymers, **155**:336-344 (2017).
- [74] S. Kogikoski, M.S. Liberato, I.M. Factori, E.R. da Silva, C.L.P. Oliveira, R.A. Ando, y W.A. Alves, "**Polycaprolactone-Polyaniline Blend: Effects of the Addition of Cysteine on**

- the Structural and Molecular Properties*", Journal of Physical Chemistry C, **121**:1, 863-877 (2017).
- [75] X. Li, S.J. Zhang, X. Zhang, S.Y. Xie, G.H. Zhao, y L.F. Zhang, "**Biocompatibility and physicochemical characteristics of poly(epsilon-caprolactone)/poly(lactide-co-glycolide)/nano-hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering**", Materials & Design, **114**:149-160 (2017).
- [76] M. Nishida, T. Ogura, H. Shinzawa, M. Nishida, y W. Kanematsu, "**Tensile properties of polyhydroxyalkanoate/polycaprolactone blends studied by rheo-optical near-infrared (NIR) spectroscopy**", Journal of Molecular Structure, **1124**:92-97 (2016).
- [77] A. Anjum, M. Zuber, K.M. Zia, A. Noreen, M.N. Anjum, y S. Tabasum, "**Microbial production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and its copolymers: A review of recent advancements**", International Journal of Biological Macromolecules, **89**:161-174 (2016).
- [78] E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, y V. Alvarez, "**Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging**", Express Polymer Letters, **8**:11, 791-808 (2014).
- [79] G. Kaur y I. Roy, "**Strategies for Large-scale Production of Polyhydroxyalkanoates**", Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, **29**:2, 157-172 (2015).
- [80] B.S. Kushwah, A.V.S. Kushwah, y V. Singh, "**Towards understanding polyhydroxyalkanoates and their use**", Journal of Polymer Research, **23**:8, 14 (2016).
- [81] M.V. Reddy, G.N. Nikhil, S.V. Mohan, Y.V. Swamy, y P.N. Sarma, "**Pseudomonas otitidis as a potential biocatalyst for polyhydroxyalkanoates (PHA) synthesis using synthetic wastewater and acidogenic effluents**", Bioresource Technology, **123**:471-479 (2012).
- [82] N. Altaee, G.A. El-Hiti, A. Fahdil, K. Sudesh, y E. Yousif, "**Biodegradation of different formulations of polyhydroxybutyrate films in soil**", Springerplus, **5**:12 (2016).
- [83] S. Ansari y T. Fatma, "**Cyanobacterial Polyhydroxybutyrate (PHB): Screening, Optimization and Characterization**", Plos One, **11**:6, 20 (2016).
- [84] Y.P. Ding, W. Li, T. Muller, D.W. Schubert, A.R. Boccaccini, Q.Q. Yao, y J.A. Roether, "**Electrospun Polyhydroxybutyrate/Poly(epsilon-caprolactone)/58S Sol-Gel Bioactive Glass Hybrid Scaffolds with Highly Improved Osteogenic Potential for Bone Tissue Engineering**", Acs Applied Materials & Interfaces, **8**:27, 17098-17108 (2016).
- [85] Z. Vanovcanova, P. Alexy, J. Feranc, R. Plavec, J. Bockaj, L. Kalinakova, K. Tomanova, D. Perd'ochova, D. Sarisky, y I. Galisova, "**Effect of PHB on the properties of biodegradable PLA blends**", Chemical Papers, **70**:10, 1408-1415 (2016).
- [86] S.J. Modi, K. Cornish, K. Koelling, y Y. Vodovotz, "**Fabrication and improved performance of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) for packaging by addition of high molecular weight natural rubber**", Journal of Applied Polymer Science, **133**:37, 9 (2016).
- [87] M. Oner y B. Ilhan, "**Fabrication of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biocomposites with reinforcement by hydroxyapatite using extrusion processing**", Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, **65**:19-26 (2016).
- [88] K.C. Reis, L. Pereira, I. Melo, J.M. Marconcini, P.F. Trugilho, y G.H.D. Tonoli, "**Particles of Coffee Wastes as Reinforcement in Polyhydroxybutyrate (PHB) Based Composites**", Materials Research-Ibero-American Journal of Materials, **18**:3, 546-552 (2015).
- [89] L.V. Scalioni, M.C. Gutierrez, y M.I. Felisberti, "**Green composites of poly(3-hydroxybutyrate) and curaua fibers: Morphology and physical, thermal, and mechanical properties**", Journal of Applied Polymer Science, **134**:14, 13 (2017).
- [90] S. Li, C. Wang, X. Zhuang, Y. Hu, y F. Chu, "**Renewable Resource-Based Composites of Acorn Powder and Polylactide Bio-Plastic: Preparation and Properties Evaluation**", Journal of Polymers and the Environment, **19**:1, 301-311 (2011).
- [91] E.E. Tanase, M.E. Popa, M. Rapa, y O. Popa, "**PHB/Cellulose fibers based materials: physical, mechanical and barrier properties**", en *Conference Agriculture for Life, Life for Agriculture*, S.M. Cimpeanu, G. Fintineru, and S. Beciu, Editors. (2015), Elsevier Science Bv: Amsterdam. p. 608-615.

- [92] A. Baltazar-y-Jimenez y M. Sain, "**Effect of bismaleimide reactive extrusion on the crystallinity and mechanical performance of poly(lactic acid) green composites**", Journal of Applied Polymer Science, **124**:4, 3013-3023 (2012).
- [93] Y. Li, K. Venkateshan, y X.S. Sun, "**Mechanical and thermal properties, morphology and relaxation characteristics of poly(lactic acid) and soy flour/wood flour blends**", Polymer International, **59**:8, 1099-1109 (2010).
- [94] A.P. Mathew, K. Oksman, y M. Sain, "**Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC)**", Journal of Applied Polymer Science, **97**:5, 2014-2025 (2005).
- [95] B.L. Shah, S.E. Selke, M.B. Walters, y P.A. Heiden, "**Effects of wood flour and chitosan on mechanical, chemical, and thermal properties of polylactide**", Polymer Composites, **29**:6, 655-663 (2008).
- [96] Y.-F. Shih, C.-C. Huang, y P.-W. Chen, "**Biodegradable green composites reinforced by the fiber recycling from disposable chopsticks**", Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, **527**:6, 1516-1521 (2010).
- [97] K.S. Chun y S. Husseinsyah, "**Poly(lactic acid)/corn cob eco-composites: Effect of new organic coupling agent**", Journal of Thermoplastic Composite Materials, **27**:12, 1667-1678 (2014).
- [98] V.S.G. Silverajah, N.A. Ibrahim, W.M.Z.W. Yunus, H. Abu Hassan, y C.B. Woei, "**A Comparative Study on the Mechanical, Thermal and Morphological Characterization of Poly(lactic acid)/Epoxidized Palm Oil Blend**", International Journal of Molecular Sciences, **13**:5, 5878-5898 (2012).
- [99] O. Martin y L. Averous, "**Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems**", Polymer, **42**:14, 6209-6219 (2001).
- [100] S. Perinovic, B. Andricic, y M. Erceg, "**Thermal properties of poly(L-lactide)/olive stone flour composites**", Thermochimica Acta, **510**:1-2, 97-102 (2010).
- [101] A. Sodergard y M. Stolt, "**Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition**", Progress in Polymer Science, **27**:6, 1123-1163 (2002).
- [102] E.T.H. Vink, K.R. Rabago, D.A. Glassner, y P.R. Gruber, "**Applications of life cycle assessment to NatureWorks (TM) polylactide (PLA) production**", Polymer Degradation and Stability, **80**:3, 403-419 (2003).
- [103] E.W. Fischer, H.J. Sterzel, y G. Wegner, "**Investigation of Structure of Solution Grown Crystals of Lactide Copolymers by Means of Chemical-Reactions**", Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere, **251**:11, 980-990 (1973).
- [104] T.Y. Ke y X.Z. Sun, "**Effects of moisture content and heat treatment on the physical properties of starch and poly(lactic acid) blends**", Journal of Applied Polymer Science, **81**:12, 3069-3082 (2001).
- [105] H. Liu y J. Zhang, "**Research Progress in Toughening Modification of Poly(lactic acid)**", Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, **49**:15, 1051-1083 (2011).
- [106] T. Wan, G. Yang, T. Du, y J. Zhang, "**Tri-(butanediol-monobutyrates) Citrate Plasticizing Poly(lactic acid): Synthesis, Crystallization, Thermal, and Mechanical Properties**", Polymer Engineering and Science, **55**:1, 205-213 (2015).
- [107] S. Alimuzzaman, R.H. Gong, y M. Akonda, "**Biodegradability of Nonwoven Flax Fiber Reinforced Poly(lactic acid) Biocomposites**", Polymer Composites, **35**:11, 2094-2102 (2014).
- [108] A.A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, y S. Ahmed, "**Biological degradation of plastics: A comprehensive review**", Biotechnology Advances, **26**:3, 246-265 (2008).
- [109] N.D. Yaacob, H. Ismail, y S.S. Ting, "**Soil Burial of Poly(lactic acid)/Paddy Straw Powder Biocomposite**", Bioresources, **11**:1, 1255-1269 (2016).
- [110] H. Balakrishnan, A. Hassan, M. Imran, y M.U. Wahit, "**Aging of Toughened Poly(lactic acid) Nanocomposites: Water Absorption, Hygrothermal Degradation and Soil Burial Analysis**", Journal of Polymers and the Environment, **19**:4, 863-875 (2011).
- [111] M. Karamanlioglu y G.D. Robson, "**The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic acid) (PLA) coupons buried in compost and soil**", Polymer Degradation and Stability, **98**:10, 2063-2071 (2013).
- [112] S. Karlsson y A.C. Albertsson, "**Biodegradable polymers and environmental interaction**", Polymer Engineering and Science, **38**:8, 1251-1253 (1998).

- [113] J. Lunt, "**Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers**", *Polymer Degradation and Stability*, **59**:1-3, 145-152 (1998).
- [114] S.S. Ray, K. Yamada, A. Ogami, M. Okamoto, y K. Ueda, "**New polylactide/layered silicate nanocomposite: Nanoscale control over multiple properties**", *Macromolecular Rapid Communications*, **23**:16, 943-947 (2002).
- [115] P. Stloukal, S. Pekarova, A. Kalendova, H. Mattausch, S. Laske, C. Holzer, L. Chitu, S. Bodner, G. Maier, M. Slouf, y M. Koutny, "**Kinetics and mechanism of the biodegradation of PLA/clay nanocomposites during thermophilic phase of composting process**", *Waste Management*, **42**:31-40 (2015).
- [116] M. Deroine, A. Le Duigou, Y.-M. Corre, P.-Y. Le Gac, P. Davies, G. Cesar, y S. Bruzaud, "**Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater**", *Polymer Degradation and Stability*, **108**:319-329 (2014).
- [117] Y.-B. Luo, X.-L. Wang, y Y.-Z. Wang, "**Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the long-term hydrolytic degradation behavior of PLA**", *Polymer Degradation and Stability*, **97**:5, 721-728 (2012).
- [118] M.S. Islam, K.L. Pickering, y N.J. Foreman, "**Influence of Hygrothermal Ageing on the Physico-Mechanical Properties of Alkali Treated Industrial Hemp Fibre Reinforced Polylactic Acid Composites**", *Journal of Polymers and the Environment*, **18**:4, 696-704 (2010).
- [119] W.L. Tham, B.T. Poh, Z.A.M. Ishak, y W.S. Chow, "**Water Absorption Kinetics and Hygrothermal Aging of Poly(lactic acid) Containing Halloysite Nanoclay and Maleated Rubber**", *Journal of Polymers and the Environment*, **23**:2, 242-250 (2015).
- [120] B.W. Chieng, N.A. Ibrahim, W.M.Z.W. Yunus, y M.Z. Hussein, "**Plasticized Poly(lactic acid) with Low Molecular Weight Poly(ethylene glycol): Mechanical, Thermal, and Morphology Properties**", *Journal of Applied Polymer Science*, **130**:6, 4576-4580 (2013).
- [121] M. Murariu, A.D.S. Ferreira, M. Alexandre, y P. Dubois, "**Poly(lactide) (PLA) designed with desired end-use properties: 1. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances**", *Polymers for Advanced Technologies*, **19**:6, 636-646 (2008).
- [122] B.W. Chieng, N.A. Ibrahim, Y.Y. Then, y Y.Y. Loo, "**Epoxidized Vegetable Oils Plasticized Poly(lactic acid) Biocomposites: Mechanical, Thermal and Morphology Properties**", *Molecules*, **19**:10, 16024-16038 (2014).
- [123] R. Kumar, M.K. Yakubu, y R.D. Anandjiwala, "**Biodegradation of flax fiber reinforced poly lactic acid**", *Express Polymer Letters*, **4**:7, 423-430 (2010).
- [124] V.S.G. Silverajah, N.A. Ibrahim, N. Zainuddin, W.M.Z.W. Yunus, y H. Abu Hassan, "**Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Poly(lactic acid)/Epoxidized Palm Olein Blend**", *Molecules*, **17**:10, 11729-11747 (2012).
- [125] J. Alam, M. Alam, M. Raja, Z. Abduljaleel, y L.A. Dass, "**MWCNTs-Reinforced Epoxidized Linseed Oil Plasticized Polylactic Acid Nanocomposite and Its Electroactive Shape Memory Behaviour**", *International Journal of Molecular Sciences*, **15**:11, 19924-19937 (2014).
- [126] Y. Xu, Q. Wu, Y. Lei, y F. Yao, "**Creep behavior of bagasse fiber reinforced polymer composites**", *Bioresource Technology*, **101**:9, 3280-3286 (2010).
- [127] N. Burgos, V.P. Martino, y A. Jimenez, "**Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid**", *Polymer Degradation and Stability*, **98**:2, 651-658 (2013).
- [128] K. Shinyama, S. Fujita, y J. Inst Elect Engineers, "**The Effects of Plasticizer on the Mechanical and Electrical Characteristics of PLA**". Iseim 2008: Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating. (2008).
- [129] Y. Yu, Y. Cheng, J. Ren, E. Cao, X. Fu, y W. Guo, "**Plasticizing effect of poly(ethylene glycol)s with different molecular weights in poly(lactic acid)/starch blends**", *Journal of Applied Polymer Science*, **132**:16, (2015).
- [130] C. Zhang, W. Wang, Y. Huang, Y. Pan, L. Jiang, Y. Dan, Y. Luo, y Z. Peng, "**Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by epoxidized natural rubber**", *Materials & Design*, **45**:198-205 (2013).

- [131] O. Fenollar, D. Garcia, L. Sanchez, J. Lopez, y R. Balart, "**Optimization of the curing conditions of PVC plastisols based on the use of an epoxidized fatty acid ester plasticizer**", *European Polymer Journal*, **45**:9, 2674-2684 (2009).
- [132] O. Fenollar, D. Garcia-Sanoguera, L. Sanchez-Nacher, J. Lopez, y R. Balart, "**Characterization of the curing process of vinyl plastisols with epoxidized linseed oil as a natural-based plasticizer**", *Journal of Applied Polymer Science*, **124**:3, 2550-2557 (2012).
- [133] E.A.J. Al-Mulla, W.M.Z.W. Yunus, N.A.B. Ibrahim, y M.Z. Ab Rahman, "**Properties of epoxidized palm oil plasticized poly(lactic acid)**", *Journal of Materials Science*, **45**:7, 1942-1946 (2010).
- [134] N. Prempeh, J. Li, D. Liu, K. Das, S. Maiti, y Y. Zhang, "**Plasticizing Effects of Epoxidized Sun Flower Oil on Biodegradable Poly(lactide) Films: A Comparative Study**", *Polymer Science Series A*, **56**:6, 856-863 (2014).
- [135] D.N. Saheb y J.P. Jog, "**Natural fiber polymer composites: A review**", *Advances in Polymer Technology*, **18**:4, 351-363 (1999).
- [136] M. Sercer, P. Raos, y M. Rujnic-Sokele, "**Processing of Wood-Thermoplastic Composites**", *International Journal of Material Forming*, **2**:721-724 (2009).
- [137] Y. Copur, C. Guler, M. Akgul, y C. Tascioglu, "**Some chemical properties of hazelnut husk and its suitability for particleboard production**", *Building and Environment*, **42**:7, 2568-2572 (2007).
- [138] C. Stevigny, L. Rolle, N. Valentini, y G. Zeppal, "**Optimization of extraction of phenolic content from hazelnut shell using response surface methodology**", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **87**:15, 2817-2822 (2007).
- [139] Y. Xu, E.N. Sismour, J. Parry, M.A. Hanna, y H. Li, "**Nutritional composition and antioxidant activity in hazelnut shells from US-grown cultivars**", *International Journal of Food Science and Technology*, **47**:5, 940-946 (2012).
- [140] "<http://www.fao.org>", activa a 10 de abril de 2017,
- [141] G. Faludi, G. Dora, K. Renner, J. Moczo, y B. Pukanszky, "**Improving interfacial adhesion in pla/wood biocomposites**", *Composites Science and Technology*, **89**:77-82 (2013).
- [142] F. Sarasini, D. Puglia, E. Fortunati, J.M. Kenny, y C. Santulli, "**Effect of Fiber Surface Treatments on Thermo-Mechanical Behavior of Poly(Lactic Acid)/Phormium Tenax Composites**", *Journal of Polymers and the Environment*, **21**:3, 881-891 (2013).
- [143] Y. Wang, R. Qi, C. Xiong, y M. Huang, "**Effects of Coupling Agent and Interfacial Modifiers on Mechanical Properties of Poly(lactic acid) and Wood Flour Biocomposites**", *Iranian Polymer Journal*, **20**:4, 281-294 (2011).
- [144] H. Xie, P. Jarvi, M. Karesoja, A. King, I. Kilpelainen, y D.S. Argyropoulos, "**Highly Compatible Wood Thermoplastic Composites from Lignocellulosic Material Modified in Ionic Liquids: Preparation and Thermal Properties**", *Journal of Applied Polymer Science*, **111**:5, 2468-2476 (2009).
- [145] C.-S. Wu, "**Renewable resource-based green composites of surface-treated spent coffee grounds and poly(lactide): Characterisation and biodegradability**", *Polymer Degradation and Stability*, **121**:51-59 (2015).
- [146] L. Agudo Medina, "**Técnicas Para la Determinación de Compuestos Antioxidantes en Alimentos**", *Autodidacta*, **9**:(2012).
- [147] R. Amorati y L. Valgimigli, "**Advantages and limitations of common testing methods for antioxidants**", *Free Radical Research*, **49**:5, 633-649 (2015).
- [148] M. Ma, S. Luo, Z. Hu, Z. Tang, y W. Zhou, "**Antioxidant properties of naturally brown-colored cotton fibers**", *Textile Research Journal*, **86**:3, 256-263 (2016).
- [149] S. Mohajer, R.M. Taha, R. Bin Ramli, y M. Mohajer, "**Phytochemical constituents and radical scavenging properties of *Borago officinalis* and *Malva sylvestris***", *Industrial Crops and Products*, **94**:673-681 (2016).
- [150] M. Lopez-Velez, F. Martinez-Martinez, y C. Del Valle-Ribes, "**The study of phenolic compounds as natural antioxidants in wine**", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **43**:3, 233-244 (2003).
- [151] J. Raghavan y M. Meshii, "**Creep of polymer composites**", *Composites Science and Technology*, **57**:12, 1673-1688 (1997).

- [152] S.Y. Lee, H.S. Yang, H.J. Kim, C.S. Jeong, B.S. Lim, y J.N. Lee, "**Creep behavior and manufacturing parameters of wood flour filled polypropylene composites**", *Composite Structures*, **65**:3-4, 459-469 (2004).
- [153] B. Jozwiak, M. Orczykowska, y M. Dziubinski, "**Fractional Generalizations of Maxwell and Kelvin-Voigt Models for Biopolymer Characterization**", *Plos One*, **10**:11, (2015).
- [154] P. Georgiopoulos, E. Kontou, y A. Christopoulos, "**Short-term creep behavior of a biodegradable polymer reinforced with wood-fibers**", *Composites Part B-Engineering*, **80**:134-144 (2015).
- [155] M.A. Mosiewicki, N.E. Marcovich, y M.I. Aranguren, "**Creep Behavior of Wood Flour Composites Made from Linseed Oil-Based Polyester Thermosets**", *Journal of Applied Polymer Science*, **121**:5, 2626-2633 (2011).
- [156] D.N. Robinson, W.K. Binienda, y M.B. Ruggles, "**Creep of polymer matrix composites. I: Norton/Bailey creep law for transverse isotropy**", *Journal of Engineering Mechanics-Asce*, **129**:3, 310-317 (2003).
- [157] A.P. Mathew, K. Oksman, y M. Sain, "**The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid**", *Journal of Applied Polymer Science*, **101**:1, 300-310 (2006).
- [158] G.L. Peterson, "**Review of the Foline Phenol Protein Quantitation Method of Lowry, Rosebrough, Farr and Randall**", *Analytical Biochemistry*, **100**:2, 201-220 (1979).
- [159] E. Parparita, R.N. Darie, C.-M. Popescu, M.A. Uddin, y C. Vasile, "**Structure-morphology-mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites**", *Materials & Design*, **56**:763-772 (2014).
- [160] M.P. Arrieta, M.D. Samper, J. Lopez, y A. Jimenez, "**Combined Effect of Poly(hydroxybutyrate) and Plasticizers on Polylactic acid Properties for Film Intended for Food Packaging**", *Journal of Polymers and the Environment*, **22**:4, 460-470 (2014).
- [161] M. Chanda, "**Introduction to Polymer Science and Chemistry: A Problem-Solving Approach**", Taylor & Francis Group, **978-1-4665-5385-9**:(2013).
- [162] K. Adamska, A. Voelkel, y A. Berlinska, "**The solubility parameter for biomedical polymers-Application of inverse gas chromatography**", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **127**:202-206 (2016).
- [163] R. Auras, B. Harte, y S. Selke, "**An overview of polylactides as packaging materials**", *Macromolecular Bioscience*, **4**:9, 835-864 (2004).
- [164] Y. Yang, Z. Xiong, L. Zhang, Z. Tang, R. Zhang, y J. Zhu, "**Isosorbide dioctoate as a "green" plasticizer for poly(lactic acid)**", *Materials & Design*, **91**:262-268 (2016).
- [165] M. Abu Ghalia y Y. Dahman, "**Investigating the effect of multi-functional chain extenders on PLA/PEG copolymer properties**", *International Journal of Biological Macromolecules*, **95**:494-504 (2017).
- [166] M. Barletta, P. Moretti, E. Pizzi, M. Puopolo, V. Tagliaferri, y S. Vesco, "**Engineering of Poly Lactic Acids (PLAs) for melt processing: Material structure and thermal properties**", *Journal of Applied Polymer Science*, **134**:8, (2017).
- [167] M.A. Ghalia y Y. Dahman, "**Investigating the effect of multi-functional chain extenders on PLA/PEG copolymer properties**", *International journal of biological macromolecules*, **95**:494-504 (2017).
- [168] A. Jahandideh y K. Muthukumarappan, "**Star-shaped lactic acid based systems and their thermosetting resins; synthesis, characterization, potential opportunities and drawbacks**", *European Polymer Journal*, **87**:360-379 (2017).
- [169] B. Zhang, X. Bian, S. Xiang, G. Li, y X. Chen, "**Synthesis of PLLA-based block copolymers for improving melt strength and toughness of PLLA by in situ reactive blending**", *Polymer Degradation and Stability*, **136**:58-70 (2017).
- [170] D.P. Pfister y R.C. Larock, "**Thermophysical properties of conjugated soybean oil/corn stover biocomposites**", *Bioresource Technology*, **101**:15, 6200-6206 (2010).
- [171] W.L. Tham, Z.A.M. Ishak, y W.S. Chow, "**Water Absorption and Hygrothermal Aging Behaviors of SEBS-g-MAH Toughened Poly(lactic acid)/Halloysite Nanocomposites**", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **53**:5, 472-480 (2014).

- [172] J.F. Balart, D. García-Sanoguera, R. Balart, T. Boronat, y L. Sánchez-Nacher, "**Manufacturing and Properties of Biobased Thermoplastic Composites From Poly(lactid acid) and Hazelnut Shell Wastes**", *Polymer Composites*, (2016).
- [173] G. Gorrasi y R. Pantani, "**Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters**", *Polymer Degradation and Stability*, **98**:5, 1006-1014 (2013).
- [174] C.-S. Wu, "**Preparation, Characterization, and Biodegradability of Renewable Resource-Based Composites from Recycled Polylactide Bioplastic and Sisal Fibers**", *Journal of Applied Polymer Science*, **123**:1, 347-355 (2012).
- [175] F. Luzi, E. Fortunati, D. Puglia, R. Petrucci, J.M. Kenny, y L. Torre, "**Study of disintegrability in compost and enzymatic degradation of PLA and PLA nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals extracted from Posidonia Oceanica**", *Polymer Degradation and Stability*, **121**:105-115 (2015).

## **VIII. Apéndices**



---

**LISTADO DE TABLAS**

Tabla I.1. Tratamientos químicos usados para la modificación de fibras naturales. ....	57
Tabla III.1. Propiedades físicas del PLA Ingeo Biopolymer 6201D y norma ASTM empleada para cuantificarlas. ....	79
Tabla III.2. Producción mundial de avellana en el año 2014 según FAO. ....	81
Tabla III.3. Composición de ácidos grasos presentes en el aceite de linaza epoxidado.....	82
Tabla III.4. Especificaciones más importantes del aceite de linaza epoxidado. ....	82
Tabla III.5. Formulación de cada biocompuesto del sistema PLA/HCA y su correspondiente nomenclatura. ....	83
Tabla III.6. Formulación y nomenclatura de cada biocompuesto del sistema PLA/HCA/ELO. ....	83
Tabla III.7. Composición del compost descrito por la norma. ....	96
Tabla IV.1. % en peso de la distribución del tamaño de partícula de harina de cáscara de avellana. ....	129
Tabla IV.2. Capacidad antioxidante de la harina de cáscara de avellana y compuestos que contiene. ....	134
Tabla IV.3. Propiedades a flexión de los biocompuestos con diferentes % en peso de harina de cáscara de avellana y del PLA puro. ....	135
Tabla IV.4. Resultados de los ensayos de resistencia a impacto y dureza Shore D para el PLA puro y sus compuestos con diferente contenido de HCA. ....	138
Tabla IV.5. Propiedades térmicas del PLA sin carga y de sus compuestos con diferentes cantidades (% en peso) de HCA obtenidas mediante DSC en el tramo 3. ....	151
Tabla IV.6. Entalpías asociadas a las transformaciones térmicas y cristalinidad de los biocompuestos con diferentes cantidades de HCA (% en peso) y del PLA sin carga. ....	152

Tabla IV.7. Resultados del estudio comparativo de los parámetros de la degradación térmica del PLA y biocompuestos PLA/HCA obtenidos por termogravimetría, TGA.....	157
Tabla IV.8. Resultados del estudio comparativo de los parámetros obtenidos mediante análisis TMA del PLA virgen y los biocompuestos PLA/HCA con distinto contenido de HCA.....	161
Tabla IV.9. Variación de G' en función del contenido de HCA para 4 temperaturas diferentes. .	162
Tabla IV.10. Resumen de los resultados obtenidos mediante análisis DMTA tanto del PLA sin carga como de sus biocompuestos con diferentes cantidades en peso de HCA.....	168
Tabla IV.11. Temperaturas de reblandecimiento Vicat (VST) y de deformabilidad por calor (HDT) para el PLA puro y sus biocompuestos con HCA.....	168
Tabla IV.12. Composición y codificación de los biocompuestos PLA/HCA/ELO. ....	176
Tabla IV.13. Resultados obtenidos en los ensayos de resistencia a impacto y dureza Shore D para los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO.....	183
Tabla IV.14. Constantes de atracción molar G para el plastificante ELO a 25 °C.....	193
Tabla IV.15. Principales características térmicas de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos de ELO y con un porcentaje en peso de HCA constante del 20%.....	201
Tabla IV.16. Resultados comparativos de las principales características térmicas del ensayo TGA y DTG para los compuestos PLA/HCA/ELO con diferente contenido de ELO y un contenido constante de HCA del 20% en peso. ....	204
Tabla IV.17. Resultados del estudio comparativo de los parámetros obtenidos mediante análisis TMA del sistema PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO y contenido constante de HCA del 20% en peso.....	206
Tabla IV.18. Variación de G' en función del contenido de ELO y 20% en peso de HCA para 4 temperaturas diferentes.....	209
Tabla IV.19. Resumen de los resultados obtenidos mediante análisis DMTA del sistema PLA/HCA/ELO para biocompuestos con distinto contenido de ELO.....	214

Tabla IV.20. Valores de D y $D_c$ para los biocompuestos del sistema PLA/HCA con distinto contenido de HCA. ....	239
Tabla IV.21. Valores de D y $D_c$ para los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO y un contenido fijo de HCA del 20% en peso. ....	240
Tabla IV.22. Características térmicas del PLA y de sus biocompuestos PLA/HCA con distintos contenidos de HCA antes y después del proceso de envejecimiento por inmersión en agua.....	242
Tabla IV.23. Características térmicas del compuesto 0-ELO (PLA80-HCA20) y sus biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO y un contenido fijo de HCA del 20% antes y después del proceso de envejecimiento por inmersión en agua.....	247
Tabla IV.24. Coordenadas colorimétricas, escala CIE $L^*a^*b^*$ , de los biocompuestos PLA/HCA antes y después de la inmersión en agua. ....	251
Tabla IV.25. Coordenadas colorimétricas, escala CIE $L^*a^*b^*$ , de los biocompuestos PLA/HCA/ELO antes y después de la inmersión en agua. ....	253
Tabla IV.26. Características térmicas del PLA virgen y de sus biocompuestos PLA/HCA con distintos contenidos de HCA antes de la degradación y después de 14 y 28 días de envejecimiento en condiciones de compost. ....	272
Tabla IV.27. Características térmicas de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distintos contenidos de ELO antes de la degradación y después de 14 y 28 días de envejecimiento en condiciones de compost. ....	276
Tabla IV.28. Coordenadas colorimétricas para los distintos biomateriales del sistema PLA/HCA antes y después de 14 días de degradación en condiciones de compost (escala CIE $L^*a^*b^*$ ). ....	281
Tabla IV.29. Coordenadas colorimétricas para los distintos biomateriales del sistema PLA/HCA/ELO antes y después de 14 días de degradación en condiciones de compost (escala CIE $L^*a^*b^*$ ). ....	282
Tabla IV.30. Valores numéricos correspondientes a las constantes elástica ( $\xi_M$ ), viscosa ( $\eta_M$ ) y de tiempo ( $\tau_M$ ) del ajuste de los resultados experimentales de fluencia del PLA virgen y de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en plastificante (ELO) mediante el modelo de Maxwell, a 45 °C y un $\sigma_0 = 10$ MPa. ....	291

Tabla IV.31. Valores numéricos correspondientes a las constantes elástica ( $\xi_{KV}$ ), viscosa ( $\eta_{KV}$ ) y de tiempo ( $\tau_{KV}$ ) del ajuste de los resultados experimentales de fluencia del PLA virgen y de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en plastificante (ELO) mediante el modelo de Kelvin-Voigt, a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa. ....293

Tabla IV.32. Valores numéricos correspondientes a las constantes elástica ( $\xi_M, \xi_{KV}$ ), viscosa ( $\eta_M, \eta_{KV}$ ) y de tiempo ( $\tau_M, \tau_{KV}$ ) del ajuste de los resultados experimentales de fluencia del PLA virgen y de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en plastificante (ELO) mediante el modelo de Burgers, a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa.....295

Tabla IV.33. Valores numéricos correspondientes a los parámetros  $\epsilon_0, A_F$  y  $n_F$  del ajuste de los resultados experimentales de fluencia del PLA virgen y de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en plastificante (ELO) mediante el modelo matemático de Findley, a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa. ....297

Tabla IV.34. Valores numéricos correspondientes a los parámetros  $C_{BN1}, C_{BN2}$  y  $C_{BN3}$  del ajuste de los resultados experimentales de fluencia del PLA virgen y de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en plastificante (ELO) mediante el modelo matemático de Bailey-Norton, a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa. ....299

---

**LISTADO DE FIGURAS**

Figura I.1. Capacidad de producción global de bioplásticos hasta 2016 y previsión hasta 2021 (Fuente: <i>European Bioplastics – Institute of Bioplastics and Biocomposite</i> 2016).....	29
Figura I.2. Clasificación de polímeros termoplásticos según su origen (petroquímico o procedente de recursos renovables) y su potencial biodegradación al final del ciclo de vida.....	30
Figura I.3. Estructura química del almidón: amilosa y amilopectina. ....	32
Figura I.4. Estructura química de la celulosa.....	33
Figura I.5. Polímeros biodegradables con estructuras químicas de poliésteres y copolímeros. ....	35
Figura I.6. Estructura química de polímeros lineales de origen bacteriano. ....	38
Figura I.7. Estructura química del ácido poliláctico.....	41
Figura I.8. Etapas implicadas en la producción de ácido poliláctico, PLA. ....	42
Figura I.9. Estereoisómeros de la molécula de ácido láctico. ....	43
Figura I.10. Posibles enlaces de hidrógeno entre las moléculas de los aceites vegetales epoxidados y las moléculas de PLA.....	51
Figura I.11. Clasificación de los tipos de fibras naturales (cortesía de Mukherjee).....	52
Figura I.12. Reacción química de la celulosa por compatibilización con la matriz polimérica. ....	58
Figura II.1. Esquema de la planificación desarrollada en este trabajo. ....	76
Figura III.1. Cáscara de avellana procedente de la avellana común o “Corylus”.....	80
Figura III.2. Representación de la Ley de Hooke de un sólido elástico. ....	97
Figura III.3. Representación esquemática del comportamiento puramente elástico bajo la acción de tensiones constantes. ....	98

Figura III.4. Representación de la Ley de Newton de un fluido newtoniano.....	99
Figura III.5. Representación esquemática del comportamiento puramente newtoniano bajo la acción de tensiones constantes. ....	99
Figura III.6. Representación esquemática del modelo viscoelástico de Maxwell.....	101
Figura III.7. Representación esquemática de la respuesta viscoelástica del modelo de Maxwell (fluencia, relajación y recuperación). ....	106
Figura III.8. Representación esquemática del modelo viscoelástico de Kelvin-Voigt. ....	107
Figura III.9. Representación esquemática de la respuesta viscoelástica del modelo de Kelvin-Voigt (fluencia, relajación y recuperación). ....	110
Figura III.10. Representación esquemática del modelo viscoelástico combinado de Burgers. ....	111
Figura III.11. Representación esquemática del modelo de Maxwell con “i” elementos. ....	114
Figura III.12. Representación esquemática del modelo de Kelvin-Voigt con “i” elementos. ....	115
Figura IV.1. Termograma obtenido del análisis DSC del PLA virgen. Se representan los tres tramos del programa realizado.....	122
Figura IV.2. Termogramas correspondientes al análisis TGA y a su primera derivada, DTG, para el PLA virgen.....	124
Figura IV.3. Termograma obtenido mediante análisis TMA del PLA sin carga.....	125
Figura IV.4. Análisis DMTA con los valores del módulo de almacenamiento, $G'$ , módulo de pérdidas, $G''$ y factor de amortiguamiento, $\tan \delta$ para el PLA virgen. ....	126
Figura IV.5. Morfología de las partículas de HCA mediante SEM, a) 500X y b) 1000X.....	130
Figura IV.6. Medición de dos partículas de HCA mediante SEM a 4000X, a) y b).....	131
Figura IV.7. Termogramas correspondientes al análisis TGA y a su primera derivada para las partículas de HCA. ....	133

---

Figura IV.8. Valores de la resistencia a flexión y del módulo de flexión en función del contenido de HCA.....	137
Figura IV.9. Valores de los ensayos de resistencia a impacto y dureza Shore D en función del contenido de HCA.....	139
Figura IV.10. Morfología de la superficie de fractura a impacto del PLA sin carga mediante análisis SEM, a) 200X; b) 500X. ....	142
Figura IV.11. Imágenes SEM de la superficie de fractura a impacto del compuesto PLA/HCA con 10% de HCA, a) 200X; b) 500X. ....	143
Figura IV.12. Imágenes SEM de la superficie de fractura a impacto del compuesto PLA/HCA con 20% de HCA, a) 200X; b) 500X. ....	144
Figura IV.13. Imágenes SEM de la superficie de fractura a impacto del compuesto PLA/HCA con 30% de HCA, a) 200X; b) 500X. ....	145
Figura IV.14. Imágenes SEM de la superficie de fractura a impacto del compuesto PLA/HCA con 40% de HCA, a) 200X; b) 500X. ....	146
Figura IV.15. Termogramas DSC del PLA y compuestos PLA/HCA con distinto contenido de partículas naturales, correspondientes al tramo 1 de calentamiento, [30, 200 °C] a 10 °C min <sup>-1</sup> ...148	
Figura IV.16. Termogramas DSC del PLA y compuestos PLA/HCA con distinto contenido de partículas naturales, correspondientes al tramo 2, programa de enfriamiento, [200,-50 °C] a 10 °C min <sup>-1</sup> . ....	149
Figura IV.17. Curvas calorimétricas DSC del PLA y compuestos PLA/HCA con distinto contenido de partículas naturales, correspondientes al tramo 3, calentamiento definitivo, [-50, 350 °C] a 10 °C min <sup>-1</sup> . ....	150
Figura IV.18. Tendencia de las entalpías normalizadas de cristalización en frío y de fusión y de la cristalinidad en función del contenido de HCA introducido. ....	154
Figura IV.19. Análisis comparativo de los termogramas TGA y de las curvas derivadas, DTG, de la HCA, del PLA puro y de los biocompuestos PLA/HCA.....	156

Figura IV.20. Estudio comparativo de las curvas resultantes del análisis TMA del PLA virgen y de los biocompuestos PLA/HCA con diferente contenido de HCA.....	160
Figura IV.21. Evolución del CDTL para el PLA virgen y sus biocompuestos PLA/HCA con diferentes cantidades de HCA. También se representa la $T_g$ .....	161
Figura IV.22. Variación de $G'$ , a) y de $G''$ , b) en función de la temperatura para el PLA virgen y los biocompuestos PLA/HCA. ....	164
Figura IV.23. Variación de $\tan \delta$ , en función de la temperatura para el PLA virgen y los biocompuestos PLA/HCA. ....	167
Figura IV.24. Variación de la densidad y de las temperaturas VST y HDT para los diferentes biocompuestos en función del contenido de HCA. ....	171
Figura IV.25. Efecto del contenido, % en peso, de ELO sobre las características de tracción de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con un contenido fijo de HCA del 20% en peso para todas las muestras. ....	177
Figura IV.26. Imágenes macroscópicas de probetas, de biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO, sometidas al ensayo de tracción, a) 7,5-ELO; b) 15-ELO y c) 22,5- ELO, manteniendo constante en todos ellos el contenido de HCA, 20% en peso. ....	180
Figura IV.27. Efecto del contenido de ELO, % en peso, sobre las características de flexión de los biocompuestos PLA/HCA/ELO, con un contenido fijo de HCA del 20% en peso. ....	181
Figura IV.28. Imágenes macroscópicas de probetas, de biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO, sometidas al ensayo de flexión, a) 7,5-ELO; b) 15-ELO y c) 22,5-ELO, con un 20% en peso fijo de HCA para todos ellos. ....	182
Figura IV.29. Detalle macroscópico de la zona de fractura de probetas PLA/HCA/ELO con distinto contenido en ELO, tras el ensayo de flexión, a) 7,5%; b) 15% y c) 22,5% de ELO, con 20% en peso fijo de HCA para todos los biocompuestos. ....	183
Figura IV.30. Imágenes FESEM de la superficie de criofractura del biocompuesto 0-ELO, sin plastificante: a) 1000X, b) 2500X, con un contenido de PLA del 80% y de HCA del 20%. ....	187
Figura IV.31. Imágenes FESEM de la superficie de criofractura del biocompuesto 7,5-ELO con contenido de ELO de 7,5%; PLA 72,5% y HCA 20%: a) 1000X, b) 2500X. ....	188

---

Figura IV.32. Imágenes FESEM de la superficie de criofractura del biocompuesto 15-ELO con contenido de ELO de 15%; PLA 65% y HCA 20: a) 1000X, b) 2500X. ....	190
Figura IV.33. Imágenes FESEM de la superficie de criofractura del biocompuesto 22,5-ELO con contenido de ELO de 22,5%; PLA 57,5% y HCA 20: a) 1000X, b) 2500X.....	191
Figura IV.34. Efecto extensor de cadena del ELO sobre la molécula de PLA. ....	195
Figura IV.35. Mecanismo propuesto de reacción entre la molécula de triglicérido de ELO, las partículas celulósicas de HCA y la molécula polimérica de PLA.....	196
Figura IV.36. Termogramas DSC correspondientes a la primera etapa, de calentamiento, [30, 200 °C] a 10 °C min <sup>-1</sup> de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido de plastificante y con un porcentaje en peso de HCA constante del 20%.....	198
Figura IV.37. Termogramas DSC correspondientes a la segunda etapa, de enfriamiento, [200, -50 °C] 10 °C min <sup>-1</sup> de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido en plastificante y con un porcentaje en peso de HCA constante del 20%. ....	199
Figura IV.38. Termogramas DSC de la tercera etapa, segundo calentamiento, [-50, 350 °C] 10 °C min <sup>-1</sup> de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido en plastificante y con un porcentaje en peso de HCA constante del 20%.....	200
Figura IV.39. Análisis comparativo de los termogramas TGA y DTG, de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distintas cantidades de ELO y un 20 % constante de HCA.....	203
Figura IV.40. Representación comparativa de las curvas obtenidas en el análisis TMA de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferente contenido de plastificante ELO y contenido constante del 20% en peso de HCA. ....	206
Figura IV.41. Representación de G', a), y de G'', b), para los compuestos con distinto contenido de ELO y 20% en peso de HCA constante, en función de la temperatura. ....	210
Figura IV.42. Variación de tan $\delta$ en función de la temperatura para el sistema PLA/HCA/ELO con diferente contenido de ELO y 20% en peso constante de HCA.....	213
Figura IV.43. Variación de las temperaturas VST y HDT y densidad para los biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes cantidades de ELO y un contenido constante del 20% en peso de HCA. ....	215

---

Figura IV.44. $M_t$ en función del tiempo de inmersión en agua a 23 °C para los biocompuestos PLA/HCA con distinto contenido en HCA. ....	223
Figura IV.45. Imágenes FESEM de la superficie del PLA virgen tras 130 días de inmersión en agua, a) 200X y b) 1000X. ....	225
Figura IV.46. Imágenes FESEM de la superficie del compuesto PLA/HCA con un 10% en peso de HCA tras 130 días de inmersión en agua, a) 200X y b) 1000X. ....	226
Figura IV.47. Imágenes FESEM de la superficie del compuesto PLA/HCA con un 20% en peso de HCA tras 130 días de inmersión en agua, a) 200X y b) 1000X. ....	227
Figura IV.48. Imágenes FESEM de la superficie del compuesto PLA/HCA con un 30% en peso de HCA tras 130 días de inmersión en agua, a) 200X y b) 1000X. ....	228
Figura IV.49. Imágenes FESEM de la superficie del compuesto PLA/HCA con un 40% en peso de HCA tras 130 días de inmersión en agua, a) 200X y b) 1000X. ....	229
Figura IV.50. $M_t$ en función del tiempo de inmersión en agua a 23 °C para los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido en ELO y un 20% en peso fijo de HCA. ....	231
Figura IV.51. Imágenes FESEM de la superficie del compuesto 7,5-ELO con un contenido de 7,5% en peso de ELO tras 130 días de inmersión en agua, a) 200X y b) 1000X. ....	233
Figura IV.52. Imágenes FESEM de la superficie del compuesto 15-ELO con un contenido de 15% en peso de ELO tras 130 días de inmersión en agua, a) 200X y b) 1000X. ....	234
Figura IV.53. Imágenes FESEM de la superficie del compuesto 22,5-ELO con un contenido de 22,5% en peso de ELO tras 130 días de inmersión en agua, a) 200X y b) 1000X. ....	235
Figura IV.54. $M_t$ en función de la raíz cuadrada del tiempo de inmersión en agua a 23 °C para los biocompuestos del sistema PLA/HCA con distinto contenido en HCA. ....	237
Figura IV.55. $M_t$ en función de la raíz cuadrada del tiempo de inmersión en agua a 23 °C para los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO con distinto contenido en ELO y un 20% en peso fijo de HCA. ....	238
Figura IV.56. Termogramas DSC tras 130 días de inmersión en agua del PLA virgen y sus compuestos PLA/HCA con distinto contenido de HCA. ....	241

---

Figura IV.57. Reacción química del proceso de hidrólisis de los grupos éster presentes en la cadena de PLA.....	243
Figura IV.58. Termogramas DSC tras 130 días de inmersión en agua del biocompuesto de partida 0-ELO y sus biocompuestos PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO y un contenido fijo de HCA del 20%.....	246
Figura IV.59. Aspecto macroscópico de las muestras de biocompuestos de PLA/HCA antes a) y después del proceso de envejecimiento por inmersión en agua, b) 10; c) 20; d) 30 y e) 40% en peso de HCA.....	249
Figura IV.60. Aspecto macroscópico de las muestras de biocompuestos PLA/HCA/ELO antes, a) y después del proceso de envejecimiento por inmersión en agua, b) 7,5; c) 15 y d) 22,5% en peso de ELO.....	250
Figura IV.61. Variación de $L^*$ , $M_t$ y $X_c(\%)$ en función del contenido de HCA de los biocompuestos PLA/HCA tras 130 días de inmersión en agua.....	252
Figura IV.62. Variación de $L^*$ , $M_t$ y $X_c(\%)$ en función del contenido de ELO de los biocompuestos PLA/HCA/ELO tras 130 días de inmersión en agua.....	254
Figura IV.63. Variaciones de las coordenadas colorimétricas $a^*$ y $b^*$ tanto para el sistema PLA/HCA con distinto contenido de HCA como para el sistema PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO antes y después del proceso de degradación por inmersión en agua.....	255
Figura IV.64. Pérdida de peso (%) del PLA virgen y sus biocompuestos PLA/HCA con distinto contenido de HCA en función del tiempo de degradación en condiciones de compost.....	257
Figura IV.65. Pérdida de peso (%) de los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO con distinto contenido de ELO en función del tiempo de degradación en condiciones de compost.....	259
Figura IV.66. Etapas de la biodegradación en condiciones de compost para el PLA virgen y sus biocompuestos del sistema binario PLA/HCA con distintos contenidos de HCA.....	261
Figura IV.67. Imágenes FESEM a 200X de las morfologías superficiales del PLA en función del tiempo de enterramiento en condiciones de compost, a) 2 semanas y b) 4 semanas.....	262

Figura IV.68. Imágenes FESEM (200X) de las superficies del sistema PLA/HCA en función del tiempo de enterramiento, a) 10; b)20; c) 30 y d) 40% de HCA, abcd) 2 semanas y a'b'c'd') 4 semanas. .....	263
Figura IV.69. Etapas de la biodegradación en condiciones de compost para los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO con distintos contenidos de ELO. ....	265
Figura IV.70. Imágenes FESEM (200X) de las superficies del sistema PLA/HCA/ELO en función del tiempo de enterramiento, a) 7,5%; b)15% y c) 22,5% de ELO, abc) 2 semanas y a'b'c') 4 semanas. .....	266
Figura IV.71. Termogramas DSC tras 14 días de enterramiento en condiciones de compost del PLA virgen y sus biocompuestos del sistema PLA/HCA con distintos contenidos de HCA. ....	268
Figura IV.72. Termogramas DSC tras 28 días de enterramiento en condiciones de compost del PLA virgen y sus biocompuestos del sistema PLA/HCA con distintos contenidos de HCA. ....	269
Figura IV.73. Variación de la $T_m$ del PLA virgen y la de sus biocompuestos PLA/HCA con distintos contenidos de HCA, antes y después de 14 y 28 días de envejecimiento en condiciones de compost. .....	271
Figura IV.74. Termogramas DSC tras 14 días de enterramiento en condiciones de compost de los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO con distintos contenidos de ELO. ....	275
Figura IV.75. Termogramas DSC tras 28 días de enterramiento en condiciones de compost de los biocompuestos del sistema PLA/HCA/ELO con distintos contenidos de ELO. ....	277
Figura IV.76. Variación de la $T_m$ de los biocompuestos PLA/HCA/ELO con distintos contenidos de ELO, antes y después de 14 y 28 días de envejecimiento en condiciones de compost.....	278
Figura IV.77. Pérdida de peso, $X_c(\%)$ y $L^*$ en función del contenido de HCA para los compuestos del sistema PLA/HCA tras 14 días de enterramiento. ....	283
Figura IV.78. Pérdida de peso, $X_c(\%)$ y $L^*$ en función del contenido de ELO para los compuestos del sistema PLA/HCA/ELO tras 14 días de enterramiento.....	284
Figura IV.79. Variaciones de las coordenadas colorimétricas $a^*$ y $b^*$ de la escala CIE $L^*a^*b^*$ tanto para el sistema PLA/HCA con distinto contenido de HCA como para el sistema PLA/HCA/ELO	

con distinto contenido de ELO antes y después de 14 días de degradación en condiciones de compost.  
 ..... 285

Figura IV.80. Ajuste matemático de resultados experimentales de fluencia sobre biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en ELO mediante el modelo de Maxwell. a) PLA80-HCA20, b) 7,5-ELO c) 15-ELO y d) 22,5-ELO. Todo ello a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa. .... 290

Figura IV.81. Ajuste matemático de resultados experimentales de fluencia sobre biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en ELO mediante el modelo de Kelvin-Voigt. a) PLA80-HCA20, b) 7,5-ELO, c) 15-ELO y d) 22,5-ELO. Todo ello a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa. .... 292

Figura IV.82. Ajuste matemático de resultados experimentales de fluencia sobre biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en ELO mediante el modelo de Burgers. a) PLA80-HCA20, b) 7,5-ELO, c) 15-ELO y d) 22,5-ELO. Todo ello a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa. .... 294

Figura IV.83. Ajuste matemático de resultados experimentales de fluencia sobre biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en ELO mediante el modelo de Findley. a) PLA80-HCA20, b) 7,5-ELO, c) 15-ELO y d) 22,5-ELO. Todo ello a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa. .... 296

Figura IV.84. Ajuste matemático de resultados experimentales de fluencia sobre biocompuestos PLA/HCA/ELO con diferentes contenidos en ELO mediante el modelo de Bailey-Norton. a) PLA80-HCA20, b) 7,5-ELO, c) 15-ELO y d) 22,5-ELO. Todo ello a 45 °C y un  $\sigma_0 = 10$  MPa. .... 298