

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES



TESIS DOCTORAL

**Fabricación y caracterización de
materiales compuestos ecológicos con
matriz polimérica de origen natural y
residuos vegetales industriales
procedentes de la fabricación de licores de
hierbas aromáticas**

Autor:

Néstor Montañés Muñoz

Dirigida por:

Dr. Teodomiro Boronat Vitoria
Dr. Octavio Ángel Fenollar Gimeno

Fecha:

Julio 2017

**A Circe y a mis hijos:
Néstor, Yago, Ciro y Circe**

AGRADECIMIENTOS:

En primer lugar, deseo agradecer al Dr. Teodomiro Boronat Vitoria y al Dr. Octavio Ángel Fenollar Gimeno su excepcional labor en la dirección de este trabajo, así como toda la ayuda que me han ofrecido. Sin ellos no hubiera podido llevar a buen puerto esta investigación.

A mis compañeros David, Vicent, Matías, Javi y Rafael Guarinos del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, y de forma muy especial a Lourdes y a Rafa por su inestimable apoyo, por sus consejos, por su paciencia, en fin, por estar siempre ahí acompañándome en el camino.

A la empresa Licores Sinc, S.A. y en concreto a María Ilario, por aportar el residuo de *Thymus Moroderi*.

A la Universidad de Alicante y en especial a la Dra. Nuria Burgos, por su ayuda en la caracterización de la capacidad antioxidante del residuo de *Thymus Moroderi*.

A todo el personal del Servicio de Microscopía de la Universitat Politècnica de València, por su asesoramiento y amabilidad a la hora de utilizar sus instalaciones.

En general a todas las personas que de una manera u otra han contribuido en el desarrollo de este trabajo.

Y de manera muy especial a Circe, el principio, el fin y el todo en mi vida y a mis hijos Néstor (Nesi), Yago, Ciro y la pequeña Circe, que corretea por la casa, por el tiempo que para realizar este trabajo les he robado.

«Fabricación y caracterización de Materiales Compuestos ecológicos con matriz polimérica de origen natural y residuos vegetales industriales procedentes de la fabricación de licores de hierbas aromáticas»

Resumen

El objetivo principal de esta investigación es estudiar la viabilidad de desarrollar un nuevo material compuesto, de origen completamente natural, obtenido de la combinación de un residuo industrial y de un polímero derivado del bioetanol de la caña de azúcar.

La empresa Licores Sinc, S.A. se dedica a la destilación de una gran variedad de bebidas alcohólicas. En los procesos de elaboración de los diferentes licores se producen importantes cantidades de residuos lignocelulósicos que no se utilizan para otro subproceso. El presente trabajo de investigación se centra en la revalorización del residuo de *Thymus Moroderi* de esta empresa, estudiando la posibilidad de emplear este residuo como carga de un material polimérico, en concreto de un biopolietileno obtenido de la caña de azúcar, con el objetivo de abaratar costes, reforzar dicha matriz polimérica y reducir el impacto medioambiental.

El *Thymus* ha sido y es empleado comúnmente en el sector herbolario, como especie, así como en la medicina popular por su acción estimuladora. Estudios recientes han demostrado que el *Thymus* posee también importantes propiedades antibacterianas y antioxidantes. El *Thymus Moroderi* es una variedad del género del *Thymus*. Dichas propiedades antioxidantes van a proporcionar un notable aumento de la estabilidad térmica a temperaturas moderadas del biocompuesto, aumentándose además el rango de temperatura de procesamiento.

La principal desventaja de este tipo de materiales compuestos es que los polímeros tienen una marcada naturaleza hidrófoba, mientras que las cargas lignocelulósicas poseen una naturaleza altamente hidrófila. Las interacciones que se producen entre la matriz plástica y las cargas de relleno son muy débiles, lo que genera que este tipo de materiales compuestos presenten unas relativamente pobres propiedades mecánicas. Para solucionar este problema son empleados los llamados agentes compatibilizantes. A través de una completa caracterización mecánica, morfológica, térmica y termomecánica-dinámica ha sido determinado de entre cuatro agentes cual es el más óptimo, así como el porcentaje más adecuado en el cual aplicarlo.

Pero además se pretende que este nuevo biocompuesto pueda utilizarse para inyectar determinados tipos de piezas mediante moldeo en un ámbito industrial. Para ello se ha efectuado un análisis reológico completo utilizando el modelo Cross-WLF, así como una simulación informática del proceso de inyección, la cual ha sido después validada experimentalmente empleando para ello un molde sensorizado.

«Fabricació i caracterització de Materials Compostos ecològics amb matriu polimèrica d'origen natural i residus vegetals industrials procedents de la fabricació de licors d'herbes aromàtiques»

Resum

L'objectiu principal d'aquesta investigació és estudiar la viabilitat de desenvolupar un nou material compost, d'origen completament natural, obtingut de la combinació d'un residu industrial i d'un polímer derivat del bioetanol de la canya de sucre.

L'empresa Licores Sinc, S.A. es dedica a la destil·lació d'una gran varietat de begudes alcohòliques. En els processos d'elaboració dels diferents licors es produeixen importants quantitats de residus lignocel·lulòsics que no s'utilitzen per a un altre fi. El present treball de investigació es centra en la revaloració del residu de *Thymus Moroderi* d'aquesta empresa, estudiant la possibilitat d'utilitzar aquest residu com a càrrega d'un material polimèric, en concret d'un biopolietilè obtingut de la canya de sucre, amb l'objectiu d'abaratir costos, reforçar la matriu polimèrica i reduir l'impacte mediambiental.

El *Thymus* ha estat i és utilitzat comunament en el sector herbolari, com a condiment, així com en la medicina popular per la seua acció estimuladora. Estudis recents han demostrat que el *Thymus* posseeix també importants propietats antibacterianes i antioxidants. El *Thymus Moroderi* és una varietat del gènere del *Thymus*. Aquestes propietats antioxidants van a proporcionar un notable augment de l'estabilitat tèrmica a temperatures moderades del biocompost, augmentant-a més el rang de temperatura de processament.

El principal desavantatge d'aquest tipus de materials compostos és que els polímers tenen una marcada naturalesa hidròfoba, mentre que les càrregues lignocel·lulósiques posseeixen una naturalesa altament hidròfila. Les interaccions que es produeixen entre la matriu plàstica i les càrregues de farciment són molt febles, de manera que aquest tipus de materials compostos presenten unes relativament pobres propietats mecàniques. Per solucionar aquest problema s'utilitzen els anomenats agents compatibilizants. A través d'una completa caracterització mecànica, morfològica, tèrmica i termo-mecànica-dinàmica ha estat determinat d'entre quatre agents quin és el més òptim, així com el percentatge més adequat en el qual aplicar-lo.

Però a més es pretén que aquest nou biocompost pugui utilitzar-se per injectar determinats tipus de peces mitjançant injecció en un àmbit industrial. Per a això s'ha efectuat una anàlisi reològic complet utilitzant el model Cross-WLF, així com una simulació informàtica del procés d'injecció, la qual ha estat després validada experimentalment emprant per a això un motlle sensoritzat.

«Processing and characterization of bio based composites made out of a polymeric matrix from natural source and industrial vegetable wastes obtained from the manufacture of aromatic herbal liqueurs»

Abstract

The main objective of this research is to study the feasibility of developing a new composite material, of entirely natural origin, obtained from the combination of industrial waste and a polymer derived from bioethanol from sugar cane.

The company Licores Sinc, S.A. is dedicated to the distillation of a great variety of alcoholic drinks. Different amounts of lignocellulosic waste are produced in the process of processing the different liquors, which are not used for another sub-process. The present research focuses on the revaluation of the residue of *Thymus Moroderi* of this company, studying the possibility of using this residue as a load of a polymer composite, in particular a biopolyethylene obtained from sugar cane, with the aim to reduce costs, strengthen the polymer matrix and reduce environmental impact.

Thymus is commonly used in the herbalist sector, as a condiment, as well as in folk medicine it is used for its stimulating action. Recent studies have shown that *Thymus* also possesses important antibacterial and antioxidant properties. *Thymus Moroderi* is a variety of the genus *Thymus*. Such antioxidant properties will provide a remarkable increase in the thermal stability at moderate temperatures of the biocomposite, further increasing the temperature range of processing.

The main problem of this type of composite materials is that the polymeric matrix has a pronounced hydrophobic nature, whereas the lignocellulosic load is from a highly hydrophilic nature. The interactions between the plastic matrix and the filler are very weak, which causes that these types of composites present poor mechanical properties. In order to solve this problem, compatibilizing agents are employed. Through a complete mechanical, morphological, thermal and thermo-mechanical-dynamics characterization it has been chosen the optimal agent among four candidates, as well as the most adequate percentage in which to apply it.

But it is also intended that this new biocomposite may be used to manufacture parts through injection molding in an industrial environment. In order to achieve this goal, a complete rheological analysis was carried out using the Cross-WLF model, as well as a computer simulation of the injection process, which was then experimentally validated using a sensorized mold.

INDICE DE CONTENIDOS:

I. INTRODUCCIÓN	17
1. ANTECEDENTES	19
2. BIOPOLIETILENO VERDE COMO FASE MATRIZ DEL NUEVO WPC.....	23
2.1. EL POLIETILENO	25
2.2. EL BIOPOLIETILENO.....	31
3. RESIDUO LIGNOCELULÓSICO DE <i>THYMUS MORODERI</i> COMO CARGA DEL NUEVO WPC	34
4. AGENTES COMPATIBILIZANTES PARA EL NUEVO WPC.	38
4.1. COMPATIBILIZACIÓN CON PEA.....	40
4.2. COMPATIBILIZACIÓN CON PVAE.....	41
4.3. COMPATIBILIZACIÓN CON PEGM.	42
4.4. COMPATIBILIZACIÓN CON PEMAGM.....	43
5. PROCESABILIDAD DE LOS NUEVOS BIOCOMPUESTOS.	45
II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN.....	47
1. OBJETIVOS.....	49
1.1. OBJETIVO PRINCIPAL.....	49
1.2. OBJETIVOS SECUNDARIOS.	49
2. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	51
2.1. ETAPA 1 – CARACTERIZACIÓN PREVIA DE LOS MATERIALES UTILIZADOS EN EL WPC DE BioPE Y RESIDUO DE <i>THYMUS MORODERI</i>	51
2.2. ETAPA 2 – ESTUDIO DE LA ADICIÓN DE DIFERENTES AGENTES COMPATIBILIZANTES PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL WPC DE BioPE Y RESIDUO DE <i>THYMUS MORODERI</i>	51
2.3. ETAPA 3 – OPTIMIZACIÓN DE LA CANTIDAD DE AGENTE COMPATIBILIZANTE EN EL SISTEMA BioPE Y RESIDUO DE <i>THYMUS</i> <i>MORODERI</i>	52
2.4. ETAPA 4 – ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE CARGA LIGNOCELULÓSICA EN EL SISTEMA BioPE/RESIDUO DE <i>THYMUS</i> <i>MORODERI</i> /AGENTE COMPATIBILIZANTE.	53
2.5. ETAPA 5 – CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA.	53
2.6. ETAPA 6 – MODELIZACIÓN REOLÓGICA.	54
2.7. ETAPA 7 – ANÁLISIS DE LA PROCESABILIDAD.	55
2.8. RESUMEN ESQUEMÁTICO DE LA PLANIFICACIÓN.....	55

III. EXPERIMENTAL	59
1. MATERIALES EMPLEADOS.	61
1.1. BIOPOLIETILENO (BioPE).....	61
1.2. THYMUS MORODERI.....	62
1.3. AGENTES COMPATIBILIZANTES.....	63
1.4. MATERIALES COMPUESTOS FORMULADOS.....	63
2. ELABORACIÓN DE LOS BIOCOMPUESTOS.....	65
2.1. SECADO.	65
2.2. TRITURADO GRUESO.	65
2.3. TRITURADO FINO.	66
2.4. MECLADO DE LA CARGA CON LA MATRIZ.....	66
3. EQUIPOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	67
3.1. INYECCIÓN.....	67
3.2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	71
3.3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.	72
3.4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.....	73
3.5. CARACTERIZACIÓN TERMO-MECÁNICA-DINÁMICA (DMA).....	75
3.6. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA.....	76
3.7. ANÁLISIS DE LA CAPACIDAD ANTIOXIDANTE.....	77
3.8. ANÁLISIS DE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE AGUA.....	78
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	79
1. DETERMINACIÓN DEL AGENTE COMPATIBILIZANTE Y DE LOS PORCENTAJES DE CARGA vs AGENTE COMPATIBILIZANTE.....	81
1.1. CARACTERIZACIÓN PREVIA DE LOS MATERIALES UTILIZADOS EN EL WPC DE BioPE Y RESIDUO DE <i>THYMUS MORODERI</i>	81
1.2. ESTUDIO DE LA ADICIÓN DE DIFERENTES AGENTES COMPATIBILIZANTES PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL WPC DE BioPE Y RESIDUO DE <i>THYMUS MORODERI</i>	93
1.3. OPTIMIZACIÓN DE LA CANTIDAD DE AGENTE COMPATIBILIZANTE POLIETILENO- <i>co</i> -GLICIDIL METACRILATO (PEGM) EN EL SISTEMA BioPE Y RESIDUO DE <i>THYMUS MORODERI</i>	120
1.4. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE CARGA LIGNOCELULÓSICA EN EL SISTEMA BioPE/RESIDUO DE <i>THYMUS MORODERI</i> /PEGM.....	141
2. CARACTERIZACIÓN - MODELIZACIÓN REOLÓGICA Y ANÁLISIS DE LA PROCESABILIDAD DE LOS NUEVOS BIOCOMPUESTOS.....	163
2.1. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA.....	163
2.2. MODELIZACIÓN REOLÓGICA.....	175

2.3. VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO Y ANÁLISIS DE LA PROCESABILIDAD.	185
2.4. CONCLUSIONES PARCIALES.....	194
V. CONCLUSIONES	197
VI. LÍNEAS FUTURAS.....	203
VII. APÉNDICES	207
1. ÍNDICE DE FIGURAS.....	209
2. ÍNDICE DE TABLAS.....	215
3. LISTADO DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.....	217
VIII. REFERENCIAS.....	219

I. INTRODUCCIÓN

1. ANTECEDENTES.

El imparable crecimiento de la conciencia medioambiental a nivel mundial, unido al agotamiento del petróleo y a la necesidad de la generación de modelos económicos de desarrollo sostenibles, está impulsando en los últimos años una intensificación considerable de la actividad investigadora en relación a los materiales ecológicos y "amigables" con el medioambiente.

Es una evidencia que términos como "renovable", "reciclable", "sostenible" o "biodegradable" no sólo representan conceptos muy importantes, sino que además son palabras que de alguna manera están marcando hoy por hoy una tendencia muy clara en un gran número de ámbitos o campos de actuación ([1] Satyanarayana y col., 2009).

Esta situación, y el cambio de paradigma que conlleva, es especialmente acuciante para las industrias del sector del plástico y de los materiales compuestos. El desafío al que se deberán someter las empresas que ejercen sus actividades en este sector, en los próximos años, y al que ya se están sometiendo, va a estar centrado en el desarrollo de nuevos materiales que, con un precio competitivo, presenten un alto rendimiento productivo, sin dejar de lado en ningún momento la optimización de la vertiente medioambiental.

En este sentido, el empleo de materiales obtenidos de recursos renovables está en pleno auge, ya que de esta forma se da una solución tanto a los problemas relacionados con el agotamiento del petróleo, como al impacto de la huella de carbono ([1] Satyanarayana y col., 2009; [2] Kord y col., 2016).

De hecho, ese enfoque está siendo la base principal de actuación de determinadas empresas que están desarrollando polímeros partiendo de recursos renovables, como por ejemplo la compañía Braskem con su biopolietileno (BioPE) sintetizado a partir de materias primas de base biológica, como lo es la caña de azúcar, mediante un proceso de producción bioquímico. En este sentido cabe comentar que diversos autores han realizado ya investigaciones empleando dicho BioPE de Braskem como matriz para la formulación de nuevos materiales compuestos ([3] Boronat y col., 2015; [4] Carbonell-Verdú y col., 2015; [5] Araújo y col., 2014; [6] Brito y col., 2012).

Es por todo ello que los "*Wood Plastic Composites*" (WPCs), los cuales de manera genérica están formados por la combinación de una fase matriz de un plástico de los catalogados como de uso común, con una fase de carga o de relleno de tipo leñoso, tanto en forma de fibra como de harina, están ganando cada día un mayor interés tanto en el ámbito científico, como en el empresarial, ya que estos materiales compuestos representan una solución viable y factible desde el punto de vista del procesado, siendo al mismo tiempo respetuosa con el medio ambiente.

Por su parte, los WPCs son un subgrupo particular dentro del grupo denominado "*Natural Fiber Reinforced Plastics*" (NFRPs), en el cual quedan

englobados los materiales compuestos elaborados con cualquier tipo de polímero como matriz y con cualquier tipo de carga lignocelulósica proveniente de recursos naturales ([1] *Satyanarayana y col., 2009*; [2] *Kord y col., 2016*).

Estos nuevos materiales compuestos de matriz termoplástica reforzada con fibras lignocelulósicas están siendo cada vez más empleados en diversos sectores como el de la automoción ([7] *Alves y col., 2010*; [8] *Ashori, 2008*; [9] *Shalwan y Yousif, 2013*; [10] *Farag, 2008*), el de la construcción ([11] *John y Thomas, 2008*; [12] *Christian y Billington, 2009*) o el del envase y el embalaje ([13] *Berthet y col., 2016*; [14] *Yang y col., 2006*), entre otros tantos.

Entre las ventajas que los WPCs y los NFRPs proporcionan es preciso destacar su bajo coste, su baja densidad, su alta rigidez y resistencia específica y la abundante disponibilidad de posibles cargas lignocelulósicas en desechos industriales ([15] *Syed y col., 2011*; [16] *Fortunati y col., 2016*), así como su contribución para prolongar las reservas de petróleo ([17] *Ferrero y col., 2013*; [18] *Matkó y col., 2005*; [19] *Thakur y col., 2016*). Asimismo las fibras naturales son más baratas y más abundantes que las cargas inorgánicas ([20] *Colom y col., 2003*; [21] *Habibi y col., 2008*).

Cabe comentar que además existe una tendencia reciente a utilizar rellenos lignocelulósicos con el fin de proporcionar acabados con una apariencia similar a la madera en los productos plásticos ([22] *Cicala y col., 2016*).

Por otra parte, es posible disponer de una amplia variedad de cargas lignocelulósicas que pueden ser obtenidas como subproductos tanto de la industria alimentaria y como de la agroforestal, contribuyendo además de esta forma a minimizar los problemas relacionados con la eliminación de estos subproductos, que en la mayoría de las ocasiones se convierten en residuos al no poder ser revalorizados de ninguna manera ([23] *Nourbakhsh y Ashori, 2010*; [24] *Bourne y col., 2007*).

En la actualidad, las fibras naturales son ampliamente usadas en biocompuestos, pudiendo ser obtenidas de diferentes plantas que son cultivadas precisamente para explotar su gran contenido en fibras, como el yute, el cáñamo, el kenaf o el sisal, u obtenidas como subproductos de los frutos de plantas cultivadas con otros propósitos, como residuos por ejemplo de las piñas o de los cocos ([25] *Faruk y col., 2012*; [26] *Avérous y Le Digabel, 2006*).

Existen numerosas investigaciones en relación a biocompuestos elaborados con fibras de diferentes plantas y/o frutos, como por ejemplo con fibras de plátano ([27] *Satpathy y Kothapalli, 2017*), de lino ([10] *Farag, 2008*), de cáñamo ([28] *Elkhaoulani y col., 2013*), de piña ([29] *Arib y col., 2006*), de coco ([30] *Olumuyiwa y col., 2012*), de maíz ([18] *Matkó y col., 2005*), o de arroz ([31] *Yang y col., 2007*), por citar algunas.

Enmarcada en este campo de actuación, la presente investigación se centra en la utilización de uno de los residuos lignocelulósicos que genera la empresa

local Licores Sinc, S.A., en el ejercicio de su actividad manufacturera de destilación de bebidas alcohólicas. En concreto se centra en la revalorización de los residuos de *Thymus Moroderi*.

Esta empresa, en los procesos de elaboración de los licores, produce importantes cantidades de residuos lignocelulósicos, que no se usan para ningún otro subproceso y son vertidos directamente a la basura. El objetivo principal que se plantea pues en este trabajo, es el desarrollo de un nuevo material compuesto, de origen completamente natural, obtenido de la combinación de un polímero derivado del bioetanol de la caña de azúcar, concretamente un biopolietileno que actuará como matriz del nuevo biocompuesto, con residuos de *Thymus Moroderi*, empleados como cargas o rellenos lignocelulósicos del nuevo material compuesto. De esta manera, no sólo se da provecho a un residuo industrial, sino que además el nuevo material compuesto presenta tanto la matriz, como la carga, de origen completamente natural.

El *Thymus Moroderi* es una pequeña planta con forma de arbusto, de hoja perenne, perteneciente al género del *Thymus*, siendo éste uno de los géneros de hierbas aromáticas con mayor relevancia en las zonas con climas calurosos y secos de la cuenca mediterránea, clima que se da en determinadas regiones del sureste de la Península Ibérica. El *Thymus* pertenece a la familia *Lamiaceae*, que agrupa más de 215 especies diferentes ([32] Horwath y col., 2008). El *Thymus*, con una larga lista de propiedades aromáticas y farmacológicas, ha sido empleado comúnmente desde épocas antiguas y se continúa utilizando en la actualidad en el sector herbolario, como especie en alimentación, así como en la medicina popular por su acción estimuladora sobre las funciones del organismo. Por otro lado, estudios recientes han demostrado que el *Thymus* posee también propiedades antibacterianas y antioxidantes, gracias a las cuales son muchas las potenciales aplicaciones que se pueden desarrollar con él tanto en la industria alimentaria, como en el sector del envasado ([33] Ruiz-Navajas y col., 2012; [34] Ruiz-Navajas y col., 2013). Y es por todas estas propiedades y bondades inherentes del *Thymus Moroderi*, por las que ha sido escogido para actuar como carga en la formulación del nuevo biocompuesto planteado.

Pero no todo son ventajas en el campo de los WPCs y de los NFRPs. Los polímeros tienen una marcada naturaleza hidrófoba, mientras que las cargas lignocelulósicas poseen una naturaleza altamente hidrófila. Así pues, las interacciones que se producen entre la matriz plástica y las cargas de relleno son muy débiles, lo que genera que este tipo de materiales compuestos presenten unas relativamente pobres propiedades mecánicas, ya que la falta de unión en la interfase entre la matriz y la carga impide una transferencia efectiva de las tensiones y los esfuerzos.

Para solucionar este problema son empleadas con éxito diversas soluciones, siendo que una de estas soluciones radica en la utilización de los llamados agentes compatibilizantes, los cuales son capaces de proporcionar una superficie hidrofóbica a la carga, aumentándose de esta forma la adherencia con los polímeros hidrofóbicos ([15] Syed y col., 2011; [35] Araujo y col.,

2008). En la presente investigación son evaluados cuatro agentes compatibilizadores diferentes con el fin de determinar cuál de ellos es el más óptimo en la mejora de las interacciones del sistema BioPE/*Thymus Moroderi*.

Así pues, este trabajo examina la posibilidad de emplear los residuos de *Thymus Moroderi* como material de relleno lignocelulósico para el desarrollo de nuevos biocompuestos formulados a partir de un biopolietileno como matriz de base biológica. La eficacia del tipo de compatibilizador, así como la cantidad óptima en la cual aditivarlo, son evaluadas en términos mecánicos, morfológicos, térmicos y termo-mecánicos-dinámicos, buscando lograr el mejor rendimiento final de los biocompuestos. Además, son analizadas las propiedades reológicas de los compuestos formulados con diferentes porcentajes de *Thymus Moroderi*, con el fin de evaluar el efecto de la carga sobre la procesabilidad de los nuevos materiales por moldeo por inyección.

2. BIOPOLIETILENO VERDE COMO FASE MATRIZ DEL NUEVO WPC.

Los polímeros se dividen en dos tipos principalmente, los termoplásticos y los termoestables, los cuales se diferencian por su respuesta ante la temperatura. Los polímeros termoestables, con estructura de redes tridimensionales una vez curados, entrecruzan aumentando su rigidez al transformarse en sólidos con el incremento inicial de la temperatura. Por el contrario, los polímeros termoplásticos se ablandan o funden repetidamente con el incremento de la temperatura. Asimismo, su estructura, y la morfología de sus cadenas poliméricas dispuestas en forma de ovillo con débiles uniones entre ellas, los diferencian aún más de los termoestables.

Los polímeros termoplásticos pueden presentar dos tipos de morfología: amorfa o semi-cristalina. Los polímeros amorfos consisten en cadenas moleculares configuradas aleatoriamente, sin ordenación entre ellas, como es el caso del poliestireno (PS) y del cloruro de polivinilo (PVC). Otros polímeros termoplásticos, como el polietileno (PE) o el polipropileno (PP), presentan en estado sólido una estructura formada por una matriz amorfa (con cadenas poliméricas desordenadas), en la que se hallan diseminadas cadenas con un grado alto de empaquetamiento u orden, que son llamadas zonas cristalinas. Estos polímeros muestran diferentes grados de cristalinidad, la cual condiciona las propiedades físicas y mecánicas de los mismos ([36] Wolcott y Englund, 1999; [37] Balart y col., 2003).

La zona cristalina de los termoplásticos semi-cristalinos es la que experimenta una transición con el incremento de la temperatura pasando el polímero a un estado fundido. Esto es, para fundir el material y llevarlo a un estado líquido viscoso es necesario aportar un calor adicional con el fin de romper esa estructura compacta, formada por un gran empaquetamiento de las cadenas, en las zonas cristalinas, de los polímeros semi-cristalinos. Por su parte, los polímeros amorfos no exhiben una verdadera fase de fusión, pero pueden reblandecer a un punto de flujo viscoso similar a un estado fundido.

Si bien existe una amplia variedad de termoplásticos disponibles para la fabricación de materiales compuestos, solo unos pocos son usados para la elaboración de WPCs. El principal criterio para la selección de los termoplásticos usados en los WPCs es la temperatura de fusión o reblandecimiento, siendo que ésta debe estar por debajo de la temperatura de degradación de las cargas lignocelulósicas, la cual se sitúa aproximadamente entre los 200 °C y los 220 °C ([38] Perinović y col., 2010).

Este criterio térmico restringe normalmente la selección a la familia de polímeros denominada Poliolefinas. Comúnmente los termoplásticos usados por tener un punto de fusión o de reblandecimiento adecuado para el procesado de los WPCs son el poliestireno (PS), el polietileno de alta densidad (HDPE), el polietileno de baja densidad (LDPE), el polipropileno (PP) y el policloruro de vinilo (PVC) ([8] Ashori, 2008; [36] Wolcott y Englund, 1999; [39] Zivkovic y col., 2016; [40] Kuo y col., 2009).

De entre ellos, el polietileno es uno de los más empleados, ya que es uno de los termoplásticos con mayor demanda, y no sólo para la fabricación de WPCs, tal y como se puede apreciar en la Figura 1, en la que se muestra la evolución registrada por el Centro Español de Plásticos del consumo nacional de los principales termoplásticos usados en la industria, en los últimos años ([41] CEP, 2014).

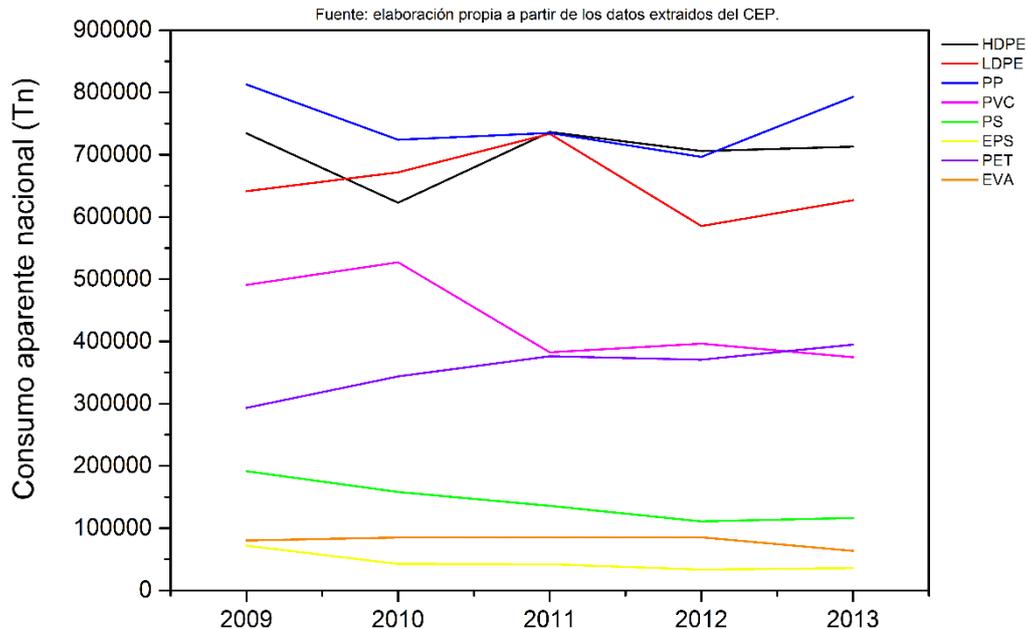


Figura 1.- Consumo en España de plásticos por tipos del 2009 al 2013.

Es por ello que se escoge el polietileno como matriz de los nuevos biocompuestos a desarrollar, por ser uno de los termoplásticos más utilizados en un gran número de aplicaciones y artículos de consumo, siendo que en esta investigación se va a usar un biopolietileno obtenido de recursos naturales.

De hecho, son muchos los trabajos en los que se aparece el polietileno como matriz de un WPC, como en el de Adhikary y col. que analizan la estabilidad dimensional y el comportamiento mecánico de un WPC basado en un polietileno de alta densidad reciclado vs uno virgen ([42] Adhikary y col., 2008), en el de Araujo y col. que estudian las propiedades térmicas de un compuesto de polietileno de alta densidad con fibras naturales ([35] Araujo y col., 2008), en el de George y col. que investigan acerca de los efectos del ambiente sobre las propiedades de compuestos de polietileno de baja densidad reforzados con fibra de hoja de piña ([43] George y col., 1998) o en el de Habibi y col. que se centra en el procesamiento y caracterización de compuestos reforzados de polietileno fabricados con fibras lignocelulósicas de residuos agroindustriales egipcios ([21] Habibi y col., 2008), por citar algunos.

2.1. EL POLIETILENO.

El polietileno (PE) es un polímero simple, muy empleado comúnmente como se ha visto anteriormente, inerte y barato. Su precio se mantiene normalmente entre los 1,3 €/Kg y los 1,5 €/Kg ([41] CEP, 2014). Existen diferentes tipos de polietileno, pero de manera general su estructura química queda representada como se muestra en la Figura 2.

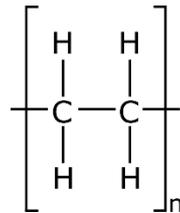
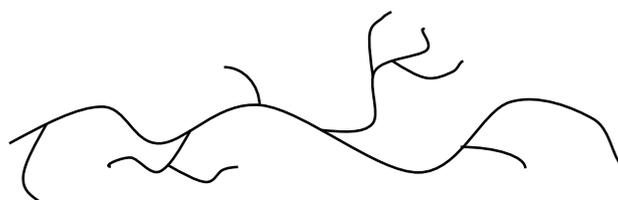


Figura 2.- Estructura del polietileno.

Como se puede apreciar, el polietileno consiste comúnmente en una combinación de compuestos orgánicos semejantes que se diferencian en el valor de "n". En definitiva, una molécula de polietileno consiste en una larga cadena de átomos de carbono, de manera que a cada uno de esos átomos de carbono se unen dos átomos de hidrógeno. En ocasiones algunos de esos átomos de carbono, en lugar de estar unidos a hidrógenos, están unidos a otras largas cadenas de polietileno. Este tipo de polietileno recibe la denominación de polietileno de baja densidad (LDPE) o ramificado. Por otra parte, cuando no se da esa ramificación, el polietileno es llamado polietileno de alta densidad (HDPE) o lineal. La ventaja del HDPE es que es mucho más resistente que el LDPE, pero en cambio la fabricación del de baja densidad es más sencilla, lo que repercute en que su precio sea más económico. En la Figura 3 se puede observar la representación gráfica de la estructura del HDPE y del LDPE.



Polietileno de alta densidad (HDPE)



Polietileno de baja densidad (LDPE)

Figura 3.- Estructura del HDPE vs el LDPE.

Inicialmente las aplicaciones del polietileno estaban basadas en sus excelentes propiedades como aislante eléctrico. De hecho, hasta el año 1945, la mayor parte del polietileno fabricado era destinado al recubrimiento de cables submarinos y de hilos conductores en general. Posteriormente adquirieron relevancia las aplicaciones centradas en su inercia y resistencia al agua.

En la actualidad la aplicación principal del polietileno es en el sector del envase y el embalaje, fabricándose con él toda clase de artículos de consumo como botellas, bolsas, geo-membranas, recipientes, etc. Merece una mención especial su aplicación en forma de film, a la que se destina un porcentaje importante de la producción total de polietileno ([41] CEP, 2014). Con este material se pueden lograr películas con espesores desde 0,025 mm, hasta 0,250 mm, con buenas propiedades mecánicas y con baja permeabilidad al vapor de agua. Estas cualidades lo hacen apto para empaquetar productos alimenticios, lo que unido a su flexibilidad a bajas temperaturas permite su empleo en neveras y congeladores.

Pero también es muy utilizado en el sector del juguete, en el de la construcción y en el de la electricidad y la electrónica, siendo que como se ha visto es una de las materias primas plásticas de consumo más masivo.

En la Figura 4 se muestran diferentes artículos fabricados con polietileno. En cuanto a las técnicas de procesado, el polietileno admite todos los métodos de conformado empleados habitualmente por la industria, como la inyección, la extrusión, el soplado, el rotomoldeo, el termoconformado, etc.

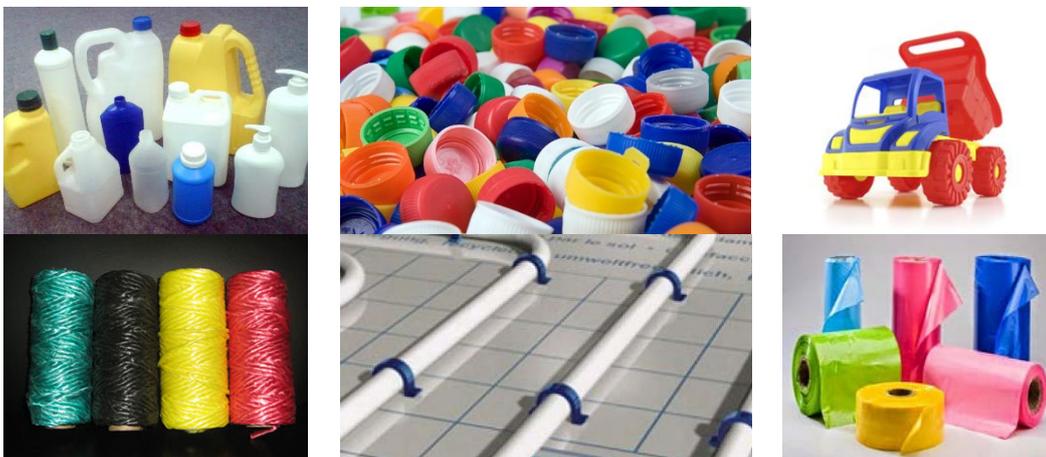


Figura 4.- Ejemplos de productos fabricados con polietileno.

Industrialmente el polietileno es producido partiendo de un monómero de etileno. Como se ha visto se rige por la fórmula C_2H_4 , consistiendo en un par de grupos metilenos (CH_2) unidos por un enlace doble. El etileno se fabrica de manera genérica partiendo de fuentes petroquímicas, pero también se puede obtener mediante la deshidratación del etanol. Mediante procesos de

polimerización, los cuales permiten la obtención de materiales poliméricos (estructuras de alto peso molecular) partiendo de estructuras o compuestos de bajo peso molecular (monómeros), se obtiene el polietileno. Estos procesos de polimerización son clasificados según la forma en que se efectúa el proceso y la naturaleza de las reacciones que se producen. Una clasificación bastante representativa, a la vez que sencilla, es la siguiente:

- Polimerización por adición (poliadición).
- Polimerización por condensación (policondensación).

La polimerización por adición es la más frecuente en los polímeros termoplásticos. Los monómeros de los que se parte suelen mostrar alguna insaturación por la que se logra la reacción de adición, mediante su activación con catalizadores adecuados. Estos procesos no generan subproductos y generalmente se da en polímeros de tipo vinílico. El polietileno (PE), el polipropileno (PP), el policloruro de vinilo (PVC), el teflón (PTFE) o el polimetil metacrilato (PMMA), entre otros, son polímeros obtenidos por poliadición ([44] Manson, 2012). En la Figura 5 se muestra un ejemplo del proceso de polimerización por adición de un polímero lineal. El que no se produzcan subproductos es un factor clave para la determinación de la calidad de los polímeros obtenidos por poliadición.

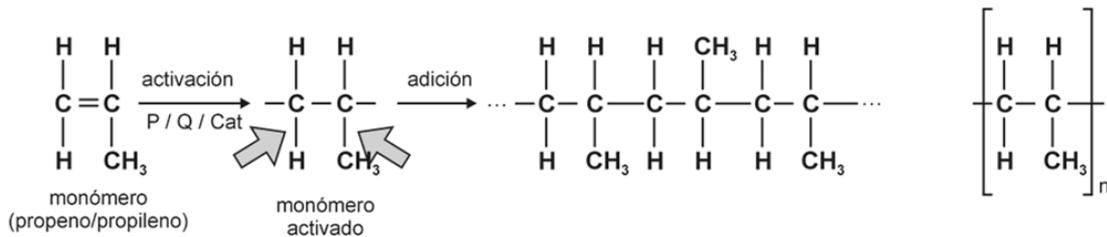


Figura 5.- Representación esquemática del proceso de polimerización de un polímero lineal mediante poliadición.

El etileno es una molécula considerablemente estable la cual polimeriza solamente en contacto con catalizadores altamente reactivos, debiendo para ello el etileno ser muy puro. En este sentido, especificaciones normales para el etileno son menos de 5 ppm de H_2O , oxígeno u otros alquenos y los contaminantes aceptables son N_2 , etano (precursor típico del etileno) y metano.

Por otra parte, el proceso de polimerización del etileno es altamente exotérmico, siendo que los catalizadores comúnmente empleados consisten en cloruros o en óxidos metálicos. Uno de los catalizadores más usados es el cloruro de titanio, también denominado catalizador Ziegler-Natta. Otro catalizador también muy empleado es el llamado catalizador de Phillips, el cual consiste en deposiciones de óxido de cromo en sílica. El polietileno también puede ser elaborado por la polimerización de radicales, pero se requiere entonces normalmente de equipos de alta presión, por lo que esta

variante presenta una utilidad limitada ([45] *Coutinho y col., 2003*; [46] *Razavi, 2000*).

Como ya se ha señalado con anterioridad, en función sobre todo de la densidad y de la ramificación, existen diferentes tipos de polietileno, cuyas propiedades mecánicas van a depender de manera considerable de variables del tipo como la extensión y modo de ramificación, el peso molecular o la estructura cristalina. Aunque la gama de polietilenos disponibles en el mercado es muy amplia, los más demandados son el polietileno de alta densidad (HDPE), el de baja densidad lineal (LLDPE) y el de baja densidad (LDPE). Seguidamente se listan los tipos de polietilenos más conocidos con su acrónimo en inglés:

- Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE).
- Polietileno de ultra bajo peso molecular (ULMWPE o PE-WAX).
- Polietileno de alto peso molecular (HMWPE).
- Polietileno de alta densidad (HDPE).
- Polietileno de alta densidad reticulado (HDXLPE).
- Polietileno reticulado (PEX o XLPE).
- Polietileno de media densidad (MDPE).
- Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE).
- Polietileno de baja densidad (LDPE).
- Polietileno de muy baja densidad (VLDPE).
- Polietileno clorado (CPE).

En cuanto a las propiedades físicas del polietileno, éste pertenece a la familia de los polímeros termoplásticos, la cual está formada por un conjunto de materiales con características similares desde el punto de vista de su estructura, que consiste en cadenas poliméricas lineales con un menor o mayor grado de ramificación. La consistencia sólida del material se logra por la conformación de un ovillo de las cadenas poliméricas entre las que se establecen enlaces de tipo secundario. Estos enlaces débiles son los que proporcionan al material la capacidad de fundirse con la aplicación de calor y es precisamente esta cualidad la que permite su procesabilidad mediante procesos de inyección, extrusión, etc. Es por ello que el polietileno es reciclable, ya que se puede fundir para elaborar con él un nuevo artículo o producto, pero no es biodegradable.

Como ya se ha comentado existen diferentes tipos de polietileno, y dependiendo de la cristalinidad y del peso molecular del tipo de polietileno en concreto, el punto de fusión y/o de transición vítrea puede ser o no observable y el rango de temperaturas en el que suceden estas transiciones ser diferente. Así pues, a modo de ejemplo, la temperatura de fusión, T_m , para los polietilenos comerciales de alta y media densidad se sitúa comúnmente en el rango de 125 a 135 °C. En cambio, para el polietileno de baja densidad la T_m está en el rango de 100 a 115 °C. En la Tabla 1 se exponen los valores típicos de algunas de las propiedades físicas más relevantes de los tipos de polietileno con mayor demanda.

Tabla 1.- Valores típicos de las principales propiedades de los tipos de polietileno con mayor demanda.

Propiedad	HDPE	LLDPE	LDPE
Temperatura de transición vítrea (°C)	-130 a -100	-70 a -25	-30 a -10
Temperatura de fusión (°C)	125 a 135	122 a 127	100 a 115
Entalpía de fusión (J·g ⁻¹)	293	---	---
Temperatura de degradación (°C)	480 a 498	475 a 485	475 a 490
Conductividad térmica (W·(m·K) ⁻¹)	0,33 a 0,53	---	0,30 a 0,34
Capacidad de calor específico (J·(g·K) ⁻¹)	1,8 a 2,7	---	1,8 a 3,4
Coefficiente de expansión térmica lineal (*10 ⁶ ·K ⁻¹)	200 a 250	200	400
Elongación a la rotura (%)	15 a 130	---	50 a 800
Modulo elástico (GPa)	0,4 a 0,7	0,05 a 0,1	0,1 a 0,3
Absorción de agua a saturación (%)	< 0,01	< 0,01	< 0,01

La rigidez del polietileno varía con la temperatura, reblandeciéndose conforme aumenta esta. Por otro lado, la tenacidad del polietileno a bajas temperaturas es inusual para un material con esa rigidez. Como se ha dicho, el polietileno es semi-cristalino, con un volumen de cristalinidad entre el 40% y el 80% dependiendo de la estructura de las cadenas (irregularidades y/o ramificaciones), de la velocidad de enfriamiento y de los procesos de estiramiento mecánico, factores todos que afectan al plegamiento y ordenación de las cadenas durante la fase de enfriamiento del polímero. Esa capacidad del polietileno para cristalizar va a afectar a las propiedades finales del mismo, ya que, generalmente, cuanto más cristalino es un polímero, más resistente y rígido es ([37] Balart y col., 2003; [47] Subramanian, 2017).

En referencia a las propiedades químicas, la amplia mayoría de polietilenos de grado comercial tanto de baja, como de media o alta densidad presentan una muy buena resistencia química, de manera que no son atacados ni por bases fuertes, ni por ácidos fuertes. El polietileno también resiste a los agentes reductores y a los oxidantes suaves. El comportamiento al fuego del polietileno viene caracterizado por una llama de color azul con la punta amarilla, con un desprendimiento de olor a parafina, siendo que este plástico continúa ardiendo a pesar de que se retire la fuente de la llama, produciéndose un goteo. El polietileno de manera genérica es soluble a altas temperaturas en hidrocarburos aromáticos, como lo son el tolueno o el xileno, o en disolventes clorados, como por ejemplo el tricloroetano o el triclorobenceno ([47] Subramanian, 2017).

Analizando ya los principales tipos de polietileno, el de alta densidad (HDPE) posee una densidad igual o mayor a 0,941 g·cm⁻³. Su grado de ramificación es bajo, presentando por tanto fuerzas intermoleculares fuertes, lo que repercute en una considerable resistencia a la tracción. En la polimerización del HDPE se usan catalizadores de Ziegler-Natta, de Phillips o también

catalizadores de metalloceno. La carencia de ramificaciones se consigue mediante la elección del catalizador más apropiado y mediante el ajuste y control de las condiciones de reacción durante el proceso de polimerización. El polietileno de alta densidad es muy empleado en artículos de envase y embalaje, tales como botellas de leche, de detergentes, recipientes para margarina, cubos, etc., pero con él también se fabrican tuberías y un porcentaje considerable de juguetes.

Por su parte, el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) tiene una densidad que se sitúa en el intervalo $0,915-0,941 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Los pesos moleculares del polietileno lineal están en el rango de 200000 a 500000, pudiendo ser mayores. El LLDPE es un polietileno esencialmente lineal, pero con un número considerable de ramas cortas. Se producen normalmente mediante la copolimerización de etileno con alfa-olefinas de cadena corta, como por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Por su morfología el LLDPE presenta una mayor resistencia a la tracción, al impacto y a la perforación que el polietileno de baja densidad (LDPE). Con el LLDPE se pueden fabricar films de menor espesor que con el LDPE y con una mejor resistencia al agrietamiento, pero su procesado es más complejo, lo que no impide que su utilización en forma de film sea la más explotada por su flexibilidad, dureza y transparencia relativa. El LLDPE se emplea en envases y embalajes, en recubrimientos de cables, en juguetes, en recipientes, en tuberías, etc.

Por último, en referencia al polietileno de baja densidad (LDPE), éste presenta una densidad dentro del intervalo $0,910-0,930 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Este tipo de polietileno posee una gran cantidad de ramificaciones en la cadena polimérica, lo que implica un reducido empaquetamiento de las cadenas a la hora de formar una estructura cristalina, por lo que las fuerzas de atracción entre moléculas son menores. Todo esto se traduce en una menor resistencia a la tracción y en un aumento de la ductilidad. El polietileno de baja densidad se produce mediante un proceso de polimerización mediante radicales libres. Por otra parte, es el alto grado de ramificación del LDPE, con largas cadenas, lo que le confiere propiedades viscosas en estado fundido deseables y únicas. En cuanto a las aplicaciones del LDPE, éste se emplea mayoritariamente en envases rígidos, en bolsas y en films para envolturas.

2.2. EL BIOPOLIETILENO.

Los plásticos “bio-basados” o parcialmente “bio-basados” poseen características idénticas a sus versiones convencionales, esto es, son técnicamente equivalentes a sus contrapartidas fósiles, pero sin embargo colaboran en la reducción de la huella de carbono de un producto. Por otro lado, se pueden reciclar mecánicamente mediante los mismos procesos de reciclado ya existentes ([48] *European-Bioplastics*, 2017).

El término “bio-basado” significa que el material es obtenido o derivado totalmente, o al menos en parte, de la biomasa (plantas). La biomasa utilizada para los bioplásticos proviene normalmente del maíz, de la caña de azúcar o de la celulosa ([49] *Brito y col.*, 2011).

Por otra parte, el término “biodegradable” se refiere al proceso químico durante el cual los microorganismos que se encuentran en el ambiente transforman los materiales en sustancias naturales tales como agua, dióxido de carbono y compost (no se necesitan aditivos artificiales). El proceso de biodegradación depende de las condiciones ambientales circundantes (por ejemplo, ubicación o temperatura), del material y de la aplicación ([49] *Brito y col.*, 2011).

Pero “bio-basado” no significa lo mismo que “biodegradable”. La propiedad de la biodegradación no depende del origen de los recursos de un material, sino que está más bien ligada a su estructura química.

Los bioplásticos están impulsando la evolución de los plásticos. Hay principalmente dos ventajas de los plásticos “bio-basados” respecto a sus versiones convencionales:

1. Ahorran recursos fósiles ya que para su obtención se utiliza la biomasa que se regenera de manera cíclica.
2. Proporcionan un potencial único de neutralidad respecto a la huella de carbono.

En la actualidad ya se comercializan versiones “bio-basadas” de algunos de los plásticos convencionales con mayor demanda, como por ejemplo del polietileno (PE), del tereftalato de polietileno (PET), de la poliamida (PA) o del policloruro de vinilo (PVC), por citar algunos.

Se prevé que el mercado mundial de bioplásticos crecerá continuamente durante los próximos años. Según los últimos datos recopilados por *European Bioplastics* en colaboración con el Instituto Nova, se presagia que las capacidades mundiales de producción de bioplásticos crecerán desde los aproximadamente 4,16 millones de toneladas en 2016, hasta unos 6,11 millones de toneladas en 2021, lo que significa un aumento de prácticamente un 47% en 5 años ([48] *European-Bioplastics*, 2017).

Por su parte, el biopolietileno (BioPE) o polietileno “bio-basado” que se va a emplear como matriz de los nuevos materiales compuestos objeto de este trabajo, es un polietileno idéntico al de origen petroquímico, con las mismas

propiedades y los mismos desempeños, pero que es obtenido de fuentes renovables.

El BioPE empleado concretamente en la presente investigación es fruto de las inversiones en innovación realizadas por la compañía Braskem y del alto grado de compromiso con el medioambiente que dicha compañía ha demostrado tener. Otras tantas empresas también comercializan polietileno "bio-basado" como, por ejemplo, Avance y Tecnología en Plásticos, S.A. de CV en Méjico, Coim Brasil Ltda. en Brasil, Nova Chemicals en EE.UU. o SERVIFLEX ARCO INTERNACIONAL S. A. S. en Colombia.

El precio de los biopolímeros es mayor que el de los mismos polímeros de origen petroquímico. Esta circunstancia ralentiza un poco el rápido avance que los bioplásticos están teniendo, pero con el tiempo, cuando los procesos productivos estén estandarizados, se prevé que el precio será más competitivo. La elección del BioPE de Braskem ha estado sujeta en parte a ese coste de la materia prima. El kilogramo de BioPE de Braskem se sitúa en 2,5 €, algo más económico que el de otros competidores. Otra razón ha sido la facilidad para adquirir tan solo una pequeña cantidad de BioPE, ya que algunas de las empresas citadas tienen pedidos mínimos muy grandes en relación a las necesidades de materiales de una investigación.

El BioPE de Braskem permite un desarrollo sostenible del sector, contribuye a la reducción de los gases de efecto invernadero, el empleo de una materia prima 100% renovable repercute en una reducción del calentamiento global y concilia alto desempeño y procesabilidad.

La empresa Braskem identifica sus polímeros de origen renovable con el sello "*100% Green*". El polietileno verde de Braskem es elaborado empleando el etanol de la caña de azúcar como materia prima, lo que sumado a la progresiva profesionalización del sector manufacturero del alcohol de Brasil y a la alta eficiencia de los procedimientos productivos de Braskem, le otorga al ciclo de vida de dicho polietileno verde ventajas desde el punto de vista medioambiental excepcionales.

Una de estas ventajas, por ejemplo, es que por cada tonelada de polietileno verde producida se capturan de 2 a 2,5 toneladas de CO₂ de la atmósfera. En cambio, por cada tonelada de polietileno de origen petroquímico fabricada se emiten a la atmósfera 2,5 toneladas de CO₂ (en el cálculo de la huella de carbono está incluido el proceso de la fotosíntesis, el transporte y las emisiones del proceso químico de producción) ([49] Brito y col., 2011).

Así pues, la fabricación de 200000 toneladas de polietileno verde por año (capacidad productiva de la planta de Braskem) equivale a una reducción de 500000 toneladas de CO₂ por año, lo que a su vez equivale a la emisión de CO₂ de 500000 automóviles por año, lo que equivale a la emisión de CO₂ del consumo de energía de 123000 familias por año ([50] Braskem, 2017).

Además, la utilización de parte de los cultivos de caña de azúcar de Brasil como materia prima para la elaboración del polietileno verde no tiene repercusión ni sobre la Selva Amazónica, ni sobre la producción de alimentos.

Brasil posee el 22% de todo el terreno cultivable del planeta (340 millones de hectáreas). En agricultura se emplea sólo el 18,6% de ese terreno. Los cultivos de caña de azúcar ocupan 7,8 millones de hectáreas, de las cuales sólo un 1% son usadas para la producción de etanol. En el cultivo de la soja se utilizan 22 millones de hectáreas, en el del maíz 14 millones de hectáreas y para la ganadería 220 millones de hectáreas. Se puede decir que no se produce ningún impacto en la ecuación global de alimentos y energía ([50] *Braskem, 2017*).

Por otro lado, la principal comarca productora en Brasil de caña de azúcar es el Estado de São Paulo, abarcando el 60% de toda la producción, siendo que esta región se encuentra a más de 2.000 kilómetros de la Selva Amazónica. La Amazonia no posee un clima adecuado para el cultivo de la caña de azúcar, además de que el estado brasileño no otorga licencia a las empresas sucroalcoholeras para operar en dicha zona.

En Brasil, la profesionalización del sector dedicado al azúcar y al alcohol, una mayor mecanización de la cosecha y la adecuación de las industrias para producir bioelectricidad, están asegurando un incremento de la ventaja competitiva y de la sostenibilidad de todo el proceso de elaboración del polietileno verde, desde la plantación de la caña de azúcar, hasta la producción del biopolímero.

En cuanto al proceso de producción del polietileno verde, éste comienza con el cultivo de la caña de azúcar, proceso en el que se metaboliza CO_2 para producir sacarosa. Una hectárea de terreno cultivable produce unas 85 toneladas de caña de azúcar, con un rendimiento de un 14% de azúcares y un 28% de biomasa. Ya en la destilería, el jugo de azúcar es fermentado y destilado para producir etanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$). A través de la deshidratación, el etanol se transforma en etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). El último paso es la polimerización del etileno para obtener el biopolietileno, siendo que primeramente se purifica y después se polimeriza, en presencia de diferentes catalizadores (Cromo, Ziegler-Natta o Metalocenos, entre otros) en función del tipo de polietileno a obtener y su aplicación, a unos 85°C y en condiciones de presión. Se obtienen aproximadamente unas 3 toneladas de polietileno verde por cada hectárea de cultivo de caña de azúcar ([51] *Rodrigues, 2011*).

Como las propiedades y desempeños del BioPE con las mismas que las del PE de origen fósil, las empresas dedicadas a la fabricación de productos plásticos no precisan invertir en nuevas máquinas o equipos, ni modificar los parámetros de proceso, ni cambiar los diseños de los artículos. Esto significa que con el mismo índice de productividad es posible lanzar productos más sostenibles al mercado.

Por todo ello se justifica la elección del polietileno verde de Braskem como matriz del nuevo material compuesto con carga de *Thymus Moroderi*, ya que de esta forma por un lado se da provecho a un residuo industrial, y por otro lado en nuevo biocompuesto presenta tanto la matriz, como la carga, de origen completamente natural, contribuyendo a un desarrollo sostenible de los productos plásticos.

3. RESIDUO LIGNOCELULÓSICO DE *THYMUS MORODERI* COMO CARGA DEL NUEVO WPC.

El uso de plantas aromáticas, medicinales y de especias por el hombre se remonta a los albores de la humanidad. A lo largo de la historia, las diferentes culturas del mundo han empleado unas u otras en función de su disponibilidad geográfica, y con el nacimiento en la antigüedad de las rutas comerciales entre oriente y occidente, y después con el descubrimiento del nuevo mundo, el uso de determinados tipos de plantas y especies se hizo extensivo por todo el planeta ([52] Barquero, 2007), no sólo para condimentar los alimentos, sino especialmente por sus propiedades medicinales, antioxidantes, digestivas, etc., esto es por los beneficios que su ingesta aporta al organismo.

En la cultura mediterránea existen evidencias del empleo de determinadas plantas aromáticas y especias, entre otras el tomillo, el romero, el cilantro o el orégano, ya en civilizaciones tan antiguas como la egipcia o la romana ([53] Díaz-Maroto y col., 2002), siendo que la mayoría de ellas pertenecen o a la familia *Lamiaceae*, o a la familia *Apiaceae*.

Dentro de la familia *Lamiaceae*, uno de los géneros más relevantes en la cuenca mediterránea es el *Thymus*, el cual agrupa más de 215 especies diferentes. Las plantas de este género se adaptan con éxito a los climas calurosos y secos que se dan en determinadas regiones del sureste de la Península Ibérica, en las zonas áridas de la vertiente mediterránea ([32] Horwath y col., 2008). El *Thymus* ha sido y es empleado comúnmente en el sector herbolario, como especie en alimentación, así como en la medicina popular por su acción estimuladora sobre las funciones del organismo ([54] Viuda-Martos y col., 2010). Por otro lado, estudios recientes han demostrado que el *Thymus* posee también importantes propiedades antibacterianas y antioxidantes ([33] Ruiz-Navajas y col., 2012; [34] Ruiz-Navajas y col., 2013).

Así pues, como se ha comentado, el *Thymus* es una planta que crece de manera silvestre en las zonas áridas de la cuenca mediterránea, pudiendo también ser cultivada, la cual agrupa diferentes ecotipos que se diferencian morfológicamente, pero siendo que todos ellos están caracterizados por un olor fuerte e intenso y por un sabor especiado y balsámico muy acentuado. Uno de estos ecotipos que se da únicamente en las provincias de Alicante y Murcia es el *Thymus Moroderi*, que es llamado cantahueso, en castellano, o cantueso, en valenciano, en estas regiones.

El *Thymus Moroderi* es una pequeña planta, de poca altura, con forma de arbusto, de hoja perenne, estrechamente vinculada con el tomillo común (*Thymus Vulgaris* L.). Es una planta cuyo tallo leñoso y pubescente presenta brotes herbáceos anuales. Sus hojas tienen formas de lineares a ovadas, son simples, dispuestas opuestamente, pudiendo medir hasta unos 2 centímetros de largo, con un color verde claro con tonos grisáceos. Florece de abril a junio, con moradas y violáceas inflorescencias densas de forma globular redondeada, con largos pedúnculos, cáliz irregular, corola alargada y tubular

de escasa longitud, que excede a las brácteas superpuestas violáceas y a los sépalos. Su fruto es un aquenio ([55] Berdonces, 1998). En la Figura 6 se puede observar una fotografía de esta planta.



Figura 6.- Planta de *Thymus Moroderi*.

El *Thymus Moroderi* es empleado fundamentalmente en la elaboración de licores, para ser tomado como infusión y para condimentar determinadas comidas típicas tradicionales de las regiones referidas.

De hecho, como se ha mencionado anteriormente, la empresa Licores Sinc, S.A. elabora una bebida espirituosa denominada Cantueso (Figura 7), aprovechando la pródiga variedad de géneros botánicos de la Sierra de Mariola (Alcoy – Alicante), ya que en las zonas áridas de dicha Sierra determinadas plantas aromáticas con propiedades medicinales se adaptaron con éxito a los terrenos resecos, en suelos cargados de sales, especialmente, sulfato cálcico y cloruro sódico, sustituyendo a los bosques.

Si bien en un principio estas plantas aromáticas tan sólo eran empleadas con fines medicinales, con el tiempo comenzaron a ser maceradas y destiladas para la obtención de licores. En cuanto al Cantueso, se desconoce su origen exacto, aunque probablemente provenga de los alquimistas árabes, los cuales se especializaron en la extracción de aromas naturales. Es ya a mitad del siglo XIX cuando comienza la elaboración de una bebida espirituosa que se producía por destilación del pedúnculo y la flor de la planta de *Thymus Moroderi* en alambiques de cobre. El licor así fabricado era trasvasado para su envejecimiento a barriles de roble.

La empresa Licores Sinc, S.A. ha sabido aprovechar este legado, siendo que para la elaboración del Licor de Cantueso Serpis la citada empresa macera y destila, con alcohol neutro de origen agrícola con un grado alcohólico del 30%, la flor y el pedúnculo de la planta de *Thymus Moroderi*, con azúcares con un contenido mínimo expresado en azúcar invertido de 100 gramos por litro. La recolección se realiza en las épocas de máxima floración de la planta, habitualmente en los meses de mayo y junio, siendo podadas las plantas recogiendo las flores y los pedúnculos, tratando de evitar en la manera de lo posible tomar las partes más leñosas de la planta. El material así recolectado es lavado, secado al aire y conservado hasta su utilización en lugares frescos y secos, permaneciendo en todo momento expuesto a muy poca luz.



Figura 7.- Bebida espirituosa “Cantueso” de la empresa Licores Sinc, S.A..

El resultado es un licor respaldado por el Consejo Regulador de las Bebidas Espirituosas Tradicionales de Alicante, bajo la denominación “Cantueso Alicantino”, cuyo consumo moderado proporciona efectos beneficiosos para la salud derivados de las propiedades medicinales inherentes del *Thymus*.

Pero la elección del *Thymus Moroderi* y no de otra carga lignocelulósica para el desarrollo del nuevo biocompuesto planteado en esta investigación no es por azar.

Además de su larga lista de propiedades aromáticas y farmacológicas, las cualidades antibacterianas y antioxidantes del *Thymus Moroderi* predisponen muy interesantes aplicaciones potenciales en forma de compuestos de matriz polimérica para la industria alimentaria y el sector del packaging, tal y como exponen Ruiz-Navajas y col. ([33] Ruiz-Navajas y col., 2012; [34] Ruiz-Navajas y col., 2013).

De hecho, hay diversas investigaciones en las que se emplea el *Thymus* genérico por dichas propiedades antibacterianas y antimicrobianas, que tratan de materiales compuestos que contienen los principios activos del

Thymus, bien encapsulados, bien en forma de aceites esenciales ([56] Seabrook Jr y Craver III, 1999; [57] Karami y col., 2013; [58] Khalili y col., 2015; [59] Urbankova y col., 2015).

Otros trabajos abordan las cualidades antioxidantes del *Thymus* genérico y/o se orientan hacia aplicaciones relacionadas con los envases activos para alimentos ([60] Bhullar y col., 2015; [61] Valdes y col., 2015; [62] Talón y col., 2017)

En esta misma línea de trabajo, los autores Díaz-García y col. presentan una investigación en la que se emplea el *Thymus Moroderi* como colorante natural alimentario rico en antocianina (E-163), con alto contenido en polifenoles y con una importante actividad antioxidante ([63] Díaz-García y col., 2015).

Por su parte Tawakkal estudia el efecto de la carga de fibra de kenaf y de la concentración de *Thymus* genérico sobre las propiedades mecánicas y térmicas de compuestos con matriz polimérica de ácido poliláctico (PLA) ([64] Tawakkal y col., 2014).

Por otro lado, son muchos los aceites esenciales que se extraen industrialmente en la actualidad del *Thymus* genérico ([65] Perdones y col., 2016). Y es debido a sus excelentes propiedades y sabores particulares por lo que el uso del *Thymus* genérico este tan extendido tanto en la industria de bebidas alcohólicas ([66] Meybodi y col., 2016), como en la de bebidas no alcohólicas ([67] Arsenijević y col., 2016).

Este alto nivel de actividad industrial genera importantes cantidades de desechos, la mayoría de los cuales son depositados en vertederos controlados, y solo una pequeña parte es empleada para la alimentación de ganado ([68] Boutoial y col., 2013).

Por lo tanto, la utilización de los residuos lignocelulósicos de *Thymus Moroderi* como carga en la elaboración de un nuevo biocompuesto de matriz polimérica, no solo puede aportar características finales muy interesantes al nuevo material derivadas de las excelentes propiedades del *Thymus Moroderi*, sino que además se le da salida a un residuo industrial a través de su revalorización.

4. AGENTES COMPATIBILIZANTES PARA EL NUEVO WPC.

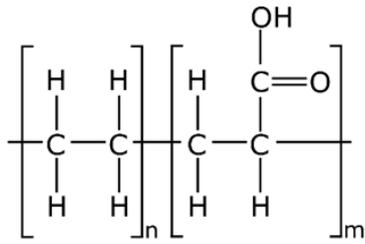
Como se ha comentado con anterioridad, el principal inconveniente de los WPCs es la falta de interacción entre la matriz polimérica y las cargas lignocelulósicas, ya que los polímeros son altamente hidrofóbicos, mientras que las cargas naturales de origen leñoso poseen una naturaleza marcadamente hidrofílica. Esto provoca que la interfase entre los dos componentes del WPC sea muy débil, lo que se traduce en unas pobres propiedades mecánicas de los compuestos resultantes. La falta de unión entre las fases matriz y carga impide una adecuada transferencia de las tensiones y esfuerzos en este tipo de materiales.

Pero existen diversas soluciones para paliar, o al menos minimizar, los efectos del problema mencionado. Una de estas soluciones se basa en el empleo de los llamados agentes compatibilizantes, los cuales son capaces de modificar de manera selectiva la superficie de las cargas lignocelulósicas, reduciendo su hidrofiliidad, lo cual tiene un efecto positivo debido a que se produce una mejora en las interacciones con la matriz hidrofóbica ([20] Colom y col., 2003; [21] Habibi y col., 2008; [31] Yang y col., 2007; [69] Tserki y col., 2005). La mayoría de los agentes compatibilizantes consisten en copolímeros con una doble funcionalidad: cadenas de segmento no polar y grupos polares. Esto permite establecer interacciones tanto con la matriz polimérica (las cadenas de segmento hidrófobo), como con las partículas lignocelulósicas (los grupos hidrófilos/polares) ([70] Sailaja, 2005; [71] Revert y col., 2015).

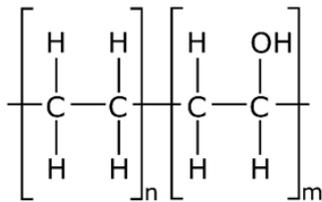
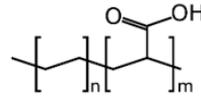
En el presente trabajo de investigación han sido probados cuatro compatibilizantes diferentes con el objetivo de determinar cuál proporcionaba una mejor interacción entre la matriz de BioPE y la carga de *Thymus Moroderi* como residuo de origen agroalimentario. Los cuatro agentes sometidos a estudio han sido: el poli(etileno-*co*-ácido acrílico) – PEA, el poli(acetato de vinilo-*co*-etileno) – PVAE, el poli(etileno-*co*-glicidil metacrilato) – PEGM y el poli(etileno-*co*-metil acrilato-*co*-glicidil metacrilato) – PEMAGM.

Estos cuatro agentes han sido elegidos para ser probados debido a que, por un lado, todos ellos disponen de segmentos/bloques de etileno capaces de establecer interacciones con la matriz de BioPE y, por otro lado, de grupos funcionales capaces de interactuar con la celulosa de la carga de *Thymus Moroderi*. Además, hay una extensa bibliografía que avala la utilización de todos ellos como compatibilizantes tanto en compuestos con cargas, como en compuestos formados por la combinación de dos o más polímeros diferentes ([72] Zaaba y col., 2013; [73] Halldén y col., 2000; [74] Choi y Lee, 2009; [75] Dikobe y Luyt, 2007; [76] Devi y Maji, 2007; [77] Chang y col., 2006).

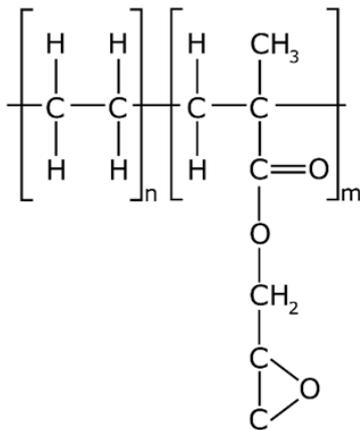
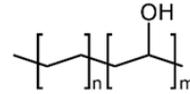
En la Figura 8 se puede observar la estructura de los diferentes agentes compatibilizantes sometidos a estudio.



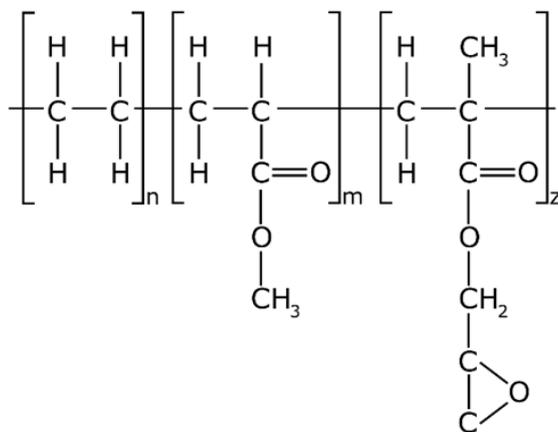
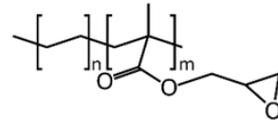
poli(etileno-co-ácido acrílico) - PEA



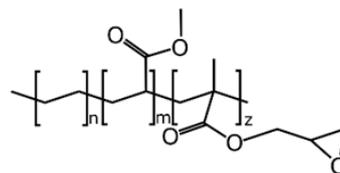
poli(vinil alcohol-co-etileno) - PVAE



poli(etileno-co-glicidil metacrilato) - PEGM



poli(etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) - PEMAGM

**Figura 8.-** Estructura de los diferentes agentes compatibilizantes empleados.

4.1. COMPATIBILIZACIÓN CON PEA.

El agente compatibilizante de tipo poli(etileno-*co*-ácido acrílico) – PEA posee una doble funcionalidad. Por un lado, dispone de segmentos/bloques de polietileno que son capaces de establecer interacciones con los segmentos de las cadenas de polietileno de la matriz empleada. Por otro lado, los grupos ácido carboxílico, debido a su polaridad, pueden establecer interacciones débiles con los grupos hidroxilo tal y como se refleja en la Figura 9.

Estas interacciones débiles contribuyen a un efecto de acoplamiento o de compatibilización entre el polímero, altamente hidrofóbico y la carga lignocelulósica, altamente hidrofílica. Incluso, si las condiciones de procesado lo permiten, al trabajarse a elevadas temperaturas, es posible que se produzca la condensación, dando lugar a una reacción de esterificación de la celulosa. En el caso de que se produzca esta situación, la unión entre las partículas lignocelulósicas y el agente compatibilizante es notablemente más intensa y ello puede repercutir en una mayor efectividad del proceso de compatibilización.

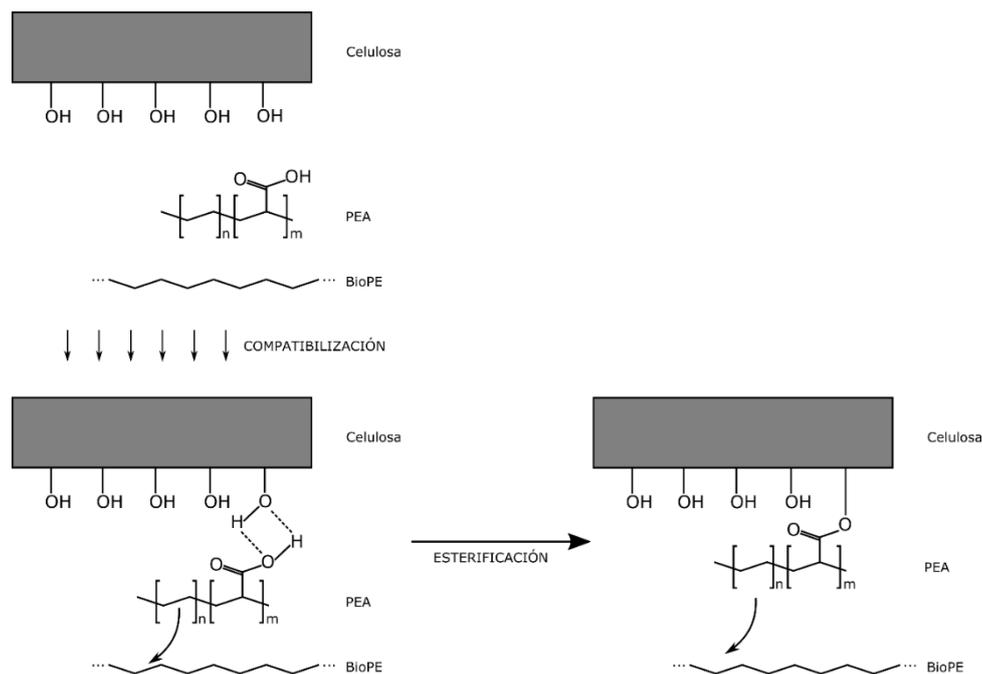


Figura 9.- Posible mecanismo de compatibilización de polietileno y carga lignocelulósica mediante poli(etileno-*co*-ácido acrílico) – PEA.

Son muchos los trabajos e investigaciones en los que es empleado el poli(etileno-*co*-ácido acrílico) – PEA como compatibilizante, tanto de polímeros con otros componentes, como en mezclas de polímeros ([72] Zaaba y col., 2013; [73] Halldén y col., 2000; [78] Fanta y col., 1992; [79]

Crasto y col., 1988; [80] Pramanik y col., 2006; [81] Fanta y col., 1990; [82] Lawton y Fanta, 1994; [83] Shogren y col., 1992).

4.2. COMPATIBILIZACIÓN CON PVAE.

El copolímero de acetato de vinilo y etileno, poli(acetato de vinilo-co-etileno) – PVAE, ofrece interesantes posibilidades de compatibilización del sistema formado por la matriz de polietileno de alta densidad y el refuerzo de tipo lignocelulósico, tal y como se refleja en la Figura 10. Al igual que se ha indicado previamente, la naturaleza hidrofílica de la carga lignocelulósica aporta un gran número de grupos hidroxilo en la superficie de las partículas. Por otro lado, el copolímero PVAE también aporta un gran número de grupos hidroxilo que pueden establecer interacciones con las partículas de celulosa y hemicelulosa a través de enlaces secundarios y/o puentes de hidrógeno. Por otro lado, este copolímero también consta de segmentos/bloques de diversa longitud de polietileno, segmentos caracterizados por una elevada hidrofobicidad, que no interactúan con las partículas lignocelulósicas. No obstante, dada su naturaleza altamente hidrofóbica y su estructura química, son capaces de interactuar con las cadenas poliméricas del polietileno matriz.

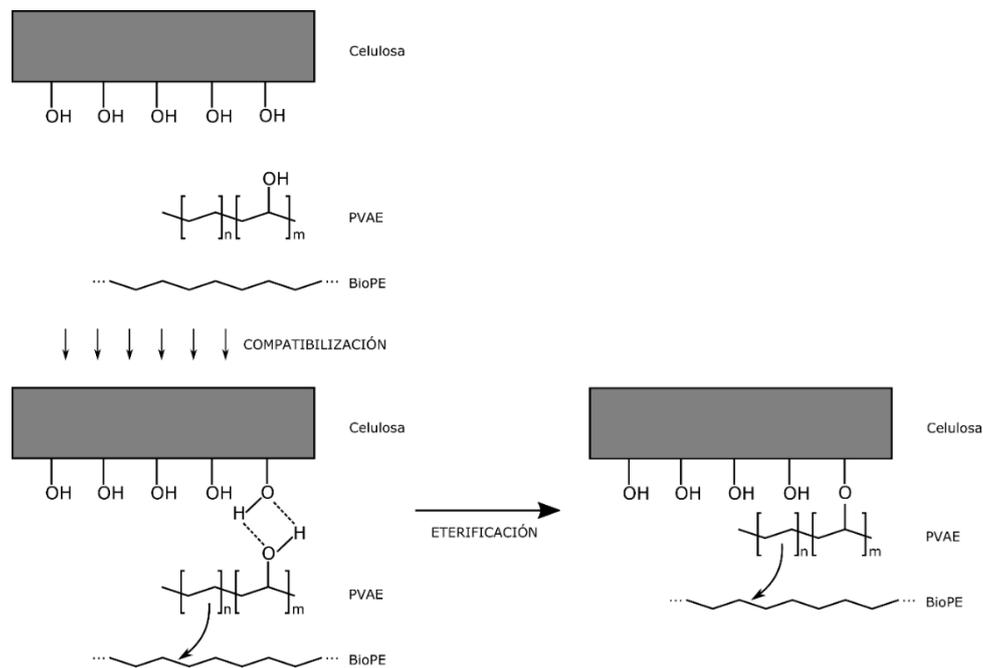


Figura 10.- Posible mecanismo de compatibilización de polietileno y carga lignocelulósica mediante poli(acetato de vinilo-co-etileno) – PVAE.

Como se ha descrito, las interacciones entre el agente compatibilizante y las partículas lignocelulósicas, son de naturaleza débil y, en consecuencia, el nivel de acoplamiento o compatibilización puede estar restringido. También

es posible que se produzcan reacciones de eterificación en el procesado del material que permiten la condensación, con la consiguiente formación de un grupo éter y desprendimiento de agua. Sin embargo, este tipo de reacciones requiere, en la mayoría de las ocasiones, el empleo de agentes catalizadores, con lo cual, cabe esperar que el nivel de compatibilización que aporte el PVAE se centre, fundamentalmente, en interacciones débiles con las partículas lignocelulósicas. Existen determinadas investigaciones es empleado el PVAE como compatibilizante ([74] Choi y Lee, 2009; [84] Zha y col., 2005).

4.3. COMPATIBILIZACIÓN CON PEGM.

Los copolímeros que contienen grupos oxirano se caracterizan por su elevada reactividad con los grupos hidroxilo con la consiguiente eterificación. La Figura 11 muestra de forma esquemática el posible mecanismo de compatibilización del poli(etileno-*co*-glicidil metacrilato) – PEGM.

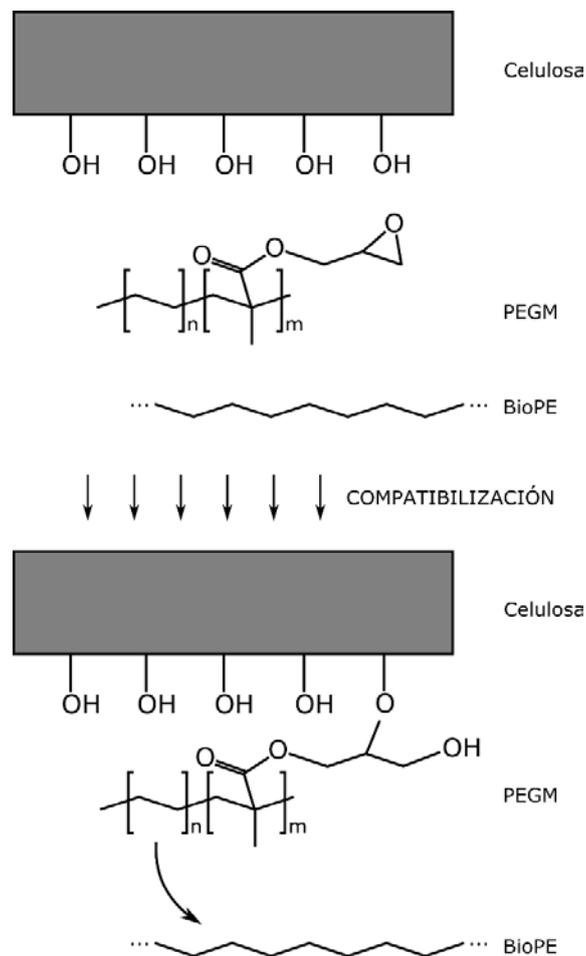


Figura 11.- Posible mecanismo de compatibilización de polietileno y carga lignocelulósica mediante poli(etileno-*co*-glicidil metacrilato) – PEGM.

Los segmentos hidrofóbicos formados por oligómeros de etileno son capaces de interactuar con las cadenas poliméricas del polietileno empleado como matriz en los compuestos, debido a la afinidad química entre ambos. Por otro lado, los anillos oxirano, presentes en los segmentos polares del copolímero, reaccionan con los grupos hidroxílicos presentes en la superficie de las partículas celulósicas, dando lugar a una reacción de eterificación y formación de un nuevo grupo hidroxilo. Esta reacción está favorecida por la temperatura, de tal manera, que es posible que durante el procesado se consiga este tipo de interacciones intensas copolímero-partícula. Con ello, se consigue un buen nivel de compatibilización dando lugar a una mejora de las propiedades mecánicas globales.

Al igual que en los casos anteriores, el poli(etileno-*co*-glicidil metacrilato) – PEGM también es utilizado como compatibilizante, tanto de polímeros con otros componentes, como en mezclas de polímeros, en numerosas investigaciones ([75] *Dikobe y Luyt, 2007*; [76] *Devi y Maji, 2007*; [85] *Boubekeur y col., 2015*; [86] *Lee y col., 2011*; [87] *Kumar y col., 2010*).

4.4. COMPATIBILIZACIÓN CON PEMAGM.

El terpolímero de tipo poli(etileno-*co*-metil acrilato-*co*-glicidil metacrilato) – PEMAGM aporta un mecanismo de compatibilización similar al anterior en tanto en cuanto, el anillo oxirano es capaz de reaccionar con los grupos hidroxilo de la celulosa y la hemicelulosa, tal y como se refleja en la Figura 12.

Este compatibilizante es ampliamente usado para mejorar la interacción entre diferentes polímeros que se mezclan para generar un nuevo material compuesto ([88] *Kurusu y col., 2014*; [89] *Sadi y col., 2013*; [90] *Sadi y col., 2012*), como extensor de la cadena, cuya función es aumentar el peso molecular de los polímeros, siendo que esto reduce la probabilidad de degradación térmica durante el proceso de extrusión ([91] *Wu y col., 2016*), como un método para mejorar las propiedades electro-mecánicas en compuestos ([92] *Liu y col., 2013*) y como compatibilizante entre polímeros y cargas, tanto orgánicas como inorgánicas ([77] *Chang y col., 2006*; [93] *Yang y col., 2010*; [94] *Giraldi y col., 2007*).

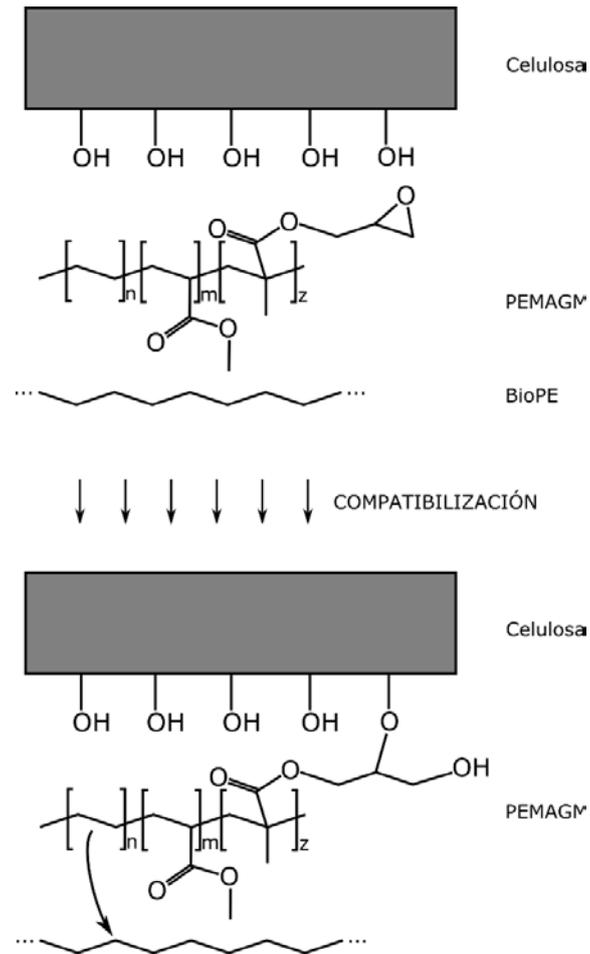


Figura 12.- Posible mecanismo de compatibilización de polietileno y carga lignocelulósica mediante poli(etileno-*co*-metil acrilato-*co*-glicidil metacrilato) – PEMAGM.

5. PROCESABILIDAD DE LOS NUEVOS BIOCOMPUESTOS.

Los biocompuestos resultado de esta investigación deben poder ser utilizados para inyectar determinados tipos de piezas y/o artículos mediante la técnica de moldeo por inyección en un ámbito industrial, ya que ésta es una de las principales tecnologías en los procesos de manufactura de piezas y artículos de consumo fabricados con polímeros.

El moldeo por inyección se usa comúnmente en la industria debido a que es una tecnología que siendo económica permite producir un elevado volumen de artículos plásticos complejos ([95] *Tang y col., 2007*). Las condiciones de procesamiento ([96] *García-Manrique y col., 2014*) y las características del material ([97] *Haworth y col., 2016*) son los parámetros clave en el moldeo por inyección. Lograr un adecuado control de la máquina de moldeo por inyección no es tarea sencilla, especialmente en los polímeros con cargas respecto a los polímeros vírgenes, siendo que se producen notorios cambios en el comportamiento del flujo del material en estado fundido en los polímeros con cargas. En este sentido, Wan Abdul Rahman y col. comentan que la falta de conocimiento sobre las características de los materiales compuestos de base polimérica, repercute en que se produzcan rellenos incompletos en determinadas partes de las piezas procesadas mediante inyección, así como otros defectos ([98] *Wan Abdul Rahman y col., 2008*).

Ante esta situación sucede que muchos fabricantes del sector manufacturero de plásticos convencionales utilizan una metodología de ensayo/error, en la propia máquina de inyección, con el fin de optimizar los parámetros de moldeo.

Pero hoy en día existen alternativas más eficientes y eficaces que la metodología ensayo/error, como lo son las herramientas de simulación de los procesos de inyección. Con ellas es posible optimizar los parámetros de procesamiento, para lograr inyectar piezas de plástico sin ningún tipo de defectos, en una etapa previa, con ayuda de softwares específicos, evitando de esta manera parar la máquina de inyección para la realización de pruebas ([99] *Andrzejewski y col., 2014*). Pero esto hace que sea necesario caracterizar los materiales previamente con el fin de poder obtener una simulación exacta del proceso de fabricación.

De este modo, las empresas que no empleen estas herramientas de simulación verán reducida su competitividad con el tiempo, ya que la metodología ensayo/error requiere grandes cantidades de material que es mermado hasta lograr ajustar las condiciones óptimas de procesamiento, así como un tiempo de operación más largo hasta que queda establecido el proceso.

Para modelar el proceso de moldeo por inyección se precisa de una función de viscosidad (o de un modelo reológico), ya que el comportamiento en fusión de un polímero es un parámetro clave en la etapa de llenado. En este sentido

cabe citar a los autores Koszkul y Nabialek que estudiaron la idoneidad de varios modelos de viscosidad para simular la fase de llenado del proceso de moldeo por inyección ([100] Koszkul y Nabialek, 2004), o a los autores Mazzanti y Mollica que realizaron un ajuste al modelo de Carreau-Yasuda, de los resultados reológicos de un WPC, con el objetivo de analizar las características de flujo del material para un procesamiento posterior ([101] Mazzanti y Mollica, 2016).

Es importante estudiar la fase de llenado en el moldeo por inyección ya que de esta manera se pueden obtener productos de buena calidad, asegurando de esta forma que el polímero fundido llena completamente la cavidad del molde sin que se formen burbujas de aire, líneas de flujo, efectos de chorro ("jetting") o cualquier otro defecto.

En la presente investigación se resuelven las cuestiones tratadas en los párrafos anteriores, analizando la fase de llenado del proceso de moldeo por inyección utilizando los nuevos materiales generados. Compuestos con diferentes porcentajes de carga de *Thymus Moroderi* fueron caracterizados y modelizados reológicamente para analizar de esta forma el efecto de la cantidad de carga sobre la viscosidad y la procesabilidad del nuevo material. Los parámetros reológicos obtenidos mediante el ajuste al modelo de Cross-WLF ([102] Cross, 1965) han sido empleados como parámetros de entrada en un software de simulación de inyección y validados posteriormente de manera experimental. Los resultados proporcionan información importante sobre la influencia del contenido de cargas de origen lignocelulósico en la procesabilidad de compuestos de base polimérica.

II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN

1. OBJETIVOS.

1.1. OBJETIVO PRINCIPAL.

El objetivo principal de esta investigación es estudiar la viabilidad de desarrollar un nuevo material compuesto, de origen completamente natural, obtenido de la combinación de un residuo industrial y de un polímero derivado del bioetanol de la caña de azúcar. Este nuevo biocompuesto debe poder utilizarse para inyectar determinados tipos de piezas mediante moldeo dentro de un ámbito industrial.

La empresa Licores Sinc, S.A. se dedica a la destilación de una gran variedad de bebidas alcohólicas. En los procesos de elaboración de los diferentes licores que comercializa la citada compañía, se producen importantes cantidades de residuos lignocelulósicos. Estos residuos no se utilizan para otro subproceso y se vierten directamente a la basura. El presente trabajo de investigación se centra en la revalorización de uno de estos residuos de esta empresa, en concreto el residuo de *Thymus Moroderi*, con el fin de estudiar la posibilidad de emplear este residuo como carga de un material polimérico, más concretamente de un biopolietileno obtenido de la caña de azúcar. De este modo, además de dar utilidad a un residuo industrial, este nuevo material compuesto presenta tanto la matriz, como la carga, de origen completamente natural.

1.2. OBJETIVOS SECUNDARIOS.

Para lograr alcanzar el objetivo principal es necesario trabajar y resolver una serie de objetivos secundarios, a saber:

- Determinación del agente compatibilizante óptimo. El polietileno tiene una naturaleza hidrofóbica y los residuos lignocelulósicos hidrofílica. Es necesario introducir un elemento que mejore la interfase entre la matriz de biopolietileno y la carga, mejorándose de esta manera las propiedades finales del nuevo biocompuesto. Para ello se proponen y analizan cuatro posibles agentes compatibilizantes, con el fin de determinar cuál es el más óptimo.
- Determinación de la cantidad óptima a adicionar del agente de compatibilización seleccionado. Una vez determinado el compatibilizante más adecuado entre los cuatro propuestos, es importante establecer cuál es el porcentaje óptimo en el que debe ser incorporado al sistema BioPE/*Thymus Moroderi*, ya que por un lado este tipo de productos por lo general son caros y, por otro lado, un exceso de los mismos no garantiza unas mejores propiedades finales del compuesto.

- Determinación del porcentaje de carga óptimo. Una de las principales limitaciones que presentan los "*Wood Plastic Composites*" (WPCs) es la baja respuesta mecánica de los mismos, lo cual es debido a la enfragilización producida por la adición de partículas o cargas a la matriz polimérica. Por este motivo es necesario precisar que porcentajes de carga son viables desde el punto de vista del procesado y de las posibles aplicaciones de los nuevos biocompuestos generados.
- Determinación de un modelo reológico que permita predecir el procesado por inyección del nuevo material a partir de simulación informática. Por norma general, cuanto mayor es el porcentaje de cargas lignocelulósicas adicionadas en los materiales compuestos de matriz polimérica, mayor es la viscosidad del material para una misma temperatura y una misma velocidad de cizalla. Una viscosidad elevada dificulta, cuando no impide, el proceso de inyección por moldeo de piezas. La determinación de un modelo reológico que defina con exactitud el comportamiento viscoelástico de los nuevos biocompuestos generados es crucial, ya que permitirá la posterior simulación informática de estos nuevos materiales con el fin de predecir los posibles resultados del procesado por inyección de diferentes piezas o artículos.
- Validación experimental de los modelos reológicos aplicados y de la simulación informática de los procesos de inyección. Con el fin de corroborar y cerciorar la validez de los modelos reológicos desarrollados y de las simulaciones informáticas de los procesos de inyección, se comprobará experimentalmente los resultados informáticos del llenado de una pieza, estableciendo las mismas condiciones de inyección en máquina que las estipuladas en el software informático.

2. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.

Con el fin de lograr alcanzar tanto el objetivo principal, como los objetivos secundarios, se han establecido una serie de fases o etapas a desarrollar a lo largo de la investigación. Estas son:

2.1. ETAPA 1 – CARACTERIZACIÓN PREVIA DE LOS MATERIALES UTILIZADOS EN EL WPC DE BioPE Y RESIDUO DE *THYMUS MORODERI*.

Un análisis profundo inicial de los principales componentes del nuevo WPC a desarrollar servirá como base comparativa de los resultados que se obtendrán posteriormente, en la fase de caracterización, de los materiales biocompuestos objetivo de este trabajo.

Así pues, en esta etapa se deberá desarrollar una caracterización completa, por un lado, del biopolietileno utilizado como matriz, y por otro, del residuo lignocelulósico de *Thymus Moroderi* adicionado como carga. Dicha caracterización, en el caso del biopolietileno, deberá ser tanto térmica, mediante las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA), como mecánica, mediante ensayos de Tracción, Flexión, Impacto y Dureza, así como termo-mecánica-dinámica, mediante el Análisis Mecánico Dinámico. En el caso de la carga natural de residuo de *Thymus Moroderi*, también se deberá proceder a una caracterización térmica, mediante las técnicas antes mencionadas de DSC y TGA, pero también a un estudio del tamaño medio de las partículas a adicionar mediante el empleo de una serie de tamices, así como a un análisis morfológico mediante el empleo de un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM). Por último, para completar la caracterización del *Thymus Moroderi*, se deberá realizar un análisis de la Capacidad Antioxidante del mismo, mediante los métodos DPPH y FRAP, y una determinación de su contenido total de polifenoles, mediante el método Folin-Ciocalteu, ya que estas propiedades antioxidantes del *Thymus* son conocidas desde la antigüedad y pueden ayudar a retrasar los procesos de degradación de los nuevos biocompuestos a desarrollar.

2.2. ETAPA 2 – ESTUDIO DE LA ADICIÓN DE DIFERENTES AGENTES COMPATIBILIZANTES PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL WPC DE BioPE Y RESIDUO DE *THYMUS MORODERI*.

El objetivo de esta etapa es determinar cuál es el agente compatibilizante más óptimo de entre los cuatro propuestos, a saber: el poli(etileno-*co*-ácido acrílico) – PEA, el poli(acetato de vinilo-*co*-etileno) – PVAE, el poli(etileno-*co*-glicidil metacrilato) – PEGM y el poli(etileno-*co*-metil acrilato-*co*-glicidil

metacrilato) – PEMAGM. Así pues, manteniendo constante la carga de *Thymus Moroderi* en un 30%, se elaborarán cuatro biocompuestos cada uno con uno de los agentes de compatibilización mencionados. Estos compatibilizantes son añadidos en un 10% respecto al peso de la carga, esto es en un 3% respecto del peso total del biocompuesto formulado. Para establecer comparativas adecuadas también se deberá fabricar el biocompuesto BioPE/30% *Thymus Moroderi*, pero sin agente de compatibilización.

Los biocompuestos con agentes compatibilizantes y sin agente deberán ser caracterizados mecánicamente mediante los ensayos de Tracción, Flexión, Impacto y Dureza, morfológicamente, mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), térmicamente, mediante las técnicas DSC y TGA y termo-mecánica-dinámicamente, mediante el ensayo DMA. Tras la comparativa de los resultados obtenidos del conjunto de caracterizaciones efectuadas se deberá poder determinar cuál es el agente de compatibilización más óptimo.

2.3. ETAPA 3 – OPTIMIZACIÓN DE LA CANTIDAD DE AGENTE COMPATIBILIZANTE EN EL SISTEMA BioPE Y RESIDUO DE THYMUS MORODERI.

Determinado ya en la etapa anterior cual es el compatibilizante más adecuado, esto es, el que más mejora la interfase entre los componentes del sistema BioPE/*Thymus Moroderi*, en esta etapa se deberá establecer el porcentaje óptimo en el que dicho agente debe ser incorporado. Los agentes de compatibilización son caros y, además, como se ha comentado con anterioridad, un exceso de los mismos no garantiza unas mejores propiedades finales del compuesto.

Para ello, en esta etapa, otra vez manteniendo constante la carga de *Thymus* en un 30%, se deberán fabricar nuevos biocompuestos en los que el agente de compatibilización escogido como el óptimo sea aditivado en unas cantidades del 5%, 10%, 15% y 20% respecto del peso de la carga, lo que supone un 1,5%, 3%, 4,5% y 6% respecto al peso total del biocompuesto.

La batería de caracterizaciones a llevar a cabo será la misma que en la etapa anterior. De los resultados obtenidos de los ensayos realizados, y teniendo presente la vertiente económica para garantizar la viabilidad del nuevo biocompuesto, se deberá establecer el porcentaje óptimo en el que adicionar el agente compatibilizante escogido en la etapa anterior.

2.4. ETAPA 4 – ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE CARGA LIGNOCELULÓSICA EN EL SISTEMA BioPE/RESIDUO DE *THYMUS MORODERI*/AGENTE COMPATIBILIZANTE.

Determinados mediante el análisis de los resultados obtenidos de las caracterizaciones y ensayos experimentales efectuados, el agente de compatibilización más óptimo y la cantidad más adecuada en la cual adicionarlo, para el desarrollo de un nuevo material compuesto de origen completamente natural, en el que la matriz es un biopolietileno y la carga son partículas lignocelulósicas procedentes de la revalorización de un residuo industrial de *Thymus Moroderi*, el objetivo de esta etapa será determinar la influencia de la cantidad de carga introducida sobre las propiedades finales del nuevo material biocompuesto propuesto. El propósito es pues optimizar el porcentaje de carga a adicionar para lograr disponer de un nuevo material biocompuesto con las mejores prestaciones.

Así pues, en esta etapa se formularán cinco nuevos biocompuestos dentro del sistema BioPE/*Thymus Moroderi*, en los cuales el agente compatibilizante escogido se adicionará en todos los casos en el porcentaje óptimo establecido, y la carga de residuo agroalimentario de *Thymus Moroderi* será añadida en un 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

La batería de caracterizaciones a efectuar en esta etapa será la misma que en las etapas anteriores, pero además se completará la caracterización de este apartado con un análisis de la capacidad de absorción de agua de los diferentes biocompuestos formulados, lo cual resulta muy interesante debido a la naturaleza hidrofílica de las partículas lignocelulósicas de *Thymus Moroderi*, siendo que cuanto mayor sea el porcentaje en el que se encuentran adicionadas, mayor será la capacidad de absorción de agua del nuevo material biocompuesto.

2.5. ETAPA 5 – CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA.

Como es sabido, el procesado de los polímeros termoplásticos se lleva a cabo en estado fundido. Es necesario por tanto realizar un análisis de las propiedades reológicas de estos materiales, para poder conocer su respuesta viscoelástica cuando se les aplica un esfuerzo y poder evaluar de esta manera su procesabilidad. La caracterización reológica cobra más relevancia aun en los casos en los que a un polímero comercial se le adicionan cargas lignocelulósicas, las cuales modifican las características del polímero matriz.

En esta etapa, con ayuda de un reómetro capilar, se deberá proceder a la caracterización reológica tanto del BioPE virgen empleado como matriz, como de los biocompuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/10% agente de compatibilización con distintas cantidades en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%. De los resultados obtenidos

experimentalmente, a través de una serie de cálculos y correcciones que se abordarán en apartados posteriores, quedará determinada la viscosidad real de los nuevos biocompuestos propuestos en las condiciones ensayadas, como paso indispensable para conocer el grado de procesabilidad de estos nuevos biomateriales, ya que, como se ha comentado, las cargas lignocelulósicas tienen una incidencia significativa sobre el comportamiento reológico de los polímeros.

2.6. ETAPA 6 – MODELIZACIÓN REOLÓGICA.

Los modelos reológicos, como el modelo de Cross-WLF que se va a emplear, permiten predecir el comportamiento viscoelástico de los materiales modelizados en condiciones diferentes a las ensayadas experimentalmente.

Los polímeros termoplásticos presentan normalmente un comportamiento diferente en función de las condiciones a las que están sometidos. Cuando se encuentran expuestos a situaciones de baja cizalla o a casi cizalla nula, la viscosidad del termoplástico permanece prácticamente constante. Se dice entonces que presentan un comportamiento Newtoniano. En cambio, para los casos en los que se hallan sometidos a estados de elevada cizalla, la viscosidad de estos materiales disminuye drásticamente con el aumento de la velocidad de cizalla, exhibiendo en este caso un comportamiento pseudoplástico.

Se ha decidido emplear el modelo de Cross-WLF debido a que, por una parte, modeliza el comportamiento viscoelástico de los polímeros termoplásticos en estado fundido, realizando una aproximación muy ajustada tanto del tramo de comportamiento Newtoniano, como del tramo de comportamiento pseudoplástico, permitiendo de esta manera una correcta evaluación, en los procesos de moldeo por inyección, tanto de las condiciones de llenado, como de las condiciones de compactación y, por otra parte, ayuda a la interpretación de los resultados debido a que simplifica los cálculos en el tramo de comportamiento pseudoplástico, ya que este modelo considera lineal la pendiente de dicho tramo en escala logarítmica.

Así pues, en esta etapa se deberá realizar el ajuste al modelo de Cross-WLF tanto para el caso del BioPE virgen, como para casos de los biocompuestos con un 10%, 20%, 30%, 40% y 50% de carga lignocelulósica de *Thymus Moroderi*. De esta manera se podrá predecir el comportamiento viscoelástico de estos materiales para todo el rango de velocidades de cizalla y para distintas temperaturas, y no sólo para las condiciones ensayadas para estos biocompuestos en la etapa anterior.

2.7. ETAPA 7 – ANÁLISIS DE LA PROCESABILIDAD.

Una vez determinada experimentalmente la viscosidad de los biocompuestos del sistema BioPE/*Thymus Moroderi*/10% agente de compatibilización, con un 10%, 20%, 30%, 40% y 50% de porcentaje en peso de carga del residuo agroalimentario de *Thymus*, así como la viscosidad del BioPE matriz, para unas condiciones de ensayo determinadas, y extrapolados estos resultados para, con ayuda del modelo de Cross-WLF, poder predecir el comportamiento viscoelástico de los compuestos en condiciones diferentes a las ensayadas, el objetivo de esta última etapa es simular el procesado por moldeo por inyección de estos nuevos materiales con un software específico para esta función. De esta forma se podrá evaluar la procesabilidad de los nuevos biocompuestos para la fabricación de diferentes tipos de piezas, para distintos porcentajes de carga y en diversas condiciones en máquina de inyección.

Pero el objetivo real de esta etapa es ir un paso más allá, siendo que, mediante la utilización de un molde con sensores de presión y temperatura, y estipulando las mismas condiciones en la máquina de inyección que en el software de simulación, se deberá corroborar experimentalmente tanto los correctos ajustes realizados al modelo de Cross-WLF, como los resultados predichos mediante el software de simulación de inyección.

2.8. RESUMEN ESQUEMÁTICO DE LA PLANIFICACIÓN.

La planificación de la investigación por etapas expuesta se puede agrupar en dos grandes partes o fases. Una primera parte consiste en la formulación, caracterización y optimización de los biocompuestos. La segunda parte se centra en el estudio de procesabilidad de los biocompuestos obtenidos en la última etapa de la primera parte (etapa 4). En la Figura 13 y en la Figura 14 se muestra de manera esquemática la planificación global de este trabajo de investigación.

A lo largo del desarrollo de las diferentes etapas es necesario realizar determinadas actividades y preparaciones previas para poder fabricar los distintos biocompuestos y para poder llevar a cabo los diferentes ensayos, análisis y caracterizaciones. Estas actividades de orden secundario, pero necesarias para el buen fin del proyecto, y los equipos con los que se efectúan, quedarán descritas en el Apartado Experimental.

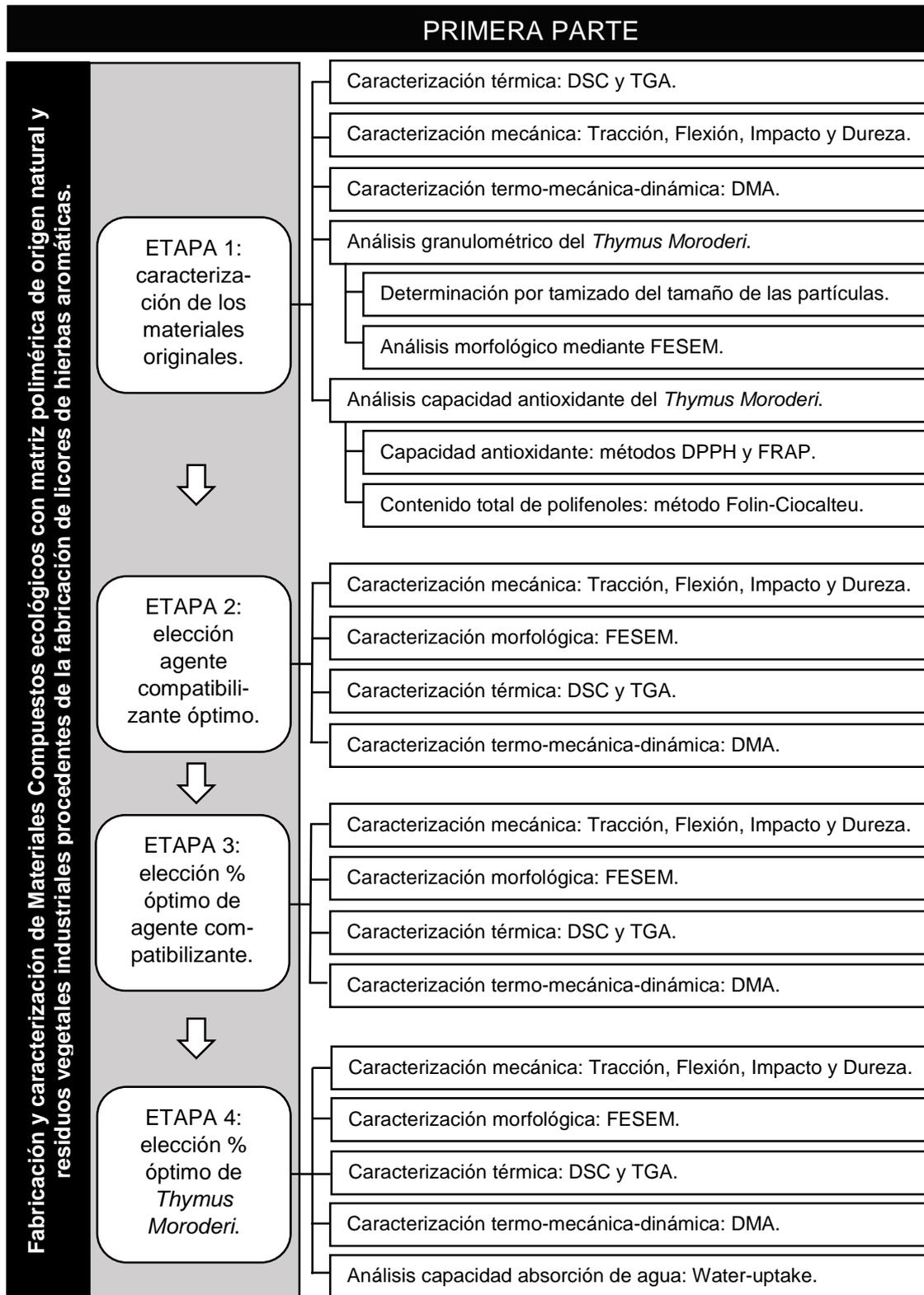


Figura 13.- Esquema de la planificación de la investigación: Primera Parte.

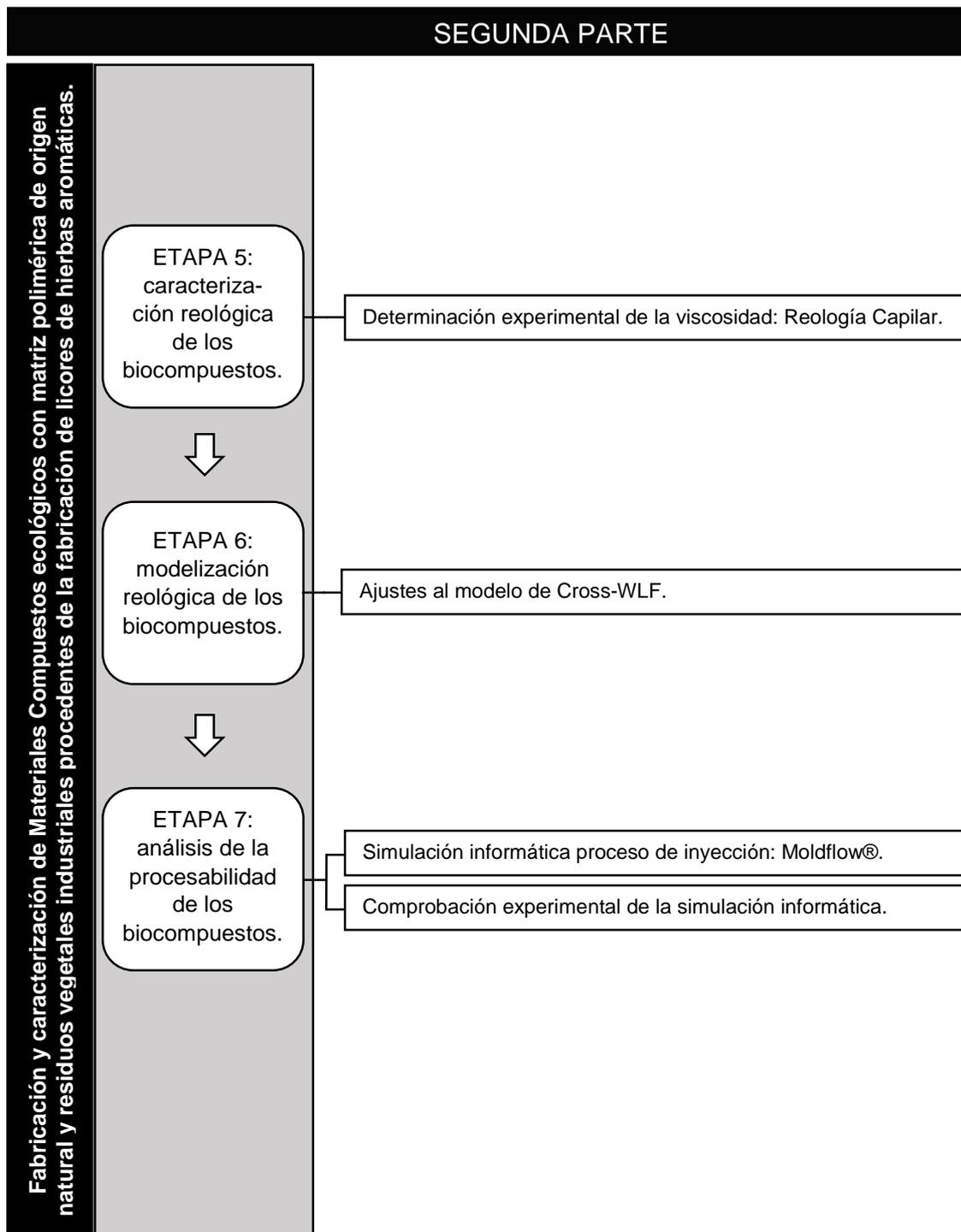


Figura 14.- Esquema de la planificación de la investigación: Segunda Parte.

III. EXPERIMENTAL

1. MATERIALES EMPLEADOS.

Los materiales utilizados para el desarrollo del nuevo "*Wood Plastic Composite*" (WPC) objeto de este estudio son, por un lado, un biopolietileno (BioPE) o polietileno verde usado como matriz, un residuo lignocelulósico de *Thymus Moroderi*, procedente de la destilación de un licor fabricado por una empresa local, introducido a modo de carga, y una serie de agentes compatibilizantes que son probados con el objetivo de determinar cuál es el más adecuado. En los siguientes apartados se describen cada uno de estos materiales por separado.

1.1. BIOPOLIETILENO (BioPE).

El BioPE usado como matriz de los nuevos biocompuestos propuestos es un polietileno de alta densidad, grado SHA7260, suministrado por la empresa Braskem (São Paulo, Brasil). Es un biopolímero obtenido a partir del etanol de la caña de azúcar, por lo que recibe la denominación de polietileno verde, quedando englobado dentro del sello "*I'm Green*" con el que Braskem identifica a sus productos relacionados con los plásticos verdes. En la Tabla 2 se enumeran sus principales características.

Este polietileno obtenido a partir de fuentes renovables es el resultado de importantes inversiones en innovación realizadas por la compañía Braskem y del alto grado de compromiso con el medio ambiente que dicha firma ha demostrado poseer. Este BioPE contribuye a la reducción de los gases efecto invernadero y va a permitir un desarrollo sostenible del sector del plástico, siendo estos los motivos que han determinado su elección.

El polietileno verde SHA7260 de Braskem es un polietileno especialmente formulado para ser empleado en moldeo por inyección, fácil de procesar y con alta productividad, debido a presentar buena fluidez en estado fundido. A temperatura ambiente posee alta rigidez y dureza. Su estrecha distribución de masa molar da como resultado una baja tendencia a la deformación. Este grado tiene un contenido mínimo de fuente renovable del 94% (método ASTM D6866). Esta resina cumple la regulación de la "*Food and Drug Administration*" (FDA). Además, no contiene la sustancia Bisfenol A en su composición.

Entre las posibles aplicaciones de este polietileno según su fabricante (Braskem) están la fabricación de cubos, baldes, cubres, cierres, tapas, piezas de pared delgada y artículos para el hogar. También es posible su utilización en la elaboración de recipientes rígidos para el sector cosmético y farmacéutico, ya que cumple con la normativa USP 37.

Tabla 2.- Principales características del BioPE grado SHA7260 de Braskem.

Propiedad	Método ASTM	Unidad	Valor
Índice de Fluidez (190 °C / 2,16 kg)	D 1238	g·10 min ⁻¹	20
Densidad	D 792	g·cm ⁻³	0,955
Resistencia a la tracción en el punto de fluencia ^a	D 638	MPa	29
Elongación en el punto de fluencia ^a	D 638	%	7,2
Módulo de Flexión (secante a 1%) ^a	D 790	MPa	1350
Dureza Shore D ^a	D 2240	---	64
Resistencia al Impacto Izod ^a	D 256	J·m ⁻¹	25
Temperatura de Reblandecimiento VICAT a 10 N ^a	D 1525	°C	124
Temperatura de Flexión Bajo Carga HDT (0,45 MPa) ^a	D 648	°C	74

a) probetas moldeadas mediante compresión según el método ASTM D 4703.

1.2. THYMUS MORODERI.

La empresa Licores Sinc, S.A., en su actividad manufacturera de destilación de bebidas espirituosas, produce una gran cantidad de residuos lignocelulósicos agroalimentarios que no se aprovechan para ningún otro subproceso y se vierten directamente a la basura.

La presente investigación se centra en estudiar la viabilidad de emplear los residuos de *Thymus Moroderi*, provenientes del proceso de destilación de uno de los licores elaborados por la empresa antes mencionada, como cargas de materiales poliméricos, con el objetivo de abaratar costes, reforzar dichas matrices poliméricas y reducir el impacto medioambiental.

Originariamente el *Thymus Moroderi* es una pequeña planta del género del *Thymus*. Es endémica de algunas zonas de las provincias de Alicante y Murcia (España). En esas regiones es llamado cantahueso, en castellano, o cantueso, en valenciano. Generalmente las distintas especies de *Thymus* se adaptan de manera satisfactoria al clima caliente y seco de ciertas zonas áridas, siendo este el clima que se da en la Península Ibérica en determinadas zonas de la región mediterránea ([33] Ruiz-Navajas y col., 2012).

Pero la elección del *Thymus Moroderi* y no de otra carga lignocelulósica para el desarrollo de estos nuevos biocompuestos no es por azar. Desde muy antaño el *Thymus* ha sido ampliamente utilizado por el hombre debido a sus propiedades farmacológicas, aromáticas y como especie en alimentación ([33] Ruiz-Navajas y col., 2012). Y son estas interesantes propiedades las que han originado una serie de investigaciones en los últimos años, en relación a las cualidades antibacterianas y antioxidantes del *Thymus Moroderi*, y sus potenciales aplicaciones en la industria alimentaria y en el

sector del packaging ([33] Ruiz-Navajas y col., 2012; [34] Ruiz-Navajas y col., 2013). En esta misma línea, los autores M. C. Díaz-García y col. presentan un trabajo en el que se utiliza el *Thymus Moroderi* como colorante natural alimentario rico en antocianina (E-163), con alto contenido en polifenoles y alta actividad antioxidante ([63] Díaz-García y col., 2015). Así pues, el *Thymus Moroderi* usado como carga en la elaboración de materiales compuestos de matriz polimérica puede aportar propiedades finales muy interesantes a estos nuevos biocompuestos.

1.3. AGENTES COMPATIBILIZANTES.

Las cargas naturales lignocelulósicas tienen una naturaleza hidrofílica, mientras que el polietileno empleado como matriz es un polímero hidrofóbico ([15] Syed y col., 2011; [35] Araujo y col., 2008). Esto provoca que se produzca una falta importante de adhesión entre la carga y la matriz. Es por ello que, con el objetivo de mejorar la intercara matriz-carga y lograr una mayor interacción entre ambas fases se empleen agentes de compatibilización. La función de estos compatibilizantes es la de proporcionar una superficie hidrofóbica a la carga, aumentándose de esta forma la adherencia con los polímeros hidrofóbicos.

En el presente trabajo, han sido seleccionados cuatro agentes de compatibilización distintos con el objetivo de determinar cuál de ellos mejora de manera más notable la compatibilidad entre la matriz de BioPE y la carga de *Thymus Moroderi*. Estos cuatro agentes sometidos a estudio han sido el poli(etileno-co-ácido acrílico) – PEA, el poli(acetato de vinilo-co-etileno) – PVAE, el poli(etileno-co-glicidil metacrilato) – PEGM y el poli(etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) – PEMAGM. En una primera fase de la investigación han sido adicionados estos agentes en una cantidad constante, esto es en un 10% respecto a la carga.

El proveedor de estos cuatro agentes ha sido la empresa Sigma–Aldrich (Sigma–Aldrich Química, S.A., Madrid, España). Todos estos compatibilizadores han sido suministrados en forma de polvo.

1.4. MATERIALES COMPUESTOS FORMULADOS.

La investigación se ha desarrollado en diferentes etapas, tal y como se ha expuesto en el Apartado de Objetivos y Planificación. Dentro de una primera parte relativa a la formulación, caracterización y optimización de los biocompuestos, la primera etapa se centra en la caracterización de los componentes principales del nuevo WPC.

En una segunda etapa, permaneciendo constante la carga de *Thymus Moroderi* en un 30% respecto al peso total, son probados los cuatro agentes compatibilizantes referidos anteriormente por separado, con el objetivo de determinar cuál de ellos es el más adecuado. Estos agentes de

compatibilización fueron añadidos en un 10% respecto al peso de la carga, esto es en un 3% respecto al peso total. Para poder establecer comparativas de manera adecuada también se elaboró el compuesto BioPE/30% *Thymus* sin agente de acoplamiento.

En la tercera etapa, determinado el agente de compatibilización óptimo a emplear, el objetivo es establecer el porcentaje adecuado en el cual adicionarlo. Para ello, manteniendo de nuevo constante la carga de *Thymus* en un 30%, el agente compatibilizante escogido como el óptimo es aditivado en unas cantidades del 5%, 10%, 15% y 20% respecto del peso de la carga, lo que supone un 1,5%, 3%, 4,5% y 6% respecto al peso total del biocompuesto.

En la cuarta etapa, determinado ya el agente de compatibilización óptimo y la cantidad adecuada en la cual adicionarlo, se analiza el efecto que tiene la carga de residuo lignocelulósico de *Thymus Moroderi* sobre las propiedades finales del biocompuesto. Para ello son analizadas cinco concentraciones diferentes de carga, a saber: 10%, 20%, 30%, 40% y 50% respecto al peso total. A partir de este punto, las siguientes etapas se centran en el análisis de la procesabilidad de los nuevos biocompuestos para la fabricación de piezas por moldeo por inyección en el ámbito industrial.

En la Tabla 3 se exponen el conjunto de biocompuestos formulados, su nomenclatura y la indicación del porcentaje en peso de cada uno de los componentes que lo integran.

Tabla 3.- Nomenclatura y componentes en peso de las diferentes formulaciones de BioPE/*Thymus Moroderi*/Agente.

	BioPE (wt%)	<i>Thymus Moroderi</i> (wt%)	PEA (wt%)	PVAE (wt%)	PEGM (wt%)	PEMAGM (wt%)
BioPE	100	-	-	-	-	-
PE-30TM	70,0	30	-	-	-	-
PE-30TM-3,0PEA	67,0	30	3,0	-	-	-
PE-30TM-3,0PVAE	67,0	30	-	3,0	-	-
PE-30TM-3,0PEGM	67,0	30	-	-	3,0	-
PE-30TM-3,0PEMAGM	67,0	30	-	-	-	3,0
PE-30TM-1,5PEGM	68,5	30	-	-	1,5	-
PE-30TM-4,5PEGM	65,5	30	-	-	4,5	-
PE-30TM-6,0PEGM	64,0	30	-	-	6,0	-
PE-10TM-1,0PEGM	89,0	10	-	-	1,0	-
PE-20TM-2,0PEGM	78,0	20	-	-	2,0	-
PE-40TM-4,0PEGM	56,0	40	-	-	4,0	-
PE-50TM-5,0PEGM	45,0	50	-	-	5,0	-

2. ELABORACIÓN DE LOS BIOCOMPUESTOS.

A continuación, se describen secuencialmente las operaciones efectuadas para la preparación de los materiales y la fabricación de los diferentes biocompuestos objeto de estudio, describiéndose las máquinas y equipos empleados en cada operación.

2.1. SECADO.

Para la elaboración del Licor de Cantueso, la empresa Licores Sinc, S.A. macera y destila, con alcohol neutro de origen agrícola con un grado alcohólico del 30%, la flor y el pedúnculo de la planta de *Thymus Moroderi*, tratando de evitar en la manera de lo posible tomar las partes más leñosas de la planta en el proceso de recolecta.

Tras la fabricación del mencionado licor, este residuo en estado aún semi-húmedo en forma de tallos con hojas, flores, etc., fue recogido para su revalorización mediante la fabricación del biocompuesto objeto de este trabajo.

Así pues, el primer paso necesariamente consistió en el secado del mencionado residuo. Para ello se utilizó una estufa deshumidificadora MCP Vacuum Casting System (Lubeck, Alemania), a una temperatura de 60 °C, durante 24 horas, eliminando de este modo el alcohol neutro de la destilación por evaporación.

Esta estufa deshumidificadora se encuentra equipada con un programador-controlador de la temperatura. De esta forma, se pueden programar distintas rampas de calentamiento. Por otro lado, el equipo dispone de un sistema de aire caliente por recirculación forzada con una vía al exterior, por la que se evacua el aire saturado de humedad.

2.2. TRITURADO GRUESO.

Una vez seco el residuo de *Thymus Moroderi*, se debe proceder a realizar un triturado previo, ya que el tamaño original del residuo es considerable, y al efectuar esta operación quedan las diferentes ramas, tallos, hojas, etc. que conforman el residuo, partidas en trozos más pequeños, siendo que al reducir el tamaño del mismo se hace posible y se facilitan las siguientes fases del proceso de elaboración de los biocompuestos.

Para este primer triturado grueso se ha empleado un molino de la firma Maype (Manises, España). Este molino está formado por un sistema de cuchillas cortantes giratorias. El eje de giro se encuentra perpendicularmente a la entrada del material a triturar. En la parte inferior del recinto donde se tritura el material por el giro de las cuchillas cortantes se encuentra un tamiz, el cual determina el tamaño final de las partículas resultantes del triturado.

El tamiz empleado en este trabajo para cortar las partes del residuo de *Thymus Moroderi* tenía un diámetro de luz de 4 mm. La alimentación del molino se lleva a cabo de forma manual a través de una tolva superior que conduce al recinto de corte donde giran las cuchillas.

2.3. TRITURADO FINO.

Las partículas gruesas de *Thymus Moroderi*, de unos 4 mm de diámetro, deben ser molidas hasta alcanzar un tamaño de partícula pequeño que permita su incorporación en la matriz polimérica para la elaboración de los biocompuestos.

El proceso de molienda fina se ha efectuado con un molino centrífugo Mill ZM 200 de la compañía Retsch (Düsseldorf, Alemania). Este molino dispone de una cámara en la que las cuchillas giran a una velocidad regulable. El material al moler se introduce por la parte superior de esta cámara, siendo que el propio movimiento giratorio de las cuchillas proyecta las partículas gruesas a moler contra las paredes de un tamiz metálico. De este modo el material a triturar queda atrapado entre la pared del tamiz y las cuchillas que van girando, y solo cuando las partículas alcanzan el tamaño de luz del tamiz pasan al otro lado, a un recinto donde se deposita, ya en forma de polvo, el material molido, predominando un tamaño final de partícula entre 150 y 300 μm .

2.4. MECLADO DE LA CARGA CON LA MATRIZ.

Tras las fases preparatorias descritas, y ya de cara a la elaboración de los diferentes biocompuestos objeto de estudio, el primer paso a llevar a cabo es un pre-mezclado mecánico del BioPE, el *Thymus Moroderi* y el agente compatibilizante en la proporción correspondiente a la muestra a fabricar.

Pero para la efectiva formación de los compuestos es preciso proceder a efectuar un mezclado en fundido mediante el proceso de extrusión. Para ello se ha empleado una extrusora de doble husillo corrotante D30 Dupra (Construcciones Mecánicas Dupra S.L., Alicante, España).

Esta extrusora dispone de 4 zonas de calentamiento controlado, además del control de la temperatura de la boquilla. El perfil de temperaturas de proceso aplicado, desde la zona de alimentación, hasta la boquilla, fue de 165 °C, 170 °C, 175 °C y 180 °C. En la boquilla, el control de temperatura se estableció en un valor del 50% de la potencia calorífica del equipo. La velocidad de giro de los husillos quedó fijada en 20 rpm. El diámetro exterior de los husillos es de 30 mm. A la salida de la extrusora el material es peletizado, quedando así preparado para las posteriores operaciones y ensayos.

3. EQUIPOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

3.1. INYECCIÓN.

Para poder realizar todas las caracterizaciones mecánicas y ensayos planificados de los nuevos biocompuestos propuestos, se procedió a inyectar probetas normalizadas de tracción y de flexión-impacto. Así mismo, con otro molde diferente, se inyectaron unas placas planas con el objetivo de corroborar experimentalmente el estudio de simulación y modelización efectuado, con ayuda del software Moldflow®, de los materiales compuestos de la última etapa de la parte de caracterización. Para ello se empleó la inyectora industrial modelo Mateu & Solé Meteor 270/75 (Barcelona, España).

El perfil de temperaturas de proceso aplicado, desde la zona de alimentación, hasta la boquilla, fue de 180 °C, 190 °C, 190 °C y 200 °C. Este perfil se estableció tanto para la inyección de las probetas normalizadas de tracción y de flexión-impacto, como para la inyección de las placas planas mencionadas anteriormente. En todos los casos la fuerza de cierre ejercida fue de 75 T.

La simulación informática del proceso de moldeo por inyección es una herramienta muy poderosa, ya que posibilita el establecimiento de las condiciones óptimas de procesamiento. Con este tipo de programas informáticos es posible predecir los valores aproximados de los parámetros de inyección, los cuales se deberán fijar en la máquina de inyección real para una adecuada elaboración de la pieza estudiada. Es una forma de evitar los procedimientos de ensayo/error como metodología para lograr los resultados esperados.

En la comprobación experimental de la simulación efectuada mediante Autodesk Moldflow® Insight (versión 2016), fueron realizados dos ensayos diferentes, permaneciendo en ambos la temperatura en la boquilla de inyección a 200 °C. El objetivo perseguido es el estudio de la etapa de llenado de la cavidad del molde, en el proceso de inyección de los nuevos materiales compuestos. En el primer ensayo se mantuvieron unas condiciones estándares de inyección, esto es, se estableció un tiempo de llenado de 1 segundo, y se mantuvo la presión de inyección hasta lograr un 90% de llenado de la cavidad de molde, siendo que el restante 10% es llenado mediante el establecimiento de una presión de compactación, ya que de este modo se evitan los defectos de contracciones en las piezas acabadas. En el segundo ensayo, se aplicó un procedimiento de inyección no estándar, que consistió en determinar la velocidad de inyección más baja con la que se llena completamente la cavidad del molde en el caso del BioPE matriz y sin aplicar presión de compactación, y se testaron después los biocompuestos formulados con distintos porcentajes de carga. En ambos ensayos el molde fue precalentado y mantenido a 50 °C mientras se realizaban todas las pruebas. Los procedimientos descritos para cada uno de estos dos ensayos fueron llevados a término, como se ha comentado, tanto en simulación informática, como en moldeo por inyección en máquina real.

Las características técnicas de la máquina de inyección empleada en la presente investigación pueden ser observadas en la Tabla 4.

Tabla 4.- Características técnicas de la máquina de inyección Mateu & Solé Meteor 270/75.

	Característica	Valor
Grupo de inyección	Potencia de calefacción (kW)	9,58
	Zonas de calefacción (nº)	4+1
	Diámetro del husillo (mm)	35
	Par de giro del husillo (Nm)	696
	Velocidad regulable del husillo (min ⁻¹)	252
	Volumen teórico de Inyección (cm ³)	155
	Presión máxima de Inyección (bar)	1735
Grupo de cierre	Carrera máxima de expulsión (mm)	100
	Fuerza máxima de expulsión (kN)	23
	Carrera máxima de apertura (mm)	320
	Fuerza de cierre (kN/T)	750/75
	Paso entre columnas HxV (mm)	380x300
	Espesor mínimo de molde (mm)	150
Otros	Potencia total instalada (kW)	24,58
	Ciclos en vacío (Euromap 6a) (min ⁻¹)	33
	Peso neto de la máquina (kg)	4200

3.1.1. Moldes de inyección empleados.

Para el desarrollo de la presente investigación se han utilizado dos moldes diferentes. Un primer molde es el empleado para la inyección de probetas normalizadas para los ensayos de tracción y de flexión-impacto. Las dimensiones y formas de estas probetas son las recogidas en las normas ISO 527-2:2012 ([103]) para Tracción, ISO 178:2011 ([104]) para Flexión e ISO 179-1:2010 ([105]) para ensayo Charpy. En la Figura 15 se puede observar una fotografía de dicho molde.



Figura 15.- Molde de inyección de probetas normalizadas de tracción y de flexión-impacto.

Por otro lado, un segundo molde experimental fue específicamente construido y montado en la máquina de inyección modelo Mateu & Solé Meteor 270/75, con el fin de efectuar la comprobación experimental ya comentada de la simulación efectuada con Moldflow®. Con este molde se pueden inyectar unas placas planas de $160 \times 60 \times 2 \text{ mm}^3$, una de las cuáles dispone de un agujero en el centro de su geometría. Mediante el empleo de unas llaves de paso dispuestas en los canales de entrada del material fundido se puede escoger la pieza o piezas a inyectar, así como el llenado de la cavidad del molde de forma puntual o laminar, siendo que cada tipo de entrada se encuentra dispuesta opuestamente en los extremos de las placas.

Para la comprobación experimental a efectuar se ha optado por inyectar únicamente la placa plana sin agujero y por la entrada puntual. El motivo de esta elección es que la placa sin agujero permite el control de la velocidad de cizalla en toda la geometría, mientras que una pieza con agujeros o aristas en el interior generaría que el perfil de velocidades de cizalla no fuera

uniforme en toda la pieza. Por otro lado, la entrada puntual se ha escogido por ser más habitual en los procesos de inyección.

Este molde fue equipado con un sensor de presión Kistler 6157BA, con un sensor combinado de presión-temperatura Kistler 6190A y con un sensor de temperatura Kistler 6192A. El sensor de presión fue colocado en la parte inferior del bebedero, con el objetivo de medir la presión de inyección real. El sensor que registra tanto presión como temperatura se dispuso en la entrada puntual a la cavidad de la placa sin agujero, con el fin de determinar la presión de inyección en esa zona, así como la temperatura a la que llega el material fundido. Por último, el sensor de temperatura fue instalado en la parte contraria a dicha entrada puntual, esto es, al final de la cavidad de llenado de la pieza. La Figura 16 muestra una fotografía de dicho molde, donde se puede observar la geometría de la cavidad de la pieza usada en este estudio, así como la localización de los sensores. Por su parte, en la Tabla 5 se exponen las principales características técnicas de los sensores.

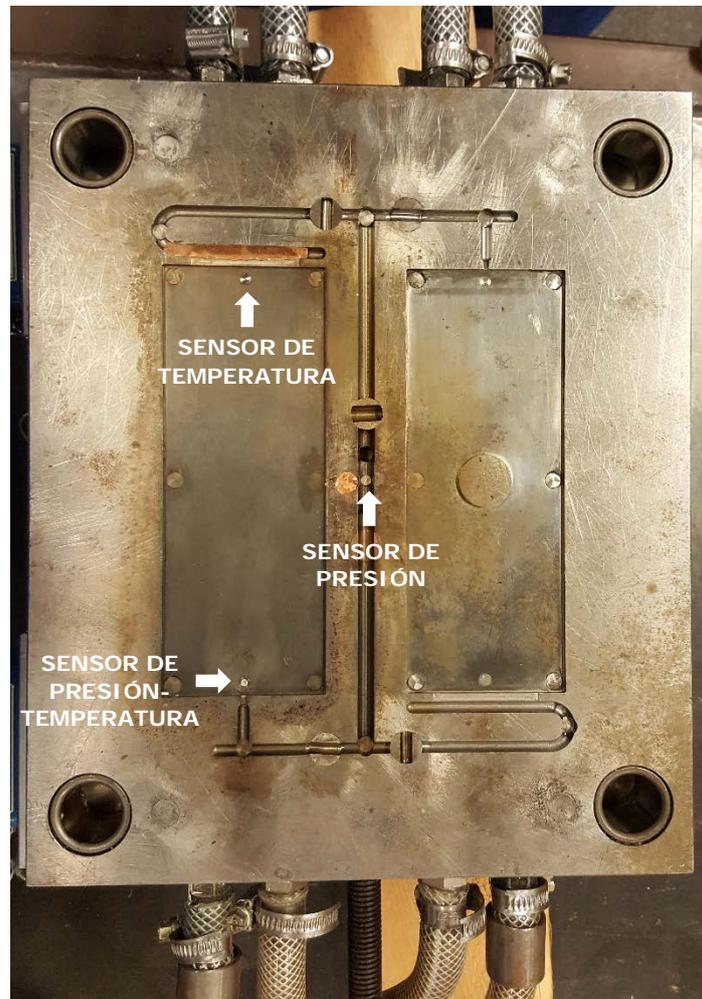


Figura 16.- Geometría de la cavidad de estudio y disposición de los sensores.

Tabla 5.- Características técnicas de los sensores de presión, de presión-temperatura y de temperatura.

Transductor de presión KISTLER 6157BA	
Rango	De 0 a 2000 bar
Sensibilidad	~ 9,4 pC·bar ⁻¹
Linealidad	≤ ± 1% FSO
Diámetro	4 mm
Longitud cable	0,4 metros
Transductor de presión-temperatura KISTLER 6190A	
Rango	De 0 a 2000 bar
Sensibilidad	~ 2,5 pC·bar ⁻¹
Linealidad	≤ ± 1% FSO
Longitud cable	0,4 metros
T _{max}	450 °C
Tipo de termopar	K
Transductor de temperatura KISTLER 6192A	
Longitud cable	0,4 metros
T _{max}	450 °C
Tipo de termopar	K

3.2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.

Para una completa cuantificación de la respuesta mecánica de los diferentes biocompuestos planteados en este trabajo se procede a la realización de ensayos de Tracción, de Flexión, de Impacto y de Dureza.

El ensayo a Tracción radica en someter a una probeta a un esfuerzo axial, a velocidad constante, hasta lograr la rotura de la probeta o hasta que el alargamiento llegue a un valor establecido previamente. A la hora de realizar una clasificación mecánica de los materiales, las propiedades de resistencia a Tracción forman parte de los indicadores más importantes.

Tanto los ensayos de Tracción, como los de Flexión, se han realizado utilizando una máquina electromecánica de Tracción Elib 50 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España). Los ensayos de Tracción se efectuaron siguiendo las indicaciones de la norma ISO 527-1:2012 ([106]) y los de Flexión de acuerdo a la norma ISO 178:2011 ([104]). Se estableció una carrera constante de 10

mm·min⁻¹ para los ensayos de Tracción y de 5 mm·min⁻¹ para los de Flexión. En ambos ensayos la célula de carga empleada fue de 5 kN.

Por otro lado, la resistencia al Impacto fue medida usando una máquina de ensayo con péndulo Charpy de 1 J de Metrotec (San Sebastián, España), de acuerdo a las especificaciones de la norma ISO 179-1:2010 ([105]), siendo que se realizó una entalla normalizada a las muestras.

Por último, las mediciones de Dureza se realizaron atendiendo a la norma ISO 868:2003 ([107]), utilizando para ello un durómetro Modelo 676-D (J. Bot Instruments, Barcelona, España).

Para todos los ensayos mencionados fueron analizadas cinco probetas de cada muestra, siendo que los valores presentados son el promedio de los cinco resultados registrados. Todas las muestras fueron ensayadas a temperatura ambiente (21°C).

3.3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.

Los Microscopios Electrónicos de Barrido (SEM) son equipos capaces de generar imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra, derivadas de la interacción entre los electrones y la materia.

En la presente investigación ha sido utilizado un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM). Este equipo, al igual que el SEM, proporciona un amplio abanico de información derivada de la superficie de la muestra, pero con mucha más resolución y para un rango de energía mucho más grande.

La diferencia más notable entre un SEM y un FESEM se encuentra en el sistema de generación de electrones. La fuente de electrones en el FESEM es un cañón de emisión de campo. De esta manera se logran haces de electrones muy focalizados de baja y alta energía. Esto mejora de manera importante la resolución espacial, permitiendo al mismo tiempo trabajar a potenciales muy pequeños (0,02 – 5 kV), lo que ayuda a disminuir en muestras no conductoras el efecto de la carga y a prevenir daños en especímenes sensibles al haz de electrones.

Para diversos autores la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido es una de las más versátiles para el análisis, en muestras sólidas, de las características micro-estructurales ([108] Glauert, 1972; [109] Hobbs y Watkins, 2000).

El análisis morfológico de las superficies de fractura, tras el ensayo de Impacto, de los diferentes biocompuestos desarrollados en la presente investigación, ha sido realizado utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) ZEISS ULTRA 55 (ZEISS Oxford Instruments, Abingdon, Reino Unido). Para mejorar la conductividad de las muestras, éstas fueron previamente recubiertas con una fina capa del orden

de nanómetros de oro-paladio, por pulverización catódica en vacío, con el equipo EMITECH mod. SC7620 (Quorum Technologies Ltd., East Sussex, UK).

3.4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.

El análisis térmico de los materiales poliméricos agrupa una serie de técnicas que proporcionan información sobre los valores de determinadas propiedades químicas y físicas de una muestra, la cual es sometida a un programa de temperaturas concreto.

De entre el conjunto de técnicas de caracterización térmica disponibles, las más relevantes son la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), el Análisis Termogravimétrico (TGA), el Análisis Termomecánico (TMA) y el Análisis Mecánico Dinámico (DMA) ([37] *Balart y col., 2003*).

En la presente investigación se han empleado las técnicas DSC y TGA para la caracterización térmica tanto de los biocompuestos elaborados en las diferentes etapas del trabajo, como de los componentes originales con los que se han formulado dichos biocompuestos. La técnica DMA también ha sido utilizada, pero será descrita posteriormente en un apartado propio.

La técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) mide la diferencia entre el flujo de calor proporcionado a una muestra a analizar y otra de referencia, sometidas las dos al mismo programa térmico. Por su parte, el Análisis Termogravimétrico (TGA) registra la masa de la muestra a analizar, con una balanza de alta sensibilidad, mientras dicha muestra es expuesta a un determinado programa térmico, normalmente hasta alcanzar altas temperaturas, con el fin de obtener información en referencia a los procesos de descomposición-degradación de la muestra estudiada ([37] *Balart y col., 2003*).

Así pues, las principales temperaturas de transición térmica de los diferentes biocompuestos a analizar, así como del BioPE matriz, han sido determinadas mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), empleando para ello una célula de medida Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Suiza). Las muestras analizadas presentaban un peso que variaba entre los 5 y los 10 mg. Todos los ensayos se han llevado a cabo bajo atmósfera de aire ($40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$), para así poder realizar el análisis en condiciones oxidativas. Han sido establecidos diferentes programas térmicos en función de los distintos materiales y de los resultados que se pretendían poder analizar.

De esta manera, para el caso del biopolietileno virgen, el programa térmico ejecutado estaba compuesto por tres ciclos. En el primer ciclo se incrementaba la temperatura a $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde $30 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $180 \text{ }^\circ\text{C}$ con el fin de borrar el historial térmico del polímero. En el segundo ciclo se enfriaba la muestra desde los $180 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta los -30°C a $-10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Por último, en el tercer ciclo de nuevo se incrementaba la temperatura desde los $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta

los 300 °C a 10 °C·min⁻¹, siendo éste el ciclo empleado para realizar el análisis de las principales temperaturas de transición térmica del BioPE.

Para el caso del *Thymus Moroderi* y de los biocompuestos de las diferentes etapas se efectuó un único ciclo térmico desde los -40 °C hasta los 300 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C·min⁻¹.

Por otro lado, siendo que es necesario el cálculo de la capacidad calorífica específica del material como uno de los parámetros de entrada del programa Moldflow®, para la simulación del proceso de inyección, esta propiedad fue determinada con ayuda del equipo DSC tanto para el BioPE virgen empleado como matriz, como para los biocompuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/10% agente de compatibilización con distintas cantidades en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%. Los ensayos se efectuaron atendiendo a la norma ISO 11357-4:2014 ([110]), realizándose tres mediciones del flujo térmico mediante DSC a fin de determinar el calor específico experimental de cada muestra, a saber: sin muestra (crisol de aluminio vacío), con un material de referencia y con la muestra en sí misma. Como material de referencia se empleó α -alúmina con una pureza de 99,9%. El programa térmico aplicado para la determinación de calor específico estaba formado por tres ciclos o etapas: la primera etapa consistió en un calentamiento isotérmico a 30 °C durante 5 min, la segunda en un calentamiento dinámico desde los 30 °C hasta los 250 °C a una velocidad de 10 °C·min⁻¹ y la tercera de nuevo en un calentamiento isotérmico a 250 °C durante 5 min. Todas las muestras fueron previamente secadas en una estufa deshumidificadora con circulación de aire modelo MDEU (Industrial Marsé S.L., Barcelona, España), a una temperatura de 40°C, durante 48 horas, con el fin de eliminar cualquier humedad residual.

Los crisoles porta-muestras empleados en todos los ensayos son los estándares para esta técnica fabricados con aluminio, con un volumen neto de 40 μ l y con tapa para el sellado con el fin de evitar pérdidas de muestra. Cada ensayo se repitió al menos dos veces hasta que se observó una repetitividad satisfactoria en las curvas DSC, con el fin de asegurar una buena reproducibilidad de los resultados. En la Tabla 6 se exponen las características técnicas del equipo empleado en los ensayos DSC.

La caracterización térmica de los diferentes biocompuestos y de los materiales vírgenes fue completada con un Análisis Termogravimétrico (TGA). Para ello fue utilizada una termobalanza Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Suiza). El peso de las muestras analizadas oscilaba entre los 5 y los 10 mg. En este caso los ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno (20 ml·min⁻¹) con el fin de disponer de condiciones inertes en el proceso de degradación de los biocompuestos a analizar. El programa térmico establecido incrementaba la temperatura desde los 30 °C hasta los 900 °C a 20 °C·min⁻¹. Los crisoles porta-muestras utilizados fueron de óxido de aluminio de 70 μ l. En la Tabla 7 se muestran las principales características técnicas del equipo reseñado.

Tabla 6.- Características técnicas del equipo DSC Mettler-Toledo 821.

Propiedad	Valor
Rango de temperatura	T_{amb} hasta 700 °C
Precisión en temperatura	$\pm 0,2$ °C
Reproducibilidad temperatura	$\pm 0,1$ °C
Velocidad de calentamiento	0 °C (condiciones isotérmicas) hasta 100 °C·min ⁻¹
Velocidad de enfriamiento (aire)	Máx. T hasta 100 °C en 8-9 min
Velocidad de enfriamiento (N₂ liq.)	100 °C hasta -100 °C en 15 min
Precisión medidas de entalpía	$\pm 2\%$
Tipo de sensor	Cerámico
Constante de tiempo de señal	2,3 s
Rango de medidas 100 °C	± 350 mW
Rango de medidas 300 °C	± 250 mW
Rango de medidas 700 °C	± 200 mW
Resolución	0,04 μ W

Tabla 7.- Características técnicas del equipo TGA Mettler-Toledo TGA/SDTA 851.

Propiedad	Valor
Rango de temperatura	T_{amb} hasta 1100 °C
Precisión de temperatura	$\pm 0,25$ °C
Reproducibilidad temperatura	$\pm 0,15$ °C
Velocidad de calentamiento	T_{amb} hasta 1100 °C en 5 min
Velocidad de enfriamiento	1000 °C hasta 100 °C en 20 min
Rango de medidas balanza	1 g o 5 g
Resolución balanza	1,0 μ g

3.5. CARACTERIZACIÓN TERMO-MECÁNICA-DINÁMICA (DMA).

Los materiales poliméricos presentan un comportamiento viscoelástico en función de la temperatura que se caracteriza mediante un módulo complejo G^* , el cual relaciona la tensión con la deformación. El módulo complejo G^* está constituido por el módulo de almacenamiento, G' , que representa la parte del comportamiento sólido-elástico del plástico y por el módulo de pérdidas, G'' , que se refiere al comportamiento líquido-viscoso del plástico. La tangente del ángulo de desfase δ de los módulos, $\tan \delta$, se define como el cociente entre G'' y G' , recibe el nombre de factor dinámico de pérdida, es

adimensional y su valor proporciona información sobre las características mecánicas del material analizado en función de la temperatura.

La técnica de Análisis Térmico Mecánico Dinámico (DMA) se basa pues en someter a una probeta de unas dimensiones y geometría definidas, a una tensión oscilatoria, bajo un programa térmico previamente establecido, siendo que tras la realización del ensayo quedará determinada la componente elástica inmediata del material, provechosa desde el punto de vista del diseño y del cálculo de la resistencia mecánica de los materiales, y la componente viscosa, muy interesante desde el punto de vista del procesado del material por ejemplo mediante inyección.

El equipo empleado para la realización de los ensayos (DMA) de los distintos biocompuestos y del BioPE matriz fue un reómetro oscilatorio modelo AR-G2 de TA Instruments (New Castle, EEUU). Las muestras ensayadas presentaban unas dimensiones de 4x10x40 mm³. Los módulos de almacenamiento, de pérdidas y el factor dinámico de pérdida ($\tan \delta$) se determinaron a una frecuencia de 1 Hz, bajo una deformación controlada del 0,5%, con una velocidad de calentamiento de 2 °C·min⁻¹ y con un ciclo térmico desde 30 °C hasta 110 °C.

Para el caso del BioPE matriz y para los biocompuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/10% agente de compatibilización con un 10%, 20%, 30%, 40% y 50% de carga, el ensayo fue realizado también desde -150 °C hasta 110 °C con el fin de determinar la temperatura de transición vítrea, Tg. Para lograr alcanzar temperaturas bajo cero se utilizó nitrógeno líquido.

Las características técnicas del equipo mencionado son:

- Fuerza de torsión de 0,0003 mNm.
- Rango de velocidad en flujo CS de 0 a 300 rad·s⁻¹, CR de 1,4 E⁻⁹ a 300 rad·s⁻¹ y rango de frecuencia de 7,53 E⁻⁷ a 628 rad·s⁻¹ en oscilación.
- Resolución de giro de 25 nrad.
- Cojinetes magnéticos en bloqueo axial y de presión de aire a través de carbón poroso en bloqueo radial.
- Medición y control de fuerza Normal de 0,0005 a 50 N.
- Plato Peltier con control de temperatura entre -20 °C y 200 °C.
- Software con todos los modelos matemáticos y reológicos existentes.
- Posibilidad de realizar todo tipo de ensayos: oscilatorios tanto en esfuerzo como en deformación, ensayos de flujo y ensayos transitorios.
- El rango de temperaturas del horno abarca desde los -150 °C hasta los 600 °C.

3.6. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA.

Con el fin de determinar la viscosidad tanto del BioPE empleado como matriz, como de los biocompuestos del sistema BioPE/*Thymus Moroderi*/10% agente de compatibilización con distintas cantidades en peso del residuo agroalimentario, esto es en un 10%, 20%, 30%, 40% y 50%, se ha utilizado

un reómetro capilar, el cual dispone de un sistema pistón, cilindro, boquilla por el que se hace fluir el material en estado fundido a diferentes velocidades de cizalla. En concreto ha sido utilizado un reómetro capilar modelo Rheofliker (Thermo Haake, Karlsruhe, Alemania). Las principales características técnicas del equipo son descritas en la Tabla 8.

La caracterización reológica fue llevada a cabo a las temperaturas de 190 °C y 210 °C. Una vez introducido el material en forma de granza dentro del cilindro del reómetro, éste permaneció allí durante cinco minutos para asegurar lograr alcanzar un estado fundido. Las mediciones se efectuaron utilizando tres boquillas, todas con un diámetro de 1 mm, pero con diferente relación Longitud/Diámetro (L/D) (10, 20 y 30), en un intervalo de velocidades de cizalla entre 100 hasta 10000 s⁻¹, atendiendo a las instrucciones de la norma ISO 11443:2014 ([111]). Se realizaron cinco pruebas experimentales de cada muestra, calculándose posteriormente el promedio de las mismas, tras lo cual se han efectuado las correcciones de Bagley ([112] Bagley, 1957) y de Rabinowitsch ([113] Rabinowitsch, 1929) sobre la tensión y la velocidad de cizalla respectivamente con el fin de determinar los valores reales de viscosidad.

Tabla 8.- Características técnicas del reómetro Rheofliker.

Propiedad	Valor
Fabricante del motor	Baumüller
Tipo-modelo motor	DS-56-S
RPM motor	3000 min ⁻¹
Caja de cambios - Ratio de cambio	28:1
Diámetro eje	10 mm
P _{max} sensor presión	1400 bar
Fuerza máxima	20 kN
Velocidad pistón mínima	0,00179 mm·s ⁻¹
Velocidad pistón máxima	17,851 mm·s ⁻¹
L/D Capilar (D=1mm)	10 / 20 / 30

3.7. ANÁLISIS DE LA CAPACIDAD ANTIOXIDANTE.

Siendo que como se ha comentado anteriormente el género del *Thymus* en general, así como la subespecie de *Thymus Moroderi* en particular, presentan propiedades antioxidantes, se hace interesante la determinación de dicha capacidad antioxidante del residuo agroalimentario de *Thymus Moroderi*, ya que dicha propiedad puede aportar características finales muy importantes a los nuevos biocompuestos elaborados.

Para la determinación de la capacidad antioxidante de una sustancia, se emplean sistemas con capacidad de generación de radicales libres, los cuales reaccionarán con la muestra analizada, siendo que en función de la actividad antioxidante de la muestra quedará inhibida la generación de dichos radicales libres por el sistema. En realidad, lo que se está determinando es el efecto antioxidante de una sustancia, ya que la capacidad antioxidante propiamente dicha no es posible medirla de manera directa ([114] Agudo, 1989).

No existe actualmente un método que presente el perfil antioxidante completo de una muestra. Determinar el número y la concentración de los compuestos antioxidantes de una sustancia, midiendo la actividad antioxidante de cada componente por separado, es una tarea muy compleja, y más aún en el caso de muestras de sustancias naturales. Por todo ello es aconsejable aplicar diferentes métodos de análisis de la capacidad antioxidante, para poder establecer una adecuada comparativa de los resultados de cara a su interpretación. Entre los diferentes métodos que se emplean para este fin caben citar el ABTS, el DPPH, el ORAC, el FRAP, etc. ([115] Sánchez-Moreno, 2002; [116] Thaipong y col., 2006; [117] Kuskoski y col., 2005).

En la presente investigación se ha caracterizado la capacidad antioxidante de una muestra del residuo de *Thymus Moroderi*, tras el proceso de destilación del licor de Cantueso, aplicando los métodos DPPH y FRAP. Por otro lado, se ha procedido a la determinación del contenido total en polifenoles aplicando el método Folin-Ciocalteu. Para ello, primeramente, se realizó la extracción asistida por microondas de los compuestos activos presentes en la muestra de residuo de *Thymus Moroderi* cuya masa era de 4 g, empleando para ello 60 ml de etanol al 70 % (v/v), durante 60 segundos, a una potencia de 100 W. La disolución así obtenida fue centrifugada dos veces, recogiéndose el líquido sobrenadante, llevándolo a un volumen fijo de 120 mL. La extracción fue realizada por triplicado.

3.8. ANÁLISIS DE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE AGUA.

Para el análisis de la capacidad de absorción de agua de los nuevos biocompuestos, muestras de un tamaño de $4 \times 10 \times 80 \text{ mm}^3$ fueron sumergidas en agua destilada a $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 140 días. La absorción de agua de cada muestra fue registrada semanalmente. Para ello previamente las muestras fueron secadas en una estufa deshumidificadora con circulación de aire modelo MDEU (Industrial Marsé S.L., Barcelona, España), a una temperatura de 40°C , durante 48 horas, con el fin de eliminar cualquier humedad residual. Después fue consignado el peso inicial de cada muestra antes de sumergirlas en el agua y tras ello, con una periodicidad semanal, se retiraban las muestras del agua, se secaban con un paño limpio, se pesaban y se volvían a introducir en el agua. El peso de las muestras fue registrado con ayuda de una balanza analítica modelo AG245 de Mettler Toledo Inc. (Schwerzenbach, Suiza). El análisis se ha efectuado atendiendo a la norma ISO 62:2008 ([118]).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. DETERMINACIÓN DEL AGENTE COMPATIBILIZANTE Y DE LOS PORCENTAJES DE CARGA vs AGENTE COMPATIBILIZANTE.

1.1. CARACTERIZACIÓN PREVIA DE LOS MATERIALES UTILIZADOS EN EL WPC DE BioPE Y RESIDUO DE *THYMUS MORODERI*.

Como estudio previo a la caracterización de los distintos materiales biocompuestos desarrollados en el presente trabajo, se realiza un análisis inicial de los principales componentes utilizados en la obtención de este tipo de "*Wood Plastic Composites*". La caracterización completa, por una parte, del biopolietileno utilizado como matriz, y por otra, del residuo lignocelulósico de *Thymus Moroderi* empleado como carga, servirá como base comparativa de los resultados que se obtendrán posteriormente en la fase de caracterización de los materiales compuestos biobasados objetivo de este estudio.

1.1.1. Caracterización de la matriz de biopolietileno (BioPE).

Como se ha visto con anterioridad, el polímero termoplástico de origen natural utilizado como matriz de los materiales biocompuestos estudiados en este trabajo, es un biopolietileno de alta densidad de grado comercial. No obstante, se realiza una caracterización térmica inicial del mismo para cuantificar algunas propiedades importantes de este BioPE. El primer análisis realizado es la calorimetría diferencial de barrido, DSC, programada en tres tramos. Un primer tramo de calentamiento se realiza en el intervalo de temperaturas [30 °C, 180 °C]. Este primer calentamiento no se utiliza para la caracterización del BioPE, ya que teniendo en cuenta que se trata de un termoplástico semicristalino, su estructura interna puede haberse visto afectada por el enfriamiento sufrido durante su proceso de conformado industrial, en la fase de elaboración de la granza. Así pues, en este primer calentamiento se elimina la historia térmica del polímero para que la caracterización del mismo sea más exacta. En el segundo tramo se realiza un enfriamiento controlado y lento en el intervalo de temperaturas [180 °C, -30 °C]. Este ciclo térmico tampoco se utiliza para la caracterización del biopolímero, sino para alcanzar las temperaturas de inicio del ciclo térmico para el análisis real desde la temperatura final de este tramo. Finalmente, el tercer tramo programado es para un rango de temperaturas [-30 °C, 300 °C], como se observa en la Figura 17.

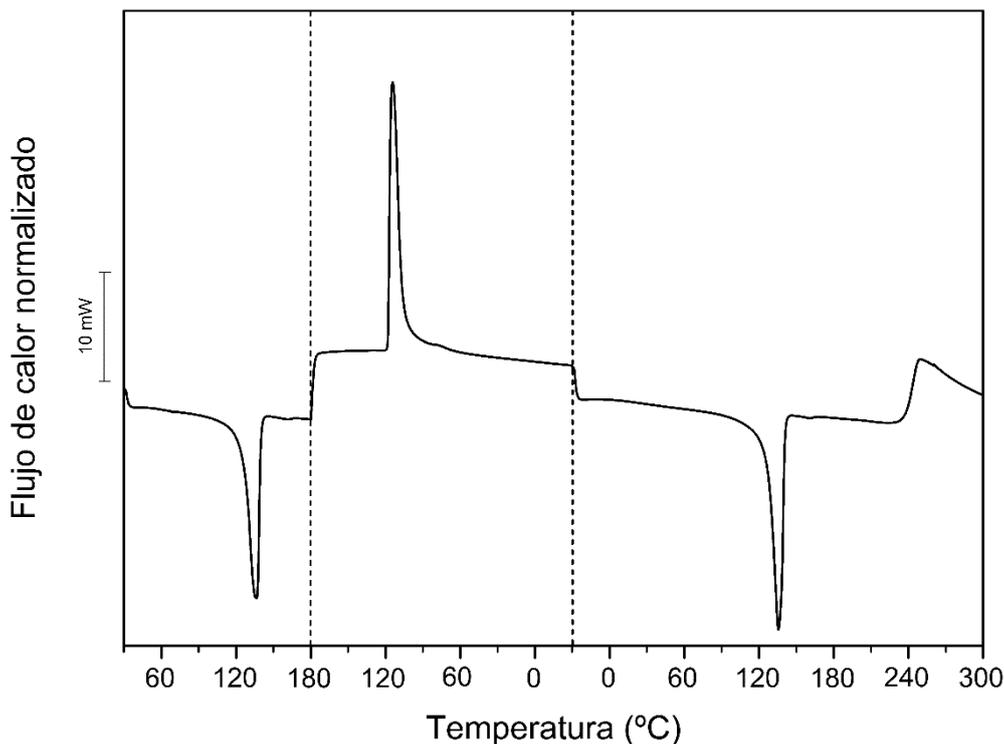


Figura 17.- Termograma DSC de biopolietileno (BioPE) de alta densidad.

El tercer tramo del termograma DSC del BioPE se caracteriza por presentar un marcado pico de carácter endotérmico característico del proceso de fusión de la fase cristalina del polímero. Este pico se produce a una temperatura de 134,5 °C y corresponde a la temperatura de fusión, T_m , del BioPE. Con el continuo incremento de la temperatura se puede observar un aumento de la gráfica indicativo de un proceso de tipo exotérmico experimentado por el polímero, el cual corresponde al inicio de la degradación térmica del mismo. Para el BioPE, esta temperatura de degradación, T_d , se sitúa a 237 °C.

Por otra parte, el pico endotérmico de fusión presenta una entalpía ΔH_m de 178,2 J·g⁻¹. Puesto que el biopolietileno es un termoplástico semicristalino, el valor de su entalpía de fusión permite realizar el cálculo del porcentaje de cristalinidad, % X_c , que presenta el biopolímero, mediante la siguiente expresión:

$$\% X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m_{100\%}}} \times 100 \quad (1)$$

Donde ΔH_m es la entalpía de fusión cuantificada mediante DSC y medida en J·g⁻¹; y $\Delta H_{m_{100\%}}$ es la entalpía de fusión del HDPE con un 100% de cristalinidad, y que según la bibliografía estudiada es 293 J·g⁻¹ ([119] Castro y col., 2012; [120] Castro y col., 2015). De esta forma, el resultado obtenido para el BioPE utilizado en los biocompuestos objeto del presente estudio, presenta una cristalinidad aproximada del 60%.

El segundo análisis térmico realizado al BioPE de origen natural es la termogravimetría TGA. Para este análisis se ha realizado un calentamiento controlado en el rango [30 °C, 900 °C]. En el termograma TGA obtenido, Figura 18, se observa un primer tramo de la gráfica donde se mantiene constante el peso inicial de la muestra, lo que indica que no ocurre ningún cambio en la misma. A partir de 250 °C se inicia un descenso en la gráfica, que corresponde con la temperatura de inicio de degradación del BioPE. A partir de esta temperatura, la gráfica describe una caída muy marcada o escalón indicativo de una gran pérdida de la masa del material, concretamente un 99,7% de pérdida de peso. La gráfica del termograma vuelve a adquirir una forma asintótica a partir de 520 °C, y que corresponde a temperaturas a partir de las cuales ya no hay pérdida del material. Estos resultados cuantifican un intervalo de temperaturas de degradación para el BioPE de [250 °C, 520 °C], en el que se produce la degradación prácticamente total del polímero, con una pérdida de masa del 99,7% respecto al peso inicial de la muestra analizada. El 0,3% de la masa restante corresponde al residuo o cenizas de la descomposición térmica del material. Al tratarse de un material polimérico de origen natural, y por lo tanto, de alta calidad, no lleva cargas de ningún tipo lo que justifica la poca cantidad de residuo final obtenido con TGA.

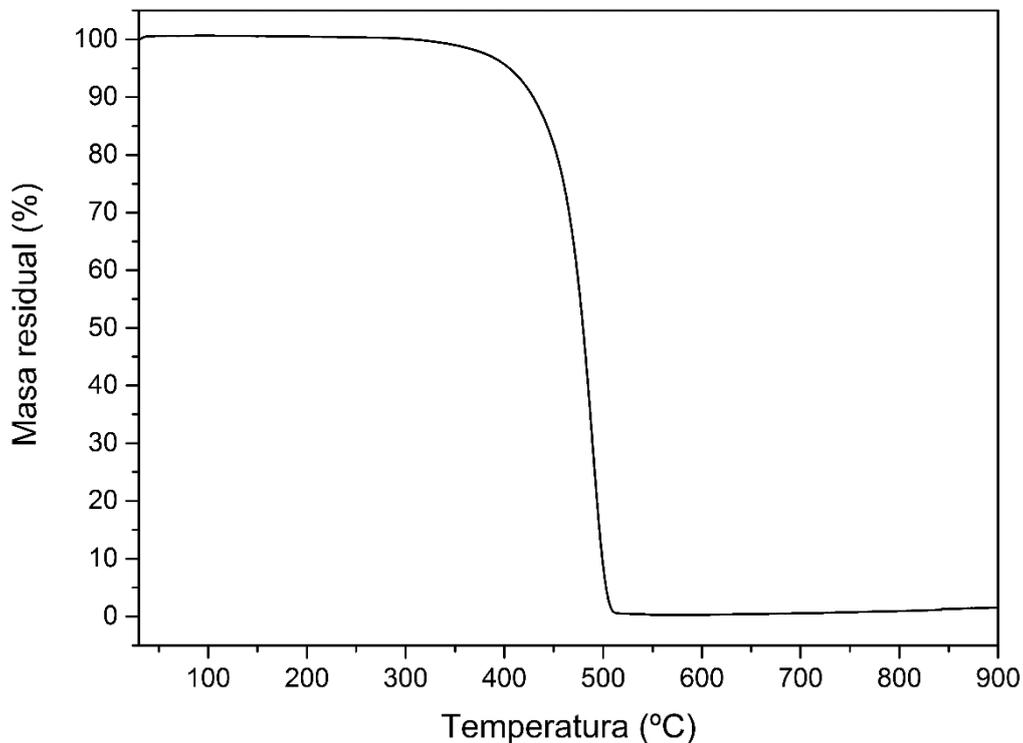


Figura 18.- Termograma TGA de biopolietileno (BioPE) de alta densidad.

Además, para completar la caracterización del BioPE estudiado, este es sometido a un análisis termomecánico dinámico, DMA, que permite obtener las variaciones del módulo de almacenamiento, G' , del módulo de pérdidas, G'' , y del factor dinámico de pérdida, $\tan \delta$, en función de la temperatura. En la Figura 19 se observa de forma conjunta, la variación de los tres parámetros indicados en función de la temperatura, para un intervalo de calentamiento $[-150\text{ }^{\circ}\text{C}, 110\text{ }^{\circ}\text{C}]$.

Respecto a la variación del módulo de almacenamiento G' , se observa como inicialmente presenta un alto valor del mismo, $3,12 \cdot 10^3$ MPa para una temperatura de $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estos elevados valores de G' indican el comportamiento elástico del material. Al estar a bajas temperaturas las uniones entre las cadenas poliméricas del BioPE, de tipo secundario, son fuertes y no permiten el deslizamiento de las mismas, lo que se traduce en un buen comportamiento elástico del polímero con alto valor de G' . A medida que aumenta la temperatura, gráficamente se observa una disminución progresiva de los valores de G' . Concretamente esta disminución se inicia de forma más marcada a una temperatura de $-127,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, y que correspondería a la temperatura de transición vítrea del biopolímero, T_g , puesto que supone un cambio de comportamiento del material de rígido o elástico a dúctil. Por ejemplo, para una temperatura de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ el valor de G' disminuye hasta $1,31 \cdot 10^3$ MPa. De la misma forma, para $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ el valor de G' es $3,48 \cdot 10^2$ MPa, situándose al final del ensayo en $8,84 \cdot 10^1$ MPa a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto supone una pérdida de dos órdenes de magnitud en el valor de G' a temperatura por encima de la T_g , respecto a sus valores a temperatura inferior a la T_g . Esta dependencia de G' con la temperatura es debida al cambio de comportamiento que sufre el material polimérico debido al calentamiento. Las mayores temperaturas debilitan los enlaces secundarios entre las cadenas poliméricas facilitando el deslizamiento de las mismas cuando se les aplica un esfuerzo, por lo que el polímero presenta un comportamiento más dúctil. Es decir, el BioPE va perdiendo su comportamiento elástico inicial pasando a presentar un comportamiento elástico-viscoso, como indica la disminución de los valores de G' al cuantificar la energía almacenada en el material de tipo elástico.

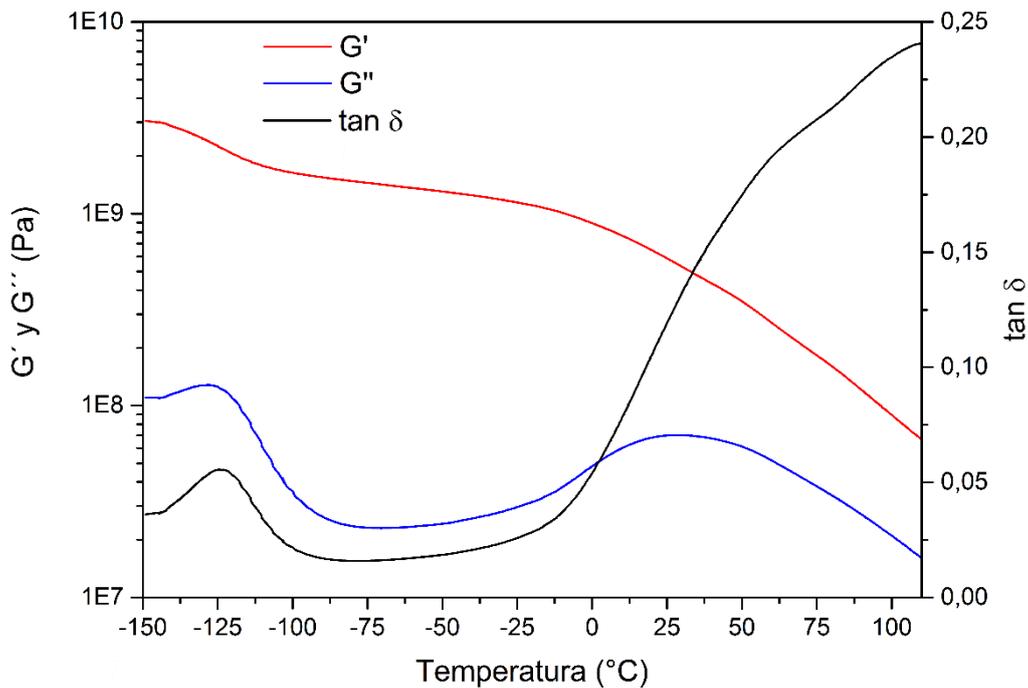


Figura 19.- Variación de G' , G'' y $\tan \delta$ en función de la temperatura para el biopolietileno (BioPE) de alta densidad.

Respecto al análisis de la variación de G'' con la temperatura, al inicio del ensayo presenta un valor de $1,12 \cdot 10^2$ MPa, y gráficamente presenta un pico indicativo del cambio de comportamiento del módulo de pérdidas para una temperatura de -128 °C y que se corresponde con la T_g del material. Inicialmente a bajas temperaturas, el comportamiento viscoso del biopolímero es muy bajo, porque predomina el estado elástico. Al superar la T_g este comportamiento pasa a ser más viscoelástico.

Si se tiene en cuenta que el parámetro $\tan \delta$ representa la relación entre el módulo de pérdidas, G'' , y el módulo de almacenamiento, G' , su variación también depende de la temperatura. Al inicio del ensayo, a -150 °C, su valor es muy pequeño, concretamente 0,04, debido a que a estas temperaturas el BioPE tiene un comportamiento muy elástico con muy bajo componente viscoso. A partir de -140 °C la gráfica de $\tan \delta$ empieza a crecer, hasta alcanzar un máximo a -125 °C que corresponde al valor más aproximado de la T_g , según algunos autores ([121] Li y col., 2011; [122] Li y col., 2010). A las temperaturas analizadas, los valores de $\tan \delta$ continúan manteniéndose inferiores a 1 porque predomina el comportamiento elástico en el BioPE cuando se le aplican esfuerzos mecánicos.

1.1.2. Caracterización del residuo lignocelulósico de *Thymus Moroderi*.

El residuo seco de *Thymus Moroderi*, procedente de la industria licorera, es sometido a un proceso de molienda antes de incorporarlo como carga al biopolietileno matriz. Hay que tener en cuenta que, al tratarse de un producto de origen vegetal, el residuo no es un producto homogéneo, presentando distintas geometrías y tamaños de elementos típicos de una planta como el tallo, las hojas, los pedúnculos, la corola de la flor, peciolo, etc. En la imagen de la Figura 20 se observa esta peculiaridad en el producto de un primer triturado.



Figura 20.- Resido triturado de *Thymus Moroderi*.

Tras un proceso de molienda, las partículas del residuo lignocelulósico se reducen nuevamente de tamaño para poder incorporarse como carga en el BioPE. En la imagen FESEM de la Figura 21 se observa la diversidad de formas y tamaños de partícula que se generan tras el triturado fino. Debido a la naturaleza leñosa del residuo de *Thymus Moroderi*, las morfologías de las partículas del mismo presentan formas alargadas y de tamaños más grandes, junto con formas más redondeadas y regulares, e incluso partículas más pequeñas, como astillas o fibrilares. En general, se observa una heterogeneidad importante en la geometría y tamaño de las partículas de la carga lignocelulósica. Esta heterogeneidad es debida precisamente a la naturaleza vegetal del residuo. Las partes de la planta más gruesas y grandes, como el tallo, peciolo y pedúnculo, forman las partículas más alargadas y fibrosas tras el triturado fino, con aspecto de "palos". Por otro lado, las partes de la flor y de las hojas, de menor tamaño, forman tras el triturado fino en seco partículas más pequeñas y con formas más regulares.

En la Figura 22 y en la Figura 23 se observa con mayor detalle y a modo de ejemplo estas distintas formas de las partículas de residuo triturado de *Thymus Moroderi*.

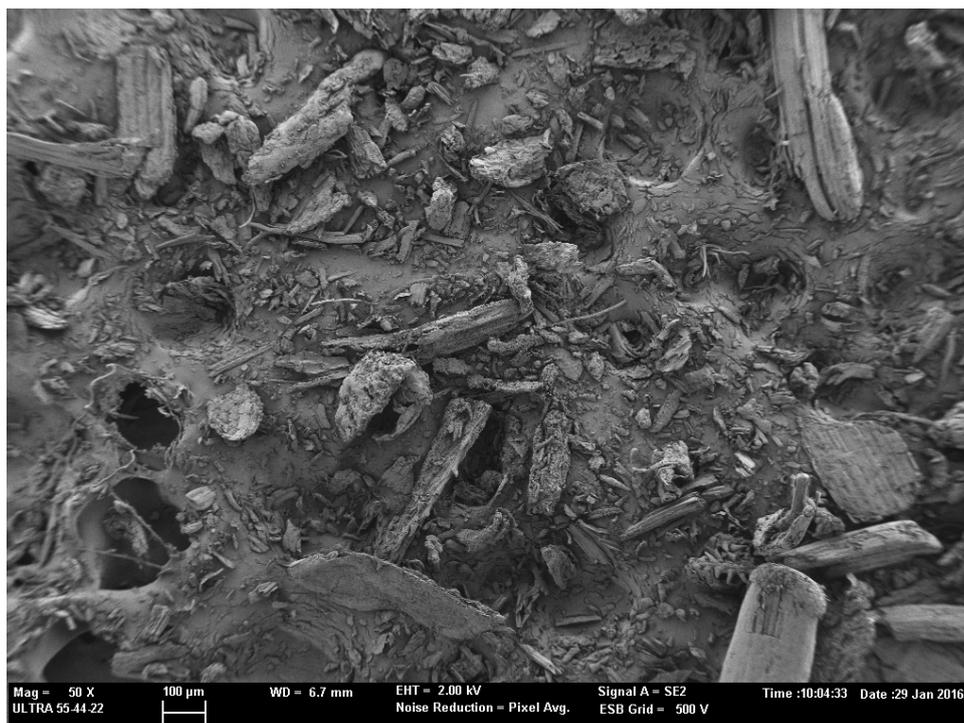


Figura 21.- Morfología de las partículas de *Thymus Moroderi* (50X).

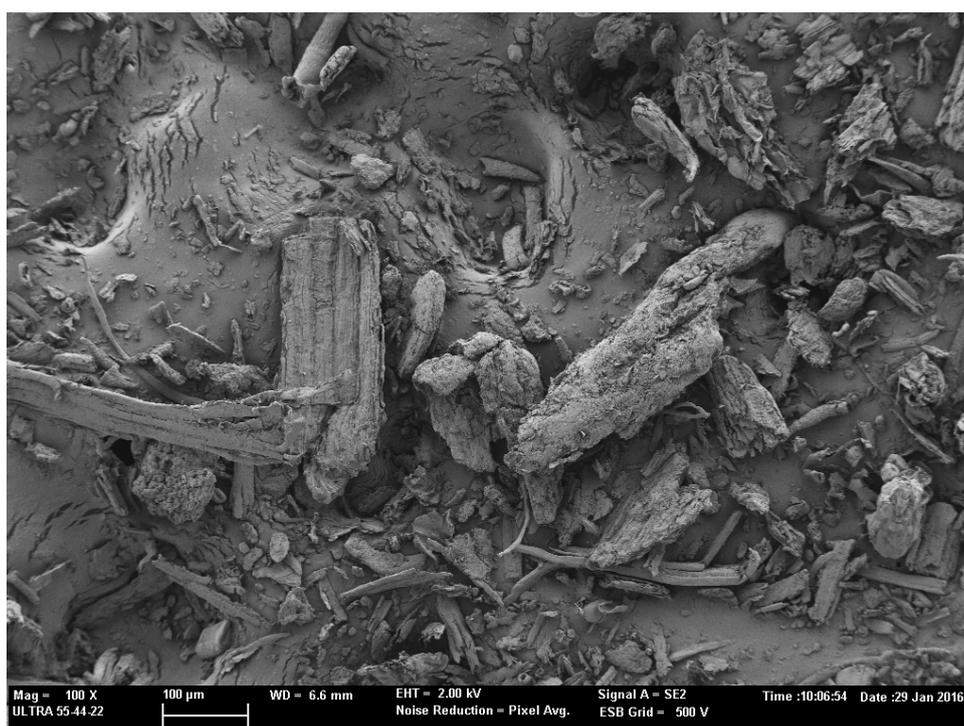


Figura 22.- Morfología de las partículas de *Thymus Moroderi* (100X).

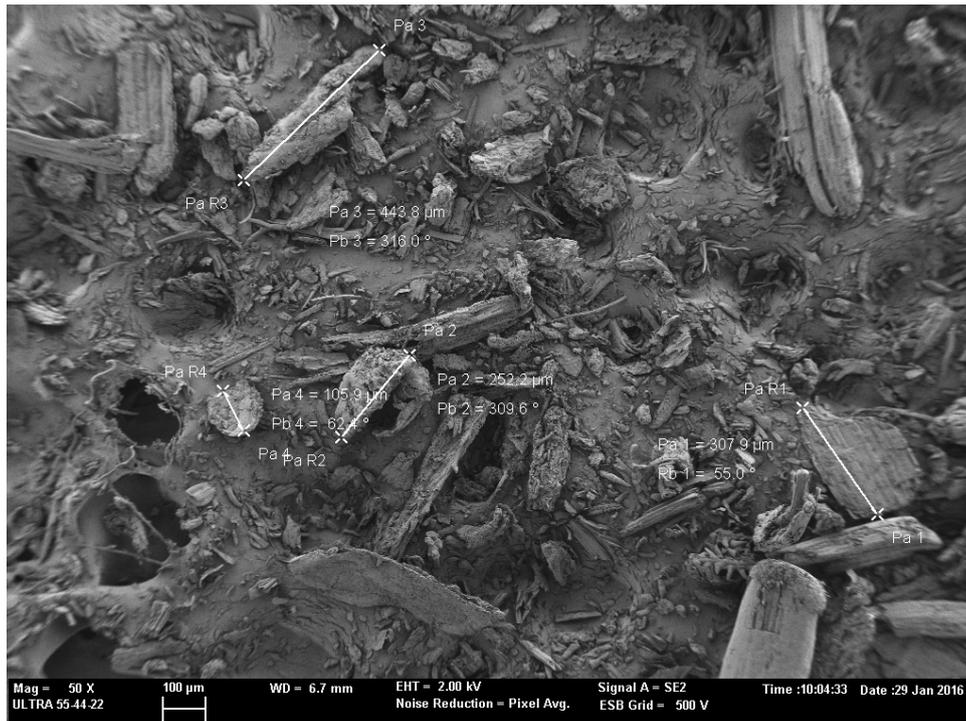


Figura 23.- Morfología de las partículas de *Thymus Moroderi* (50X).

Las partículas de *Thymus Moroderi* obtenidas tras el proceso de molienda fina fueron sometidas a un estudio de su tamaño medio mediante el empleo de una serie de tamices, con el fin de determinar la distribución de tamaños de las partículas resultantes de la molienda. Dicha distribución se muestra en la Tabla 9. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que predomina un tamaño de partícula entre 150 y 300 μm .

Tabla 9.- Distribución del tamaño de partícula de *Thymus Moroderi* tras la molienda fina.

Distribución (%)	< 63 μm	63-150 μm	150-300 μm	300-450 μm	>450 μm
Partículas de <i>Thymus Moroderi</i>	2,59	26,78	44,63	25,50	0,50

La caracterización térmica del residuo natural mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC, se realiza para un intervalo de calentamiento entre [-40 $^{\circ}\text{C}$, 300 $^{\circ}\text{C}$]. En el termograma obtenido se observa una ligera disminución de la línea base, sin llegar a ser un pico endotérmico, en el intervalo de temperaturas de [70 $^{\circ}\text{C}$, 130 $^{\circ}\text{C}$], que corresponde a la evaporación del agua presente en el residuo lignocelulósico, y que al requerir energía para dicho proceso presenta una forma de meseta en la gráfica. A mayores temperaturas, el *Thymus Moroderi* presenta una temperatura de inicio de degradación, T_d , de 249 $^{\circ}\text{C}$, que se determina por el marcado aumento de la gráfica correspondiente a un proceso de tipo exotérmico, como se puede observar en la Figura 24.

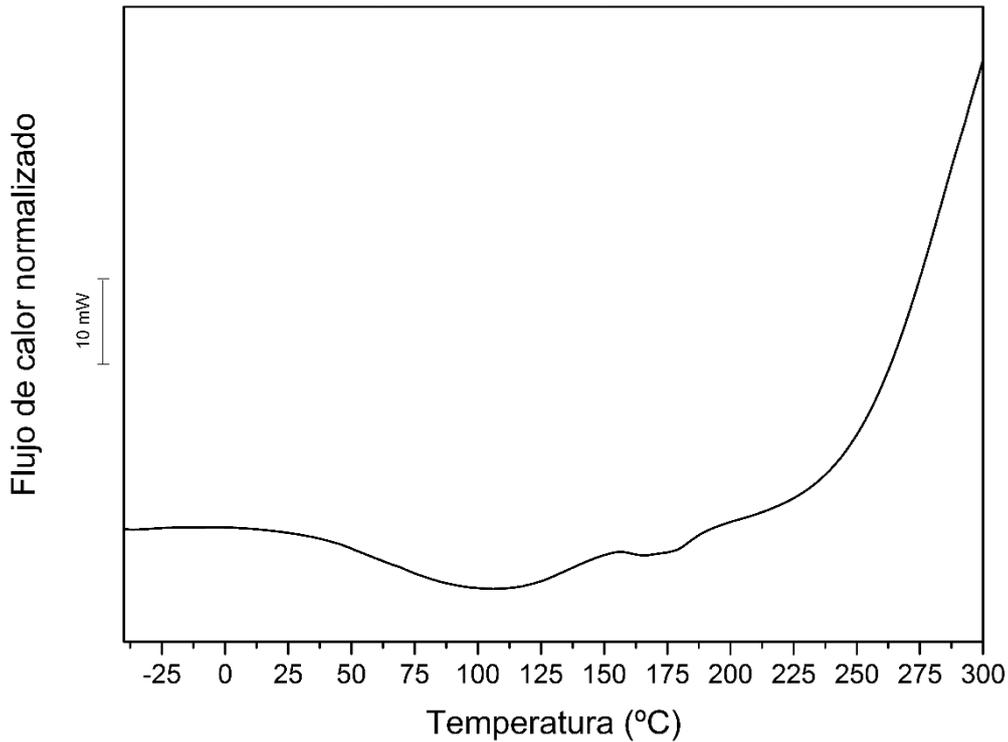


Figura 24.- Termograma DSC del *Thymus Moroderi*.

De la misma forma, en la Figura 25 se observa el termograma del análisis termogravimétrico, TGA, de la carga lignocelulósica. Gráficamente son visibles tres escalones característicos en el proceso de degradación del material. En primer lugar, hay una variación inicial en la pendiente de la gráfica para un rango de temperaturas de [72 °C, 135 °C], y que corresponde a la pérdida de agua contenida en el residuo. La cuantificación de la altura de este primer escalón pone de manifiesto una pérdida de masa del 3,4% que corresponde a la cantidad de humedad presente en la muestra de *Thymus* analizada, aunque se había efectuado un secado previo.

A mayores temperaturas se observa un segundo cambio de pendiente en la gráfica, con un segundo salto mucho más pronunciado y significativo. Este cambio se inicia a una temperatura de 180 °C, alcanzando la máxima velocidad de degradación para 361 °C, y estabilizándose alrededor de 550 °C. La pérdida de masa de la muestra en esta segunda degradación térmica representa un 66,5% del peso total, que se ralentiza en el tramo final de temperaturas de este rango, como se observa en la gráfica por la pendiente más suavizada. Hay que tener en cuenta que al tratarse de un residuo vegetal o biomasa, desde el punto de vista químico está compuesto por una mezcla de celulosa, hemicelulosa, lignina y componentes inorgánicos (minerales) ([123] Nowakowski y col., 2007; [124] Gašparovič y col., 2010). La alta pérdida de peso observada en este segundo tramo del termograma TGA corresponde a la degradación de la celulosa, de la hemicelulosa y de la lignina de las partículas del residuo de *Thymus Moroderi*. En primer lugar se degrada

la hemicelulosa, seguida de la celulosa y de la lignina. Perinović determina que la degradación de los polisacáridos, hemicelulosa y celulosa empieza entre 220 °C y 290 °C, y la de la lignina se produce en el rango [200 °C, 900 °C]. La lignina presenta un proceso de degradación más lento porque es más estable a la degradación térmica, y es por lo que el último tramo de la curva TGA presenta poca pendiente descendente ([38] Perinović y col., 2010; [123] Nowakowski y col., 2007; [125] Matějka y col., 2013; [126] Yussuf y col., 2010; [127] Salasinska y Ryszkowska, 2012; [128] Barneto y col., 2011; [129] Kim y col., 2012).

Finalmente, se distingue un tercer escalón más pequeño al variar la pendiente del termograma entre 650 °C y 760 °C, y que corresponde a una pérdida de masa por degradación del residuo vegetal del 3% en peso, y que según la bibliografía corresponderá a parte de la lignina que es el componente del residuo vegetal más resistente al calor ([69] Tserki y col., 2005; [124] Gašparovič y col., 2010; [125] Matějka y col., 2013). A partir de estas altas temperaturas, el termograma adquiere una forma asintótica indicativa de la estabilización frente a la temperatura. El material ya está totalmente degradado por efecto de la temperatura y ya no sufre ningún cambio de peso, por lo que la gráfica tiende a horizontalizarse. En este estado, el residuo final o cenizas es un residuo carbonoso procedente principalmente de la lignina, y corresponde a un 27% del peso inicial de la muestra analizada. Hornsby y col. determinan que la degradación de la celulosa pura mediante degradación térmica produce un residuo carbonoso del 9,8% y la lignina produce un residuo carbonoso del 33,8%. Puesto que el *Thymus Moroderi* produce un residuo carbonoso del 27%, indica la baja cantidad de lignina presente en este residuo. Es un valor de residuo muy elevado en comparación al poco residuo generado por el BioPE, pero son valores habituales de la degradación térmica de partículas vegetales por su carácter lignocelulósico. ([130] Hornsby y col., 1997).

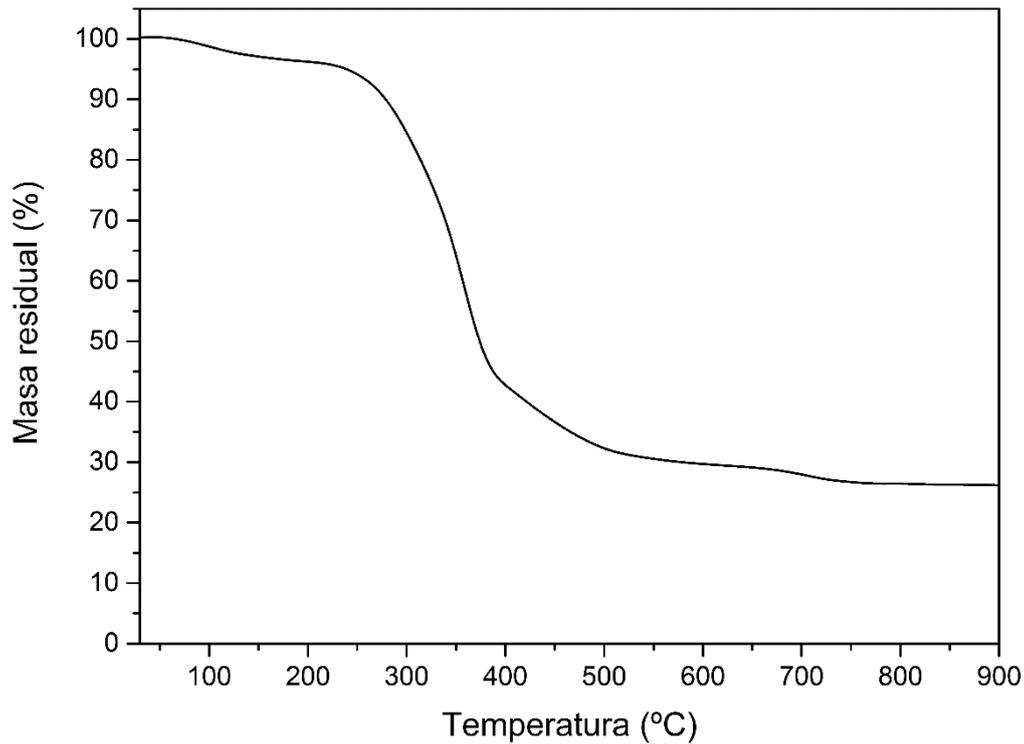


Figura 25.- Termogrrama TGA del *Thymus Moroderi*.

Como se ha comentado en apartados anteriores, el interés generado en algunos sectores por la utilización de este tipo de carga de origen natural, en gran medida se debe a las intrínsecamente buenas propiedades antioxidantes del *Thymus Moroderi*. Al utilizarlo como carga en el BioPE para, principalmente, abaratar costes, también le aporta un valor añadido al material final por sus características antioxidantes. Aunque la carga lignocelulósica utilizada en el presente trabajo es un residuo procedente de un proceso de maceración de la industria licorera, y se puede suponer que ya habrá perdido gran parte de su poder antioxidante, para completar la caracterización de las partículas de residuo de *Thymus* se le realizan distintos análisis para cuantificar esta característica.

En concreto se procede a la determinación de la capacidad antioxidante, mediante los métodos DPPH y FRAP, y a la determinación del contenido total de polifenoles, mediante el método Folin-Ciocalteu.

En el método DPPH la actividad antioxidante puede ser expresada como porcentaje de inhibición, que se corresponde con la cantidad de radical DPPH neutralizado por el extracto a una determinada concentración, según la siguiente ecuación:

$$\%RSA = \left(\frac{A_0 - A_1}{A_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

Donde A_0 y A_1 se corresponden con la absorbancia, medida a 517 nm, del radical DPPH en ausencia y presencia de antioxidante, respectivamente, tras 1 hora de reacción.

La capacidad de neutralizar el DPPH de la muestra también puede ser cuantificada empleando como patrón un derivado de la vitamina E: Trolox (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-Carboxylic Acid), de manera que, a mayor capacidad de neutralización, mayor capacidad antioxidante.

Por otro lado, el método FRAP establece la capacidad de la muestra para reducir un complejo férrico (Fe^{3+}), con la molécula tripiridil s-triazina (TPTZ), a su forma ferrosa (Fe^{2+} -TPTZ). De esta forma, se genera una coloración azul que es proporcional a la capacidad reductora de la muestra, la cual puede cuantificarse mediante espectrofotometría ($\lambda = 593$ nm), usando como patrón el derivado de la vitamina E mencionado anteriormente: Trolox (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-Carboxylic Acid). La capacidad de reducir el hierro se considera un índice del poder antioxidante de la muestra, siendo que a mayor capacidad reductora, mayor capacidad antioxidante.

En cuanto a la determinación del contenido total en polifenoles, el método Folin-Ciocalteu 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 puede ser cuantificada mediante espectrofotometría ($\lambda = 760$ nm), empleando como patrón el quercetin, un flavonoide de uso extendido.

Los resultados obtenidos de la determinación de la capacidad antioxidante, y del contenido total en polifenoles, de la muestra de *Thymus Moroderi* analizada, se exponen en la Tabla 10.

Tabla 10.- Capacidad antioxidante y contenido total en polifenoles de la muestra de *Thymus Moroderi* ($n = 3 \pm s$).

DPPH ^(*) (%RSA)	DPPH (mg equiv. Trolox/g muestra)	FRAP (mg equiv. Trolox/g muestra)	Polifenoles FOLIN (mg quercetin/g muestra)
55,5 ± 1,10	6,09 ± 0,06	8,19 ± 0,41	4,00 ± 0,12

(*) Valores determinados sobre muestras de extracto diluidas 1:10 en etanol 70 % (v/v).

Dichos resultados obtenidos para el contenido total en polifenoles y su capacidad antioxidante, mediante los métodos FRAP y DPPH, indican que para la muestra de *Thymus Moroderi* analizada los compuestos fenólicos contribuyen en cierta medida a la actividad antioxidante total, pero no son los únicos contribuyentes. Se observa una buena correlación entre los métodos FRAP y DPPH, concluyéndose que el residuo de *Thymus Moroderi* presenta una alta capacidad antioxidante.

1.2. ESTUDIO DE LA ADICIÓN DE DIFERENTES AGENTES COMPATIBILIZANTES PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL WPC DE BioPE Y RESIDUO DE *THYMUS MORODERI*.

Una de las principales limitaciones que presentan los "*Wood Plastic Composites*", es la baja respuesta mecánica de los mismos debido a la enfragilización producida por la adición de partículas o cargas a la matriz polimérica, como se ha estudiado en apartados anteriores. La diferente naturaleza de la matriz polimérica y de la carga celulósica impide una óptima formación de interfase o zona de unión entre ambas. El polímero es intrínsecamente hidrofóbico, mientras que la carga lignocelulósica es de naturaleza hidrofílica. Este fenómeno es el responsable de la mala interacción matriz/partícula, de la falta de continuidad en la estructura interna del WPC y de la baja respuesta mecánica de los mismos. La incorporación de los denominados compatibilizantes o agentes de compatibilización permite una importante mejora en la interacción polímero-partícula celulósica, disminuyendo la enfragilización del WPC. En este apartado se analizan los resultados obtenidos con la incorporación de distintos agentes compatibilizantes al sistema BioPE/*Thymus Moroderi* con la finalidad de determinar el más adecuado.

1.2.1. Caracterización de la respuesta mecánica del WPC de BioPE y residuo de *Thymus Moroderi* con distintos agentes compatibilizantes.

La cuantificación de la respuesta mecánica de los biocompuestos sometidos a estudio es una de las principales herramientas que permitirá establecer los materiales óptimos para determinadas aplicaciones en servicio. Para ello, en primer lugar se ha procedido a someter a esfuerzos de Tracción a los distintos biocompuestos procesados con BioPE como matriz y un 30% en peso de carga lignocelulósica de residuo de *Thymus Moroderi*, a los que se le han añadido distintos agentes de compatibilización: poli(etileno-*co*-ácido acrílico) – PEA, poli(acetato de vinilo-*co*-etileno) – PVAE, poli(etileno-*co*-glicidil metacrilato) – PEGM y poli(etileno-*co*-metil acrilato-*co*-glicidil metacrilato) – PEMAGM, en una cantidad constante del 10% respecto a la carga. Además, como herramienta comparativa, se ensaya el mismo biocompuesto BioPE/30% *Thymus Moroderi* sin agente compatibilizante, y el BioPE de origen. En la Tabla 11 se observan los principales parámetros de Tracción obtenidos para estos materiales.

Tabla 11.- Parámetros de tracción para los biocompuestos BioPE/30% *Thymus Moroderi* con distintos agentes de compatibilización.

	Módulo de Elasticidad (MPa)	Tensión Máxima (MPa)	Alargamiento a la Rotura (%)
BioPE	373 ± 8,61	19,6 ± 0,2	520 ± 8,8
PE-30TM	645 ± 76,9	16,2 ± 0,6	2,83 ± 0,5
PE-30TM-3,0PEA	600 ± 74,1	17,6 ± 0,7	3,18 ± 0,2
PE-30TM-3,0PVAE	644 ± 40,3	18,2 ± 0,8	2,72 ± 0,3
PE-30TM-3,0PEGM	554 ± 42,1	23,6 ± 0,7	3,63 ± 0,4
PE-30TM-3,0PEMAGM	491 ± 31,6	19,2 ± 0,4	3,97 ± 0,4

Respecto al análisis de la variación en el Módulo de Elasticidad de los distintos materiales, destaca que el BioPE sin adición de carga presenta unos valores bajos, 373 MPa, ya que al tratarse de un termoplástico con un marcado comportamiento dúctil, 520% de Alargamiento a la Rotura, presenta poca rigidez al someterlo a esfuerzos externos. Con la adición de un 30% en peso de carga lignocelulósica, esta rigidez aumenta prácticamente el doble, al presentar un Módulo de Elasticidad de 645 MPa. Los biocompuestos con agentes de compatibilización también presentan valores de Módulo Elástico superiores al del BioPE, aunque algo inferiores al del BioPE/30% *Thymus* sin compatibilizante. Concretamente, con la adición de PEA alcanza 600 MPa y 644 MPa con PVAE, que son los agentes de acoplamiento que mayor rigidez aportan al biocompuesto. Para PEGM y PEMAGM los valores de módulo elástico son algo más inferiores, concretamente 554 y 491 MPa respectivamente.

La variación de la Tensión Máxima de rotura también sufre cambios en función del tipo de agente de compatibilización añadido al sistema BioPE/*Thymus*. El mayor aumento se consigue con la utilización de PEGM, con un valor de 23,6 MPa, lo que significa un aumento del 45% respecto al compuesto sin agente compatibilizante. Con la adición de PEMAGM y PVAE la mejora de la carga de rotura del material compuesto es algo menor, alrededor del 18% y del 12% respectivamente. El agente de compatibilización que menor influencia presenta sobre este parámetro es el PEA, ya que presenta un valor de 17,6 MPa respecto a 16,2 MPa de carga de rotura del BioPE/*Thymus* sin agente compatibilizante.

Estos resultados en los parámetros cuantificativos del comportamiento mecánico resistente de los distintos compuestos analizados, se corrobora con los resultados obtenidos en la respuesta mecánica dúctil de los mismos. Al añadirle una carga lignocelulósica al BioPE, el material sufre una significativa pérdida de características dúctiles, concretamente pasa de 520% a 2,8% de Alargamiento a la Rotura, y tratándose de un compuesto de matriz polimérica se puede considerar como frágil por su poco alargamiento. Estudios previos han puesto de manifiesto que esta enfragilización del material es debido a la falta de interacción entre la matriz y la carga utilizada, en este caso partículas

lignocelulósicas ([20] Colom y col., 2003; [21] Habibi y col., 2008; [31] Yang y col., 2007; [69] Tserki y col., 2005). Esta falta de interacción provoca la formación de un "hueco" alrededor de las partículas de carga, que actúa como concentrador de tensiones, de forma que no hay una transferencia efectiva de las tensiones entre la matriz polimérica y las partículas de carga dispersas en la misma, lo que se traduce en un comportamiento frágil del material. Se produce la rotura, en este caso por esfuerzos de Tracción, sin un proceso previo de deformación plástica. Las adiciones de agentes de compatibilización hacen de "puente de unión" entre la matriz polimérica y las partículas de carga, permitiendo la formación de una interfase que favorezca la transferencia de tensiones internas y disminuya el comportamiento frágil.

Si se cuantifica este fenómeno mediante los resultados de los Alargamientos a la Rotura obtenidos con los distintos agentes compatibilizantes analizados en los biocompuestos BioPE/*Thymus*, se observa una ligera mejoría respecto al biocompuesto sin compatibilizante. Los mejores resultados se obtienen para los agentes PEMAGM, con un 4% de alargamiento, y PEGM, con un 3,6%, lo que representa un aumento de alrededor del 41% y 27% respectivamente respecto al biocompuesto sin compatibilizante. Para los agentes PEA y PVAE prácticamente no hay un cambio de comportamiento, manteniendo valores bajos de Alargamiento a la Rotura próximos al del BioPE/*Thymus* sin agente de compatibilización.

En segundo lugar, se ha evaluado el comportamiento mecánico del sistema BioPE/*Thymus Moroderi* frente a esfuerzos de Flexión. Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 12.

Tabla 12.- Parámetros de flexión para los biocompuestos BioPE/30% *Thymus Moroderi* con distintos agentes de compatibilización.

	Módulo de Flexión (MPa)	Resistencia Máxima a Flexión (MPa)
BioPE	804,7 ± 30,0	23,9 ± 0,2
PE-30TM	1690 ± 131	27,2 ± 2,8
PE-30TM-3,0PEA	1368 ± 89,1	26,8 ± 1,6
PE-30TM-3,0PVAE	1500 ± 280	28,8 ± 3,0
PE-30TM-3,0PEGM	1369 ± 99,7	33,2 ± 2,6
PE-30TM-3,0PEMAGM	1330 ± 84,1	27,8 ± 1,3

De la misma forma que en el caso anterior, la adición de cargas celulósicas al BioPE mejora considerablemente su comportamiento a Flexión. El valor obtenido para el Módulo de Flexión del biocompuesto con 30% de carga, 1690 MPa, es más del doble que el que presenta en BioPE sin carga, 805 MPa. Además, la máxima tensión que soporta el material a Flexión también aumenta de 24 MPa a 27 MPa. La adición de la carga natural provoca una

mayor rigidez en el material compuesto, favoreciendo un aumento de resistencia frente a esfuerzos externos de Flexión. La adición de agentes de compatibilización entre el BioPE matriz y la carga lignocelulósica de *Thymus*, provoca una ligera disminución de los valores obtenidos en el Módulo de Flexión, lo que implica que el material es menos rígido. Concretamente, con la utilización de PEA y PEGM el módulo disminuye hasta 1368 y 1369 MPa respectivamente, lo que supone unos descensos de alrededor 19% respecto al BioPE/*Thymus* sin compatibilizante. En el caso del PEMAGM la disminución es algo mayor, con un descenso del 21%. Finalmente, el agente compatibilizante PVAE es el que presenta mejores valores de Módulo a Flexión, 1500 MPa, con sólo una disminución del 11%.

Si se analiza la variación obtenida para la carga máxima que soporta el material compuesto a Flexión, los resultados son muy similares. En este caso el mejor resultado se obtiene con adiciones de PEGM con 33 MPa y de PVAE con prácticamente 29 MPa, y que suponen un ligero aumento respecto a la resistencia a Flexión de la muestra sin agente de compatibilización. Para los compatibilizantes PEA y PEMAGM, los valores de este parámetro son muy similares a los correspondientes a la muestra sin compatibilizantes, ya que presentan valores en torno a 27 MPa.

Otro de los parámetros cuantificados respecto a la respuesta mecánica de los materiales biocompuestos sometidos a estudio, es la energía que absorben en la rotura por impacto. En la Figura 26 se observa la variación que presenta la energía absorbida por el material en el ensayo de impacto Charpy, respecto al tipo de agente de compatibilización añadido, sin agente compatibilizante, y el BioPE sin carga, como material de referencia.

Gráficamente se observa que al añadirle partículas lignocelulósicas de *Thymus Moroderi* al BioPE hay una disminución importante respecto a la energía que absorben en el impacto los materiales compuestos. Hay que tener en cuenta que el BioPE es un termoplástico muy dúctil, como se ha visto con anterioridad, con valores de Alargamiento a la Rotura del 520%. Esta alta facilidad para la deformación plástica es la responsable de que, bajo la acción de esfuerzos externos aplicados a alta velocidad, impacto, parte de la energía absorbida es consumida en una deformación plástica antes de la rotura física en el ensayo Charpy, por lo que los resultados obtenidos son 3,1 kJ·m⁻².

Al añadirle partículas de carga a la matriz polimérica, la estructura interna pasa a tener una discontinuidad con dos fases muy diferenciadas: una fase dispersa de partículas y una fase matriz de polímero. Esta discontinuidad estructural provoca un cambio de comportamiento del material compuesto, de forma que absorbe menos energía en el impacto, 2,3 kJ·m⁻² para el BioPE/30% *Thymus*.

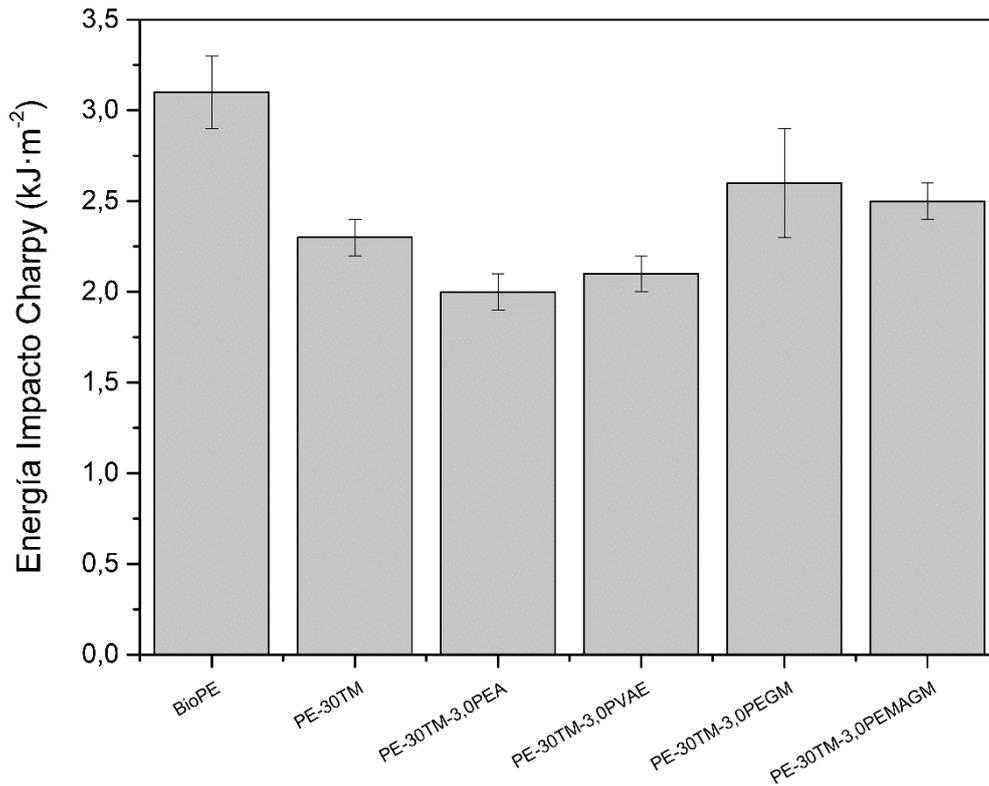


Figura 26.- Variación de la energía absorbida en el ensayo de impacto Charpy ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$), respecto al BioPE sin carga, BioPE/30% *Thymus Moroderi* y BioPE/30% *Thymus Moroderi* con los distintos agentes de compatibilización.

Con la adición de agentes de compatibilización al biocompuesto con el 30% en peso de carga celulósica, los menores valores de la energía absorbida en el impacto respecto al BioPE se mantienen. No obstante, cabe destacar que, para los compatibilizantes PEGM y PEMAGM se obtienen mejores valores de las energías de impacto respecto a la muestra sin compatibilizante; concretamente 2,6 y 2,5 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$, respectivamente, lo que significa aumentos de alrededor del 13% y del 8,7% respecto a dicha muestra, lo que sugiere que estos compatibilizantes promueven interacciones favorables entre las fases de este nuevo material compuesto ([119] Castro y col., 2012).

Finalmente, la caracterización mecánica del sistema BioPE/*Thymus Moroderi* se concluye con el ensayo de dureza Shore. En la Figura 27 se representa la variación de la dureza Shore D respecto al tipo de agente de compatibilización añadido, sin agente compatibilizante, y el BioPE sin carga, como material de referencia.

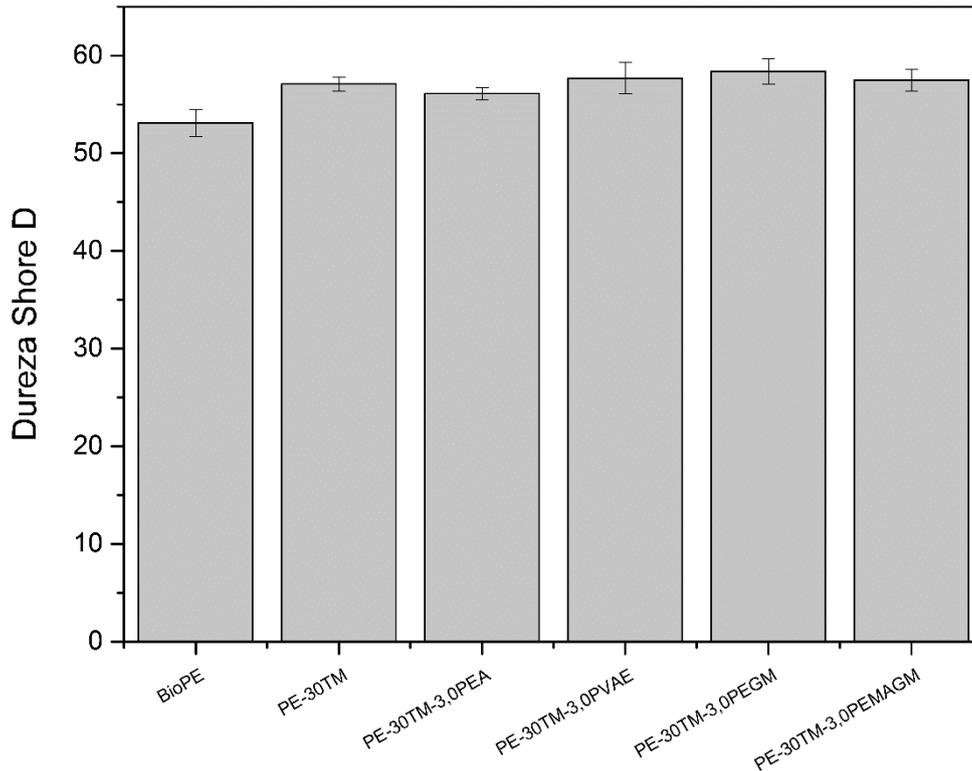


Figura 27.- Variación de la dureza Shore D, respecto al BioPE sin carga, BioPE/30% *Thymus Moroderi* y BioPE/30% *Thymus Moroderi* con los distintos agentes de compatibilización.

La gráfica de la figura anterior pone de manifiesto que la característica de dureza para los distintos materiales analizados no presenta cambios significativos. Los valores HS_D se mantienen entre un rango de [56, 58 HS_D] para los biocompuestos y en un valor de 53 HS_D para el BioPE sin carga. Debido a que el procedimiento experimental de cuantificación de la dureza superficial afecta a tan reducida área, y sólo de la superficie, la técnica no es suficientemente exacta para discernir entre los efectos de cargas y agentes de compatibilización, lo que hace que los valores numéricos obtenidos se mantengan en el mismo rango al tratarse de la misma matriz polimérica, que además resulta ser el material mayoritario (70% en peso), en todos los materiales estudiados. Se aprecia un menor valor para el BioPE sin carga, porque como se ha visto anteriormente, es un polímero de carácter dúctil y por lo tanto de baja dureza. Hay un ligero aumento en los valores de dureza para los materiales con presencia de carga de *Thymus*, que corresponde al cambio de estructura interna del material, pero las variaciones entre los compuestos con distinto agente compatibilizante son mínimas.

Todos los cambios cuantificados respecto al comportamiento mecánico de los materiales biocompuestos sometidos a estudio en el presente trabajo, son debidos a cambios en la estructura interna del material, que es la responsable de las propiedades que presentan los materiales y que se va a analizar con detalle a continuación.

1.2.2. Caracterización morfológica de la fractura del WPC de BioPE y residuo de *Thymus Moroderi* con distintos agentes compatibilizantes.

El estudio de las morfologías que presentan las superficies de fractura de los distintos biocompuestos estudiados, permiten analizar las causas que han provocado el cambio de comportamiento desde el punto de vista de la respuesta mecánica, que se ha desarrollado en el apartado anterior. Las estructuras internas de los distintos materiales se pueden observar a través de las superficies de rotura, en este caso correspondientes a roturas por impacto.

En la Figura 28 se observa la micrografía FESEM de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, sin agente compatibilizante.

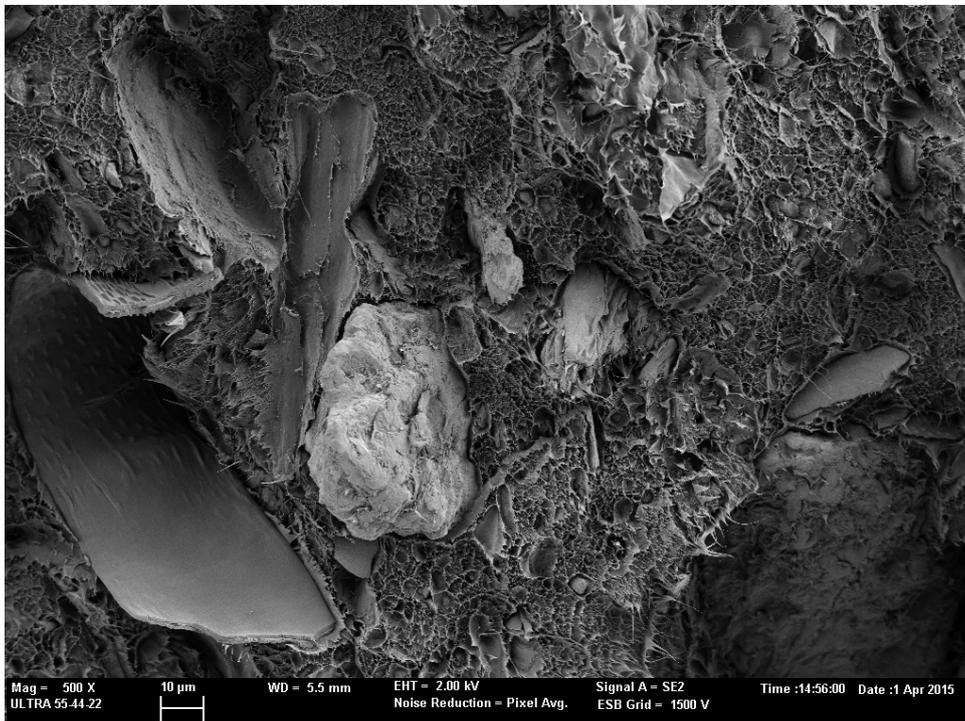


Figura 28.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, sin agente de compatibilización (500X).

En la imagen anterior se observa claramente la estructura interna del biocompuesto formada por dos fases: una fase matriz envolvente y de presencia mayoritaria, y una fase dispersa de presencia minoritaria. La fase matriz corresponde al biopolietileno y presenta un aspecto muy irregular y rugoso, con formaciones de tipo cavernoso típico del comportamiento dúctil del material polimérico. La fase dispersa se caracteriza por presentar formas geométricas irregulares y con tamaños muy dispares. Debido precisamente a la procedencia natural de la carga (residuo vegetal), la forma y tamaños de las partículas, aunque previamente se haya efectuado una molienda, son muy

distintos. Generalmente hay presencia de partículas alargadas y de aspecto leñoso (proceden del tallo, peciolo, pedúnculo, etc.), partículas con formas más regulares y de menor espesor (proceden de las hojas, corolas, etc.) y desde tamaños grandes a pequeños. Además, las partículas de carga son claramente distinguibles porque durante el proceso de fractura del material no han sufrido ningún cambio, ni rotura, ni deformación.

Si se analiza con mayor detalle la superficie de fractura, Figura 29 y Figura 30, se aprecia como alrededor del perímetro de la partícula de carga existe un pequeño hueco o discontinuidad del material. Además, en la superficie de la partícula prácticamente no se aprecian restos del polímero que la envolvían antes de la rotura. Estos efectos observados ponen de manifiesto una falta importante de adhesión entre la carga y la matriz. Esto provoca que las partículas lignocelulósicas no queden bien adheridas al polímero matriz, físicamente hay un pequeño hueco, no se ha creado una interfase matriz-carga. La falta de continuidad en la estructura interna del material es la responsable de la baja respuesta mecánica del biocompuesto. El hueco observado actúa como concentrador de tensiones, efecto entalla, de modo que al aplicarle un esfuerzo externo al material las tensiones internas se acumularán en esta zona propiciando el proceso de fractura, o lo que es lo mismo, enfragilizando al material. Hay que recordar que, en el apartado anterior se vio que este tipo de material compuesto presentaba sólo un 3% de Alargamiento a la Rotura, frente al 520% del BioPE sin carga.

A estos mayores aumentos, se aprecia como la matriz de biopolietileno se rompe con un proceso de deformación plástica previa y favorece la formación de cierta rugosidad superficial, con formas algo redondeadas y de diferentes alturas como si el material hubiese "fluido", formando esa especie de "cavernas" típicas de las roturas dúctiles de algunos polímeros termoplásticos.

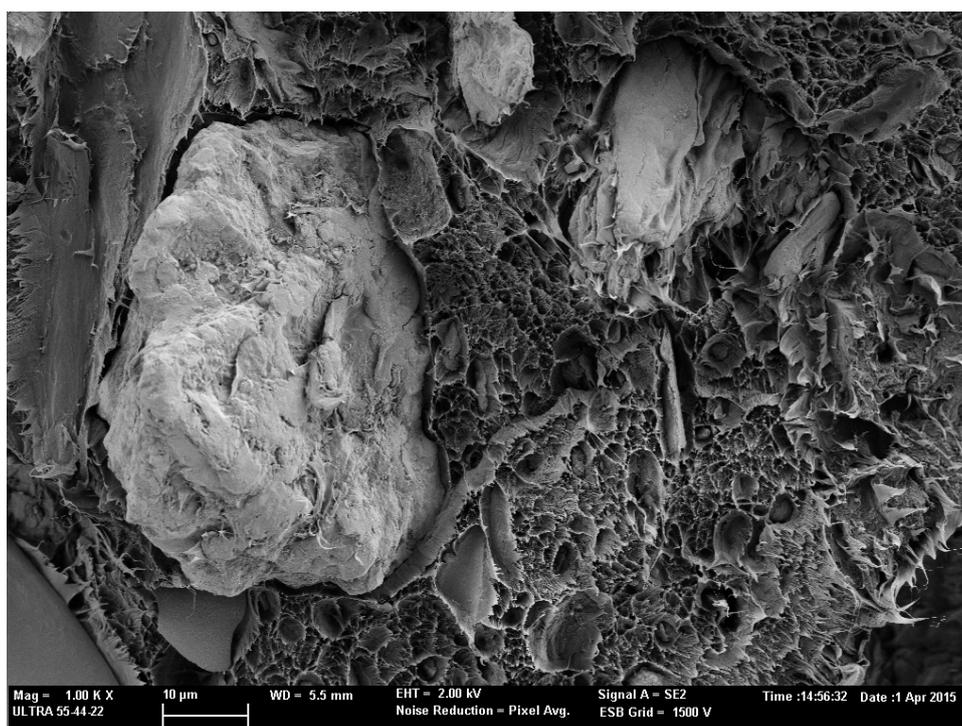


Figura 29.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, sin agente de compatibilización (1000X).

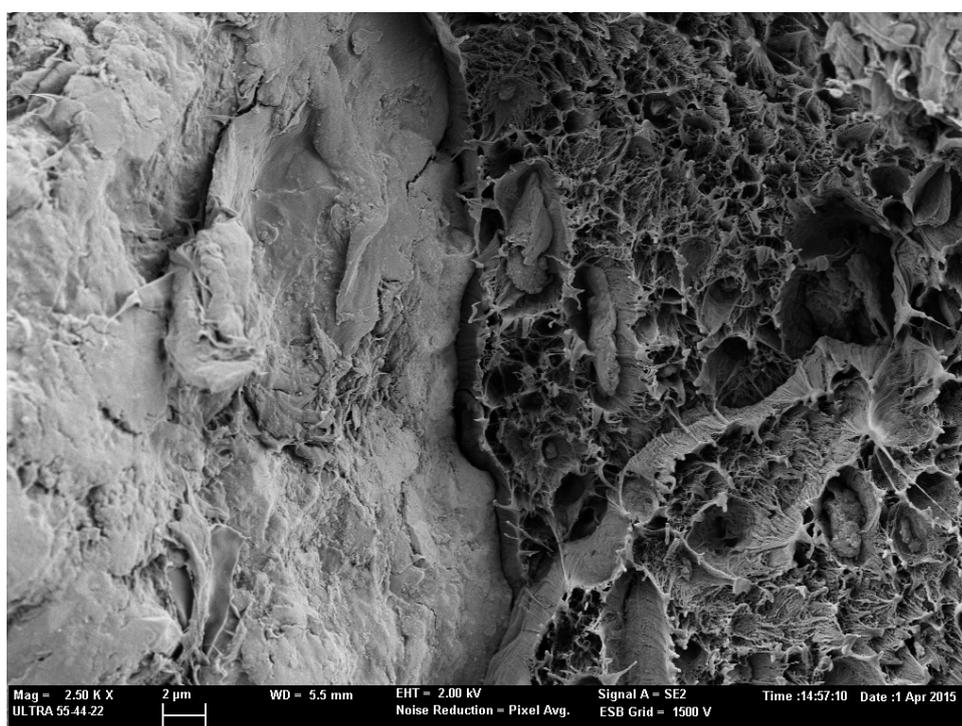


Figura 30.- Detalle de la zona de discontinuidad, de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, sin agente de compatibilización (2500X).

De la misma forma que en el caso anterior, la Figura 31 corresponde a la micrografía FESEM de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con poli(etileno-co-ácido acrílico), PEA, como agente compatibilizante. Esta imagen pone de manifiesto las dos fases mencionadas con anterioridad: matriz de BioPE y dispersa de partículas de *Thymus Moroderi*. Es este caso en concreto, se observa una partícula alargada de gran tamaño y aspecto leñoso. Además, hay que destacar la falta de interacción matriz-carga. No se ha formado una interfase adecuada, continúa existiendo falta de continuidad en la estructura, y por lo tanto se favorecerá el efecto de concentración de tensiones mencionado con anterioridad. En este caso, el comportamiento del material compuesto también puede considerarse como frágil ya que sólo presenta un 3,2% de alargamiento a la rotura. Hay una ligera mejoría respecto al biocompuesto sin agente de acoplamiento (%A = 2,8%), porque el PEA disminuye el tamaño del "hueco" perimetral como se observa en la Figura 32 y en la Figura 33.



Figura 31.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con PEA como agente de compatibilización (500X).

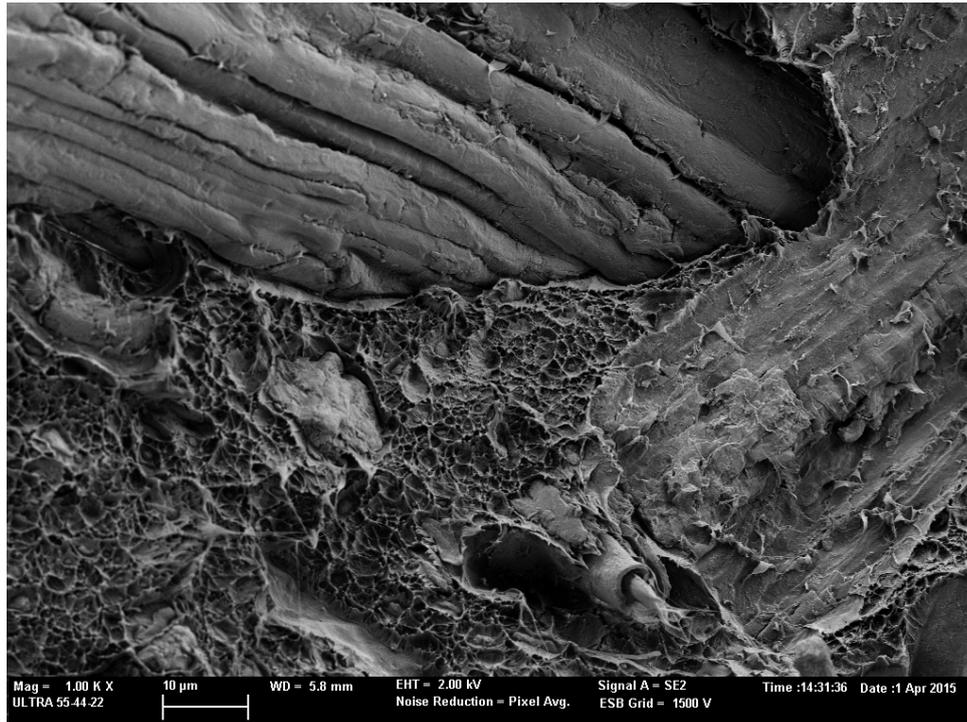


Figura 32.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con PEA como agente de compatibilización (1000X).

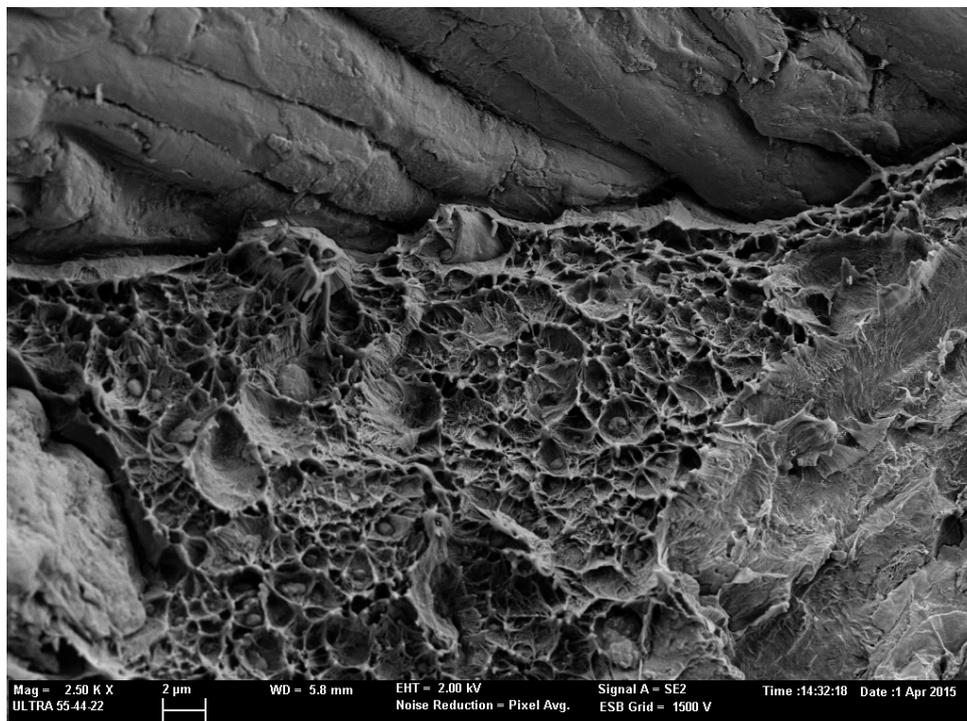


Figura 33.- Detalle de la zona de discontinuidad, de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con PEA como agente de compatibilización (2500X).

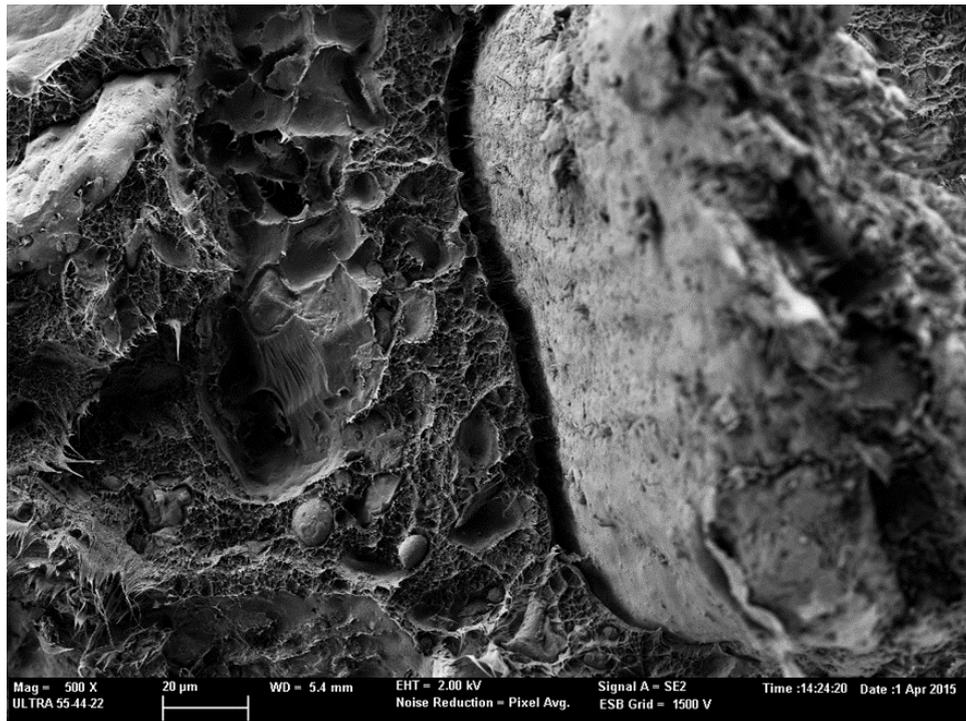


Figura 34.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con PVAE como agente de compatibilización (500X).

Con la adición de poli(acetato de vinilo-co-etileno), PVAE, la estructura interna del biocompuesto mantiene las mismas propiedades que las que se han analizado con anterioridad. En la micrografía de la Figura 34, correspondiente a la fractura de una probeta de BioPE/30% *Thymus* con PVAE, se observa una partícula de gran tamaño con una marcada falta de adherencia con la matriz de BioPE. De la misma forma que en el caso del PEA, la utilización de PVAE como agente de acoplamiento tampoco es demasiado efectiva. Continúa existiendo falta de interacción entre la matriz y la partícula de carga lignocelulósica, que es la responsable de la fragilidad que presenta este biocompuesto. Concretamente, en la caracterización mecánica se comprobó que presenta un Alargamiento a la Rotura similar al de las muestras sin agente de acoplamiento. En la Figura 35 y en la Figura 36 se observa con mayor detalle la existencia de hueco alrededor de la partícula, que al tratarse de una discontinuidad actúa como concentrador de tensiones, enfragilizando la respuesta mecánica del biocompuesto, por lo que se puede decir que el PVAE no es un compatibilizador óptimo para el sistema analizado de BioPE/*Thymus Moroderi*.

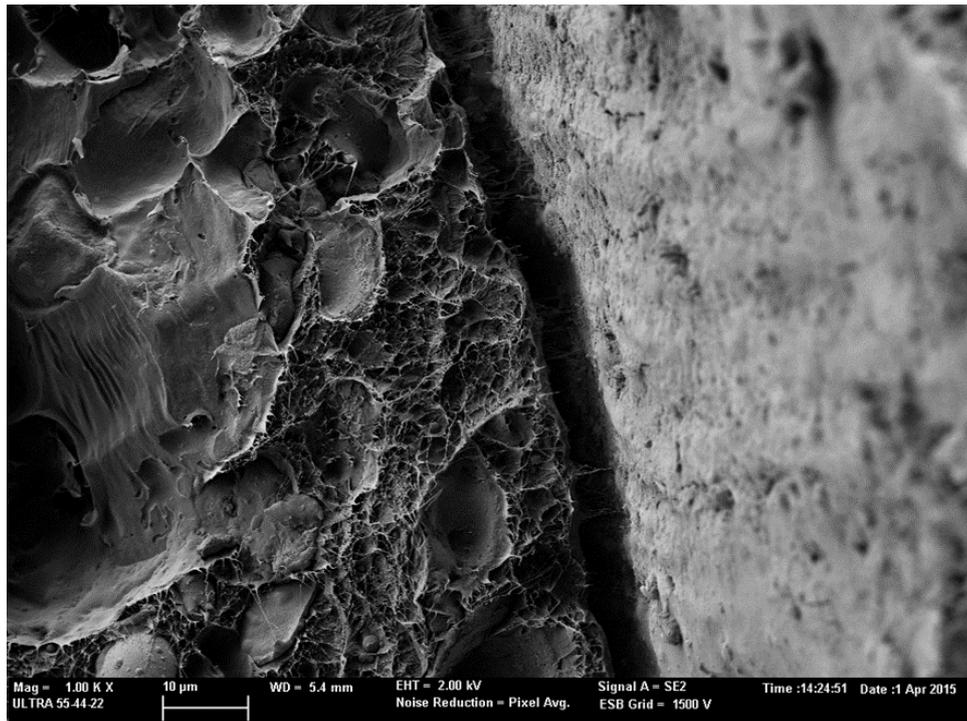


Figura 35.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con PVAE como agente de compatibilización (1000X).

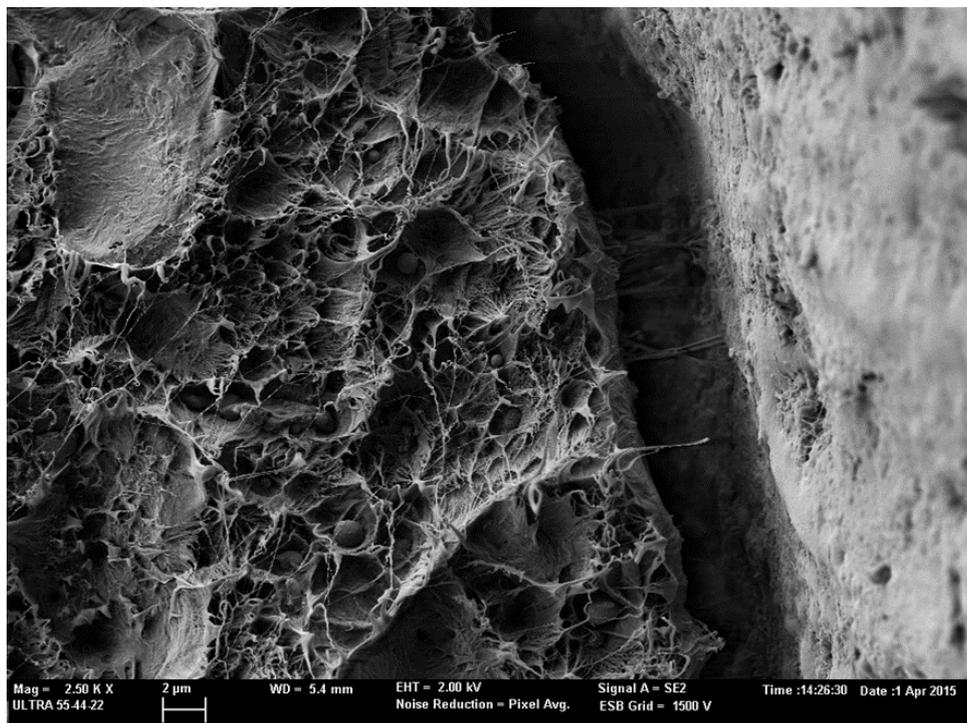


Figura 36.- Detalle de la zona de discontinuidad, de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con PVAE como agente de compatibilización (2500X).

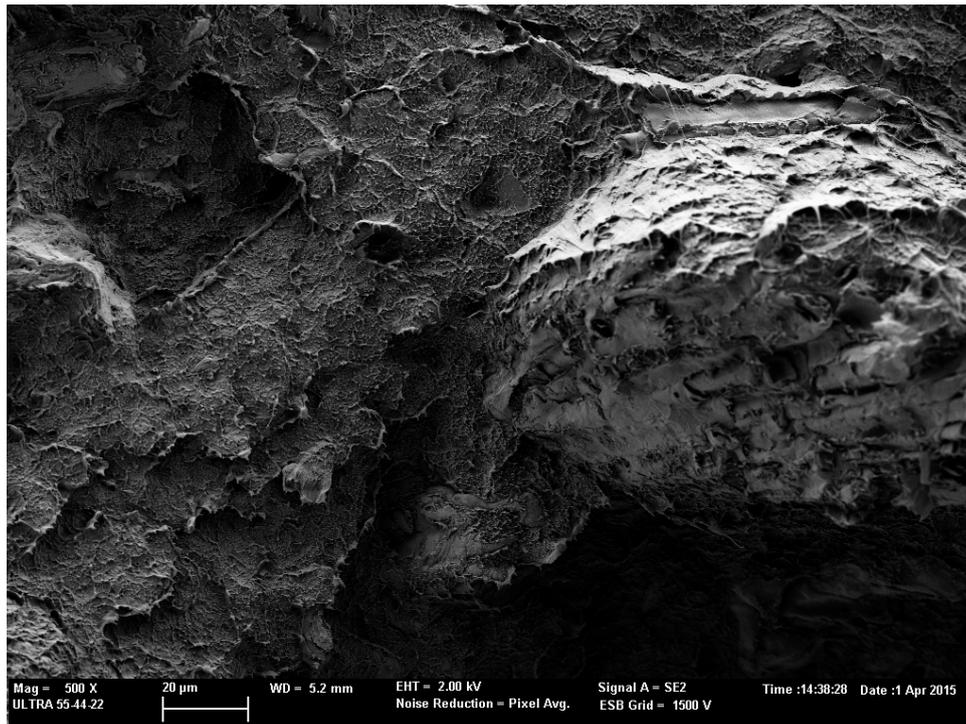


Figura 37.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con PEGM como agente de compatibilización (500X).

Respecto a la morfología observada en la micrografía de la Figura 37, el cambio de aspecto respecto a las anteriores es notorio. Con la utilización de poli(etileno-co-glicidil metacrilato), PEGM, como agente de compatibilización, la estructura interna del material compuesto presenta una interesante continuidad entre la matriz y la carga celulósica. En la micrografía FESEM se ve con detalle cómo se ha mejorado considerablemente la adherencia entre la partícula de *Thymus* y la matriz de BioPE. En la Figura 38 de la misma fractura pero a 1000 aumentos, no se observa hueco alrededor de la partícula de carga. Desde el punto de vista de la estructura interna del material, este agente compatibilizante, PEGM, es el de mayor efectividad de los analizados. El mecanismo de actuación como puente de unión entre la matriz polimérica y la carga lignocelulósica es óptimo. En las morfologías de las fracturas se observa la formación de interfase matriz-partícula que da continuidad a la estructura interna del material compuesto. Al no existir discontinuidad no se producirá el fenómeno de acumulación de tensiones por efecto entalla y, por lo tanto, no habrá enfragilización en la respuesta mecánica del biocompuesto. De hecho, anteriormente en la caracterización mecánica de los distintos biocompuestos estudiados, es el que mejor equilibrio en la respuesta resistente/dúctil presenta. La buena adherencia entre la matriz y la carga facilita la transferencia de las tensiones internas al someter al material a esfuerzos externos optimizando el comportamiento mecánico del mismo. La micrografía FESEM de la Figura 39 muestra este efecto de buena adherencia conseguido con la utilización del PEGM como agente de acoplamiento, con el detalle del aspecto de la fractura tipo dúctil del BioPE matriz.

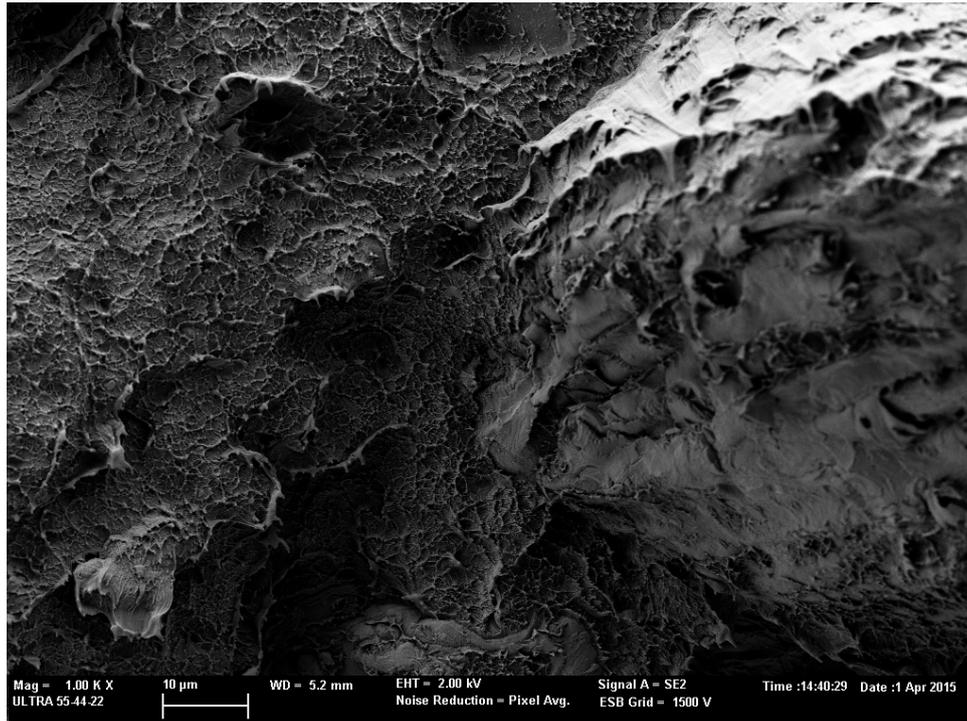


Figura 38.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con PEGM como agente de compatibilización (1000X).

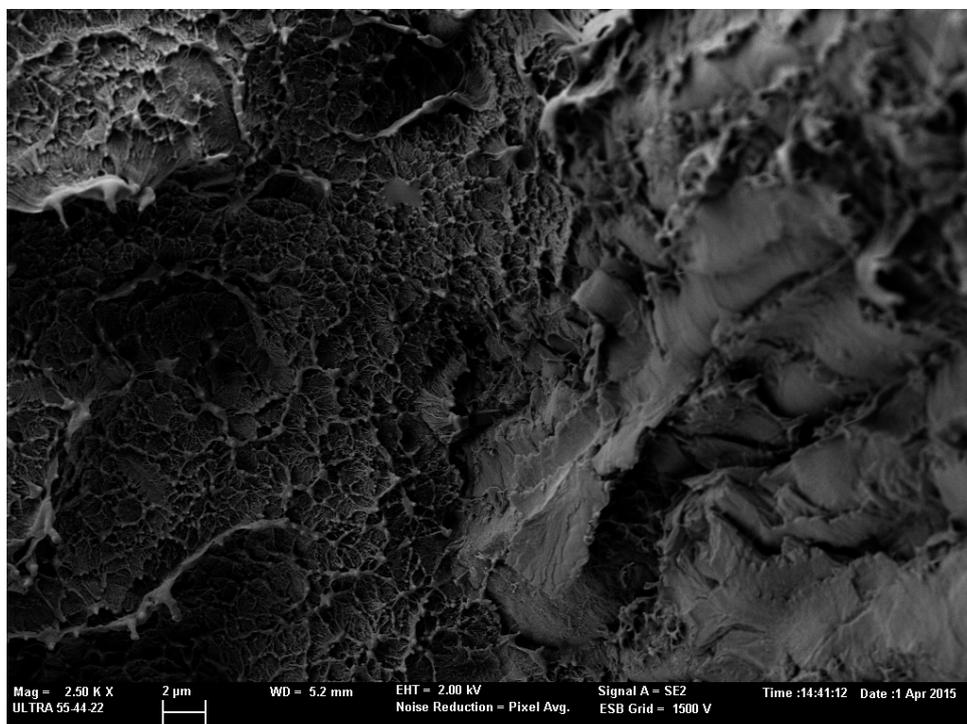


Figura 39.- Detalle de la zona de unión matriz-partícula, de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con PEGM como agente de compatibilización (2500X).

Finalmente, el análisis de la morfología de rotura que presentan los biocompuestos BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con PEMAGM como agente de compatibilización, pone de manifiesto una estructura bifásica, como en todos los casos anteriores, con cierta "continuidad" o adhesión entre la matriz y la partícula de carga. La Figura 40 corresponde a la micrografía FESEM de este tipo de material. En ella se observa como la utilización de poli(etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) como compatibilizante es adecuada para el sistema analizado de BioPE/*Thymus Moroderi*. La formación de interfase no es del todo óptima, ya que en la imagen se puede distinguir un pequeño y estrecho hueco alrededor del perímetro de la partícula celulósica, pero de menor tamaño que los analizados con anterioridad para el PEA y el PVAE. Las imágenes de la Figura 41 y de la Figura 42 permiten analizar con mayor detalle la existencia de este pequeño hueco y cómo la matriz polimérica tiene tendencia a quedar "pegada" a la superficie de la partícula durante el proceso de rotura. De hecho, los resultados de la cuantificación de la respuesta frente a la deformación plástica de estos materiales alcanzaban alrededor de un 4% de Alargamiento a la Rotura, en comparación con el 2,8% del BioPE/30% *Thymus Moroderi* sin agente de compatibilización.

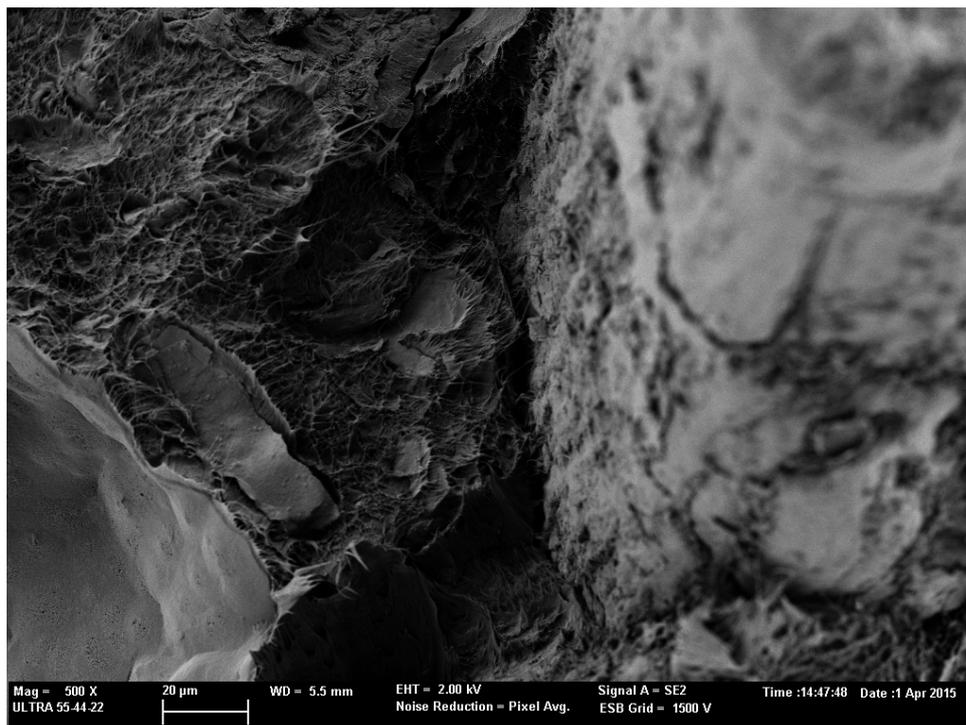


Figura 40.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con PEMAGM como agente de compatibilización (500X).

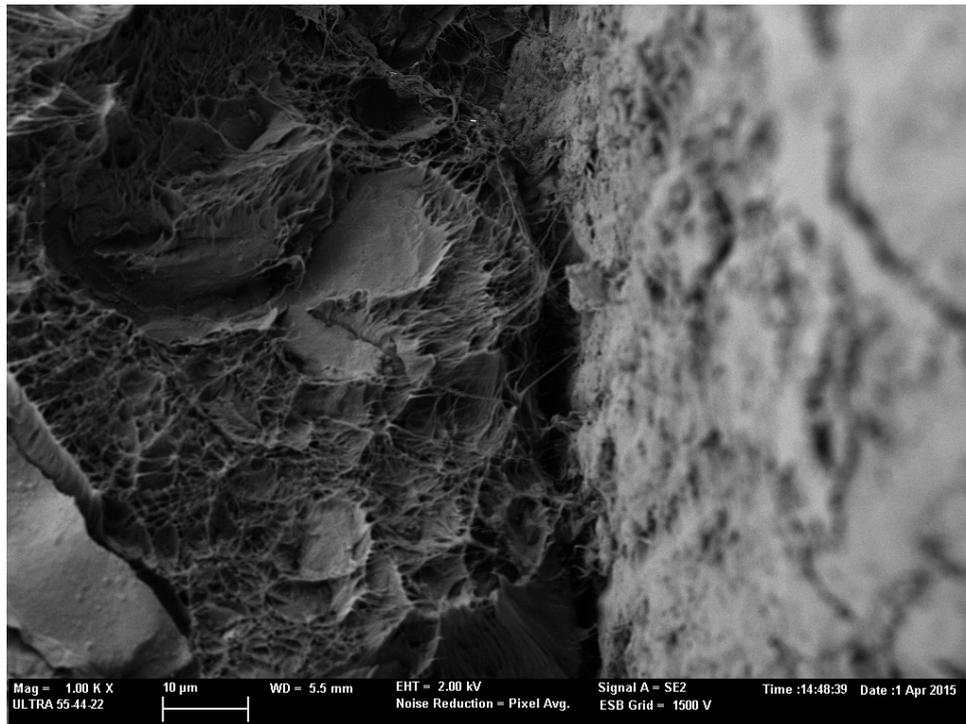


Figura 41.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con PEMAGM como agente de compatibilización (1000X).

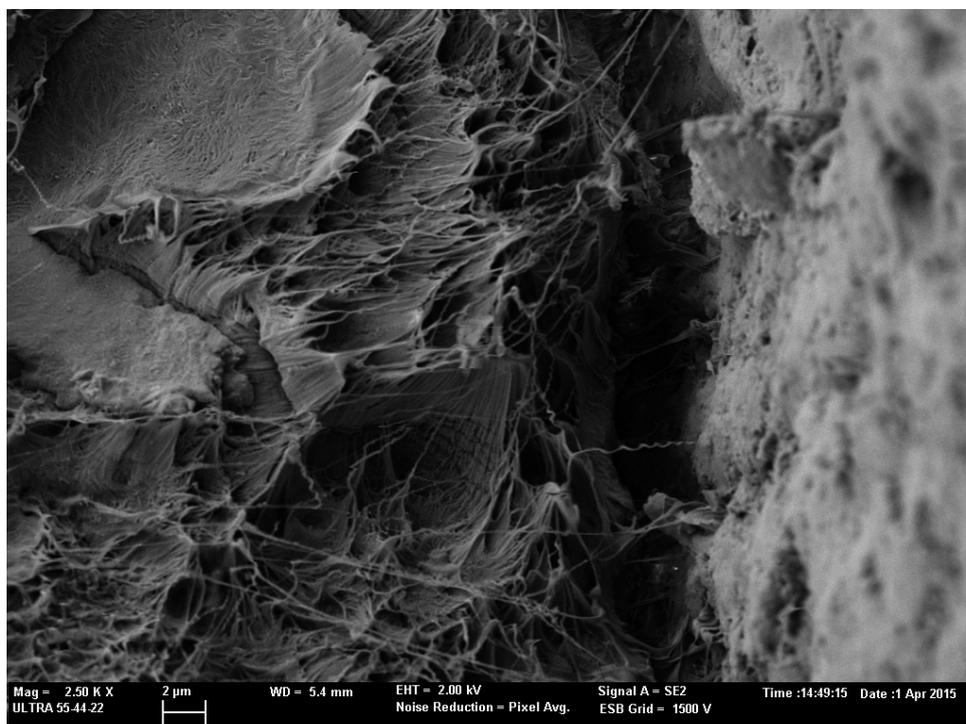


Figura 42.- Detalle de la zona de discontinuidad, de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con PEMAGM como agente de compatibilización (2500X).

1.2.3. Caracterización térmica del WPC de BioPE y residuo de *Thymus Moroderi* con distintos agentes compatibilizantes.

El efecto de la adición de partículas de origen natural como cargas al biopolietileno provocará modificaciones en las características térmicas del mismo, que también se verán afectadas por la presencia de agentes compatibilizantes en los distintos biocompuestos sometidos a estudio en el presente trabajo. Para analizar estos cambios, en la Figura 43 se representan de forma conjunta los termogramas DSC obtenidos para las muestras de los materiales compuestos de BioPE/30% *Thymus Moroderi* sin agente de compatibilización; BioPE/30% *Thymus Moroderi* con PEA como agente de compatibilización; el mismo biocompuesto con PVAE como agente de compatibilización; con PEGM y con PEMAGM. Este análisis térmico se realiza en el intervalo de [-40 °C, 300 °C]. Todos los termogramas se caracterizan por presentar un pico endotérmico característico muy similar, y que se corresponde al proceso de fusión de las zonas cristalinas del termoplástico de BioPE utilizado como matriz. Además, a mayores temperaturas también se observa el inicio del proceso de degradación de los distintos biocompuestos, representado por un marcado incremento en la gráfica del termograma por el carácter exotérmico de este tipo de transformación térmica. Aunque se haya elegido un intervalo de calentamiento desde temperaturas de -40 °C, no son lo suficientemente bajas para apreciar la Tg de los distintos materiales analizados. La información detallada de los resultados obtenidos en este análisis se observa en la Tabla 13.

Tabla 13.- Caracterización térmica, DSC, del sistema BioPE/30% *Thymus Moroderi* sin agente de compatibilización y con distintos agentes de compatibilización.

	Entalpía Normalizada (ΔH_m) (J·g ⁻¹)	% Cristalinidad (% Xc)	Temperatura de Fusión (Tm) (°C)	Temperatura de Degradación (Td) (°C)
PE-30TM	142,48	69,47	137,3	270,8
PE-30TM-3,0PEA	136,39	69,48	142,9	268,6
PE-30TM-3,0PVAE	139,10	70,86	137,6	273,8
PE-30TM-3,0PEGM	135,69	69,12	140,4	270,6
PE-30TM-3,0PEMAGM	140,71	71,68	136,7	272,3

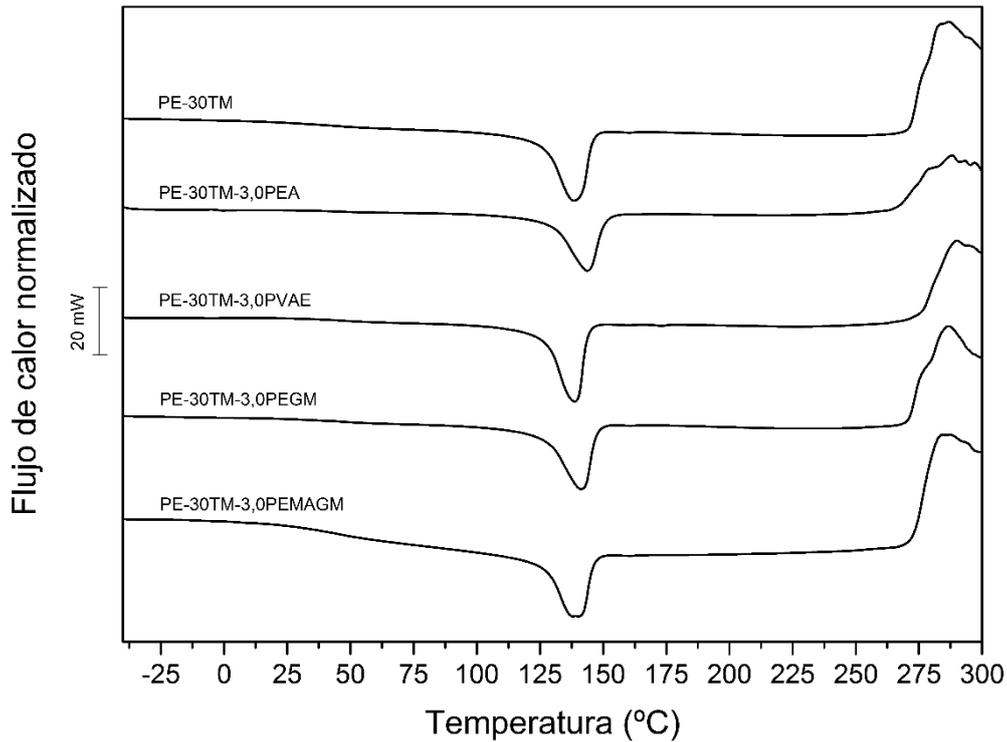


Figura 43.- Termogramas DSC de los materiales compuestos BioPE/30% *Thymus Moroderi* sin agente de compatibilización; BioPE/30% *Thymus Moroderi* con PEA como agente de compatibilización; el mismo biocompuesto con PVAE como agente de compatibilización; con PEGM y con PEMAGM.

La temperatura de fusión, T_m , de los biocompuestos, no difiere mucho respecto a la del biopolietileno de origen. Concretamente la temperatura de pico en el BioPE es 134,5 °C y 137 °C con una adición del 30% de partículas de residuo celulósico. Además, con la incorporación de los distintos agentes de compatibilización sometidos a estudio, las T_m están entre 137 °C y 143 °C. Teniendo en cuenta que, debido a la naturaleza amorfa de los materiales poliméricos, la temperatura de fusión no es una temperatura constante como en los materiales cristalinos, sino que es un intervalo de temperaturas, se puede decir que tanto la adición de partículas de carga de *Thymus*, como de agentes de compatibilización, al BioPE, no modifican su T_m sustancialmente.

Respecto a la entalpía cuantificada en el proceso de fusión de los materiales analizados, sí que se observa una disminución general cuando se trata de compuestos BioPE/*Thymus* respecto al BioPE matriz sin carga. La ΔH_m es 178,2 J·g⁻¹ para el BioPE y disminuye hasta 142,5 J·g⁻¹ con la adición de un 30% en peso de partículas de *Thymus Moroderi*, lo que significa una disminución de alrededor del 20% en la energía que se necesitaría para fundir el biocompuesto. Cuando se adicionan agentes de compatibilización al sistema analizado de BioPE/*Thymus* se mantiene la misma tendencia, tal y como se puede observar en la Tabla 13. El biocompuesto con PEMAGM

prácticamente presenta la misma ΔH_m que el compuesto sin agente de compatibilización. Por otro lado, las muestras con PEA, con PVAE y con PEGM como agentes compatibilizantes se mantienen con valores de ΔH_m en el intervalo [$135 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, $139 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$], muy próximos a la del compuesto sin agente de compatibilización, pero relativamente más bajos. De cualquier forma, son entalpías de fusión menores que las del BioPE sin carga, lo que implica una menor energía necesaria para el proceso de fusión.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que estas entalpías de fusión permiten el cálculo del porcentaje de cristalinidad que presentan los distintos biomateriales analizados. Para ello se aplica la siguiente ecuación ([120] Castro y col., 2015; [121] Li y col., 2011; [122] Li y col., 2010; [131] Xiong y col., 2009; [132] Fischer y col., 1973; [133] Ke y Sun, 2001):

$$\% X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m_{100\%}} \times M_{\text{BioPE}}} \times 100 \quad (3)$$

Dónde:

- $\% X_c$ es la cristalinidad del polímero en %.
- ΔH_m es la entalpía normalizada de fusión en $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$.
- $\Delta H_{m_{100\%}}$ es la entalpía normalizada de fusión del BioPE 100% cristalino en $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$.
- M_{BioPE} es la fracción de peso real de BioPE en el material compuesto.

Puesto que el análisis DSC de las muestras determina la entalpía de fusión ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) en función del peso inicial de la muestra a analizar, hay que tener en cuenta que se trata de un material compuesto por dos fases diferenciadas: un termoplástico, BioPE, y partículas de carga de naturaleza lignocelulósica. El biopolietileno es el material que en realidad sufre el proceso de fusión de sus zonas cristalinas durante el calentamiento. Las partículas de carga de *Thymus* no sufren ningún proceso de fusión. Por lo tanto, la entalpía cuantificada mediante la integral del pico endotérmico, corresponde sólo a la fracción de BioPE presente en la muestra analizada, por lo que se debe aplicar una corrección al cálculo del valor de cristalinidad respecto al peso "real" de BioPE, eliminando así el efecto diluyente de la presencia de cargas en las muestras analizadas. De esta forma, los valores de la tabla anterior ponen de manifiesto un incremento de cristalinidad en todos los materiales compuestos BioPE/*Thymus*, respecto al BioPE sin cargas. Hay que recordar que en el análisis del BioPE utilizado como matriz, se obtuvo un valor de cristalinidad del 60% al tratarse de un termoplástico semicristalino. Con la adición de partículas de carga de naturaleza lignocelulósica, de *Thymus Moroderi*, en un porcentaje en peso del 30%, el valor de cristalinidad es del 69,5%, lo que supone un incremento de prácticamente un 16% respecto del valor inicial. O lo que es lo mismo, la adición de partículas celulósicas aumenta la cristalinidad del biopolímero. Algunos autores atribuyen este hecho a que la pared de las partículas celulósicas actúa como agente nucleante del proceso de cristalización, favoreciendo el mismo. La naturaleza química de las

partículas lignocelulósicas favorece la formación de cristalitas, por lo que se crea mayor zona cristalina ([38] Perinović y col., 2010; [122] Li y col., 2010; [131] Xiong y col., 2009; [134] Pilla y col., 2008; [135] Părpăriță y col., 2014). La variación de la cristalinidad en los biocompuestos con distintos agentes de compatibilización prácticamente se mantiene en los mismos rangos que en los obtenidos con la muestra sin agente de compatibilización. Los incrementos de cristalinidad obtenidos están entre el 15,2% y el 19,5%. Según los resultados, es posible decir que el efecto de nucleación de las partículas de carga de *Thymus* está algo restringido por la presencia de los agentes compatibilizantes, los cuales están conduciendo a valores de entalpía de fusión más bajos, con la subsiguiente disminución de la cristalinidad, tal y como concluyen también otros autores ([136] Balart y col., 2016; [137] Balart y col., 2016; [138] Sarasini y col., 2013).

En cuanto a la temperatura de inicio de degradación térmica de los biocompuestos analizados, T_d , todos ellos presentan un aumento al compararlas con la T_d del biopolietileno. Las T_d del sistema BioPE/30% *Thymus* sin agente de compatibilización y con los distintos agentes de compatibilización analizados están en el rango [268 °C, 274 °C], lo que es indicativo de que la presencia de compatibilizantes en las distintas formulaciones prácticamente no presenta influencia sobre la T_d . Ahora bien, hay que tener en cuenta que el BioPE utilizado como matriz presenta una T_d de 237 °C, por lo que esto si supone aumentos de la temperatura de inicio de degradación entre 37 °C y 31 °C.

No obstante, el análisis más detallado del proceso de degradación térmica se realiza mediante la técnica de termogravimetría, cuyos termogramas se observan de forma comparativa en la Figura 44. Gráficamente se observa que todos los materiales analizados del sistema BioPE/30% *Thymus Moroderi* sin y con agentes de compatibilización, se caracterizan por presentar un primer tramo horizontal, sin pérdida de masa, hasta temperaturas alrededor de 250 °C. Después aparece un primer escalón, con poca pendiente y pequeño salto que se estabiliza alrededor de 420 °C. Posteriormente se produce un segundo escalón más pronunciado en cuanto a pendiente, lo que sugiere una degradación más rápida, y más alta, indicativo de una mayor pérdida de masa durante la degradación, a partir de temperaturas cercanas a 430 °C - 450 °C. Finalmente el termograma vuelve a adquirir forma asintótica a partir de 520 °C.

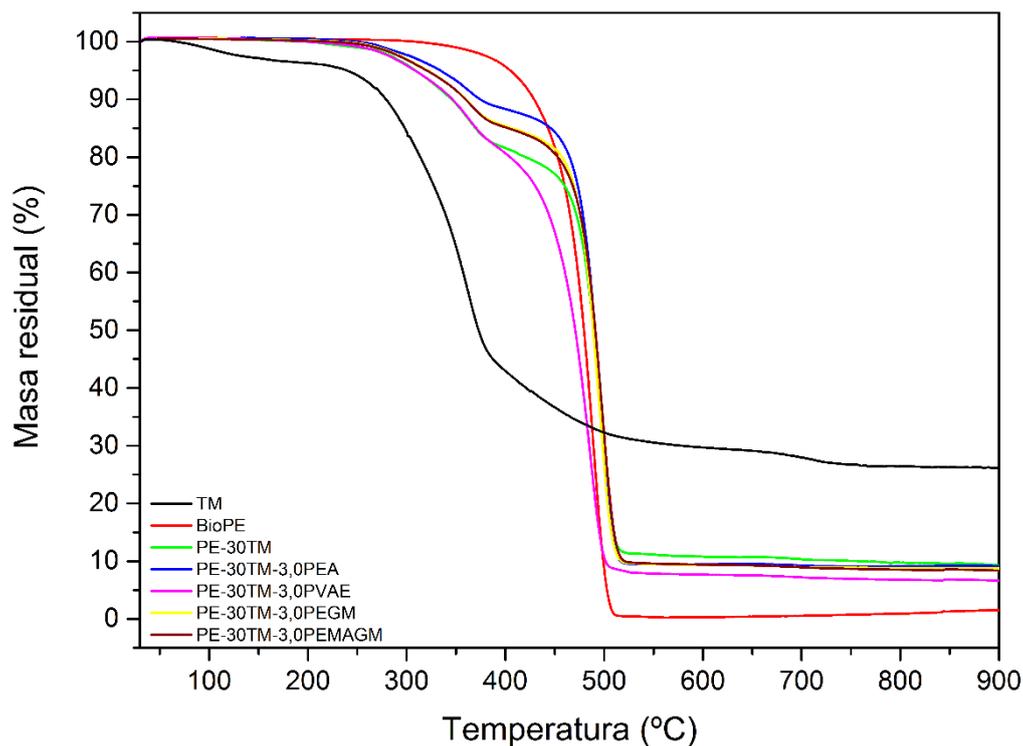


Figura 44.- Termogramas TGA de los materiales compuestos BioPE/30% *Thymus Moroderi* sin agente de compatibilización; BioPE/30% *Thymus Moroderi* con PEA como agente de compatibilización; el mismo biocompuesto con PVAE como agente de compatibilización; con PEGM y con PEMAGM y comparados con el BioPE y con el *Thymus Moroderi*.

En la misma gráfica de la figura anterior, se registran los termogramas de los materiales de partida, BioPE y *Thymus Moroderi*, para comparar el comportamiento térmico del sistema BioPE/30% *Thymus* con agentes de compatibilización. Respecto al termograma TGA del BioPE como base comparativa, se puede decir que todos los materiales compuestos empiezan a degradarse térmicamente alrededor de 250 °C, al igual que el BioPE, pero en una primera etapa con más alta velocidad de degradación que el polímero. Este fenómeno se observa como un primer escalón de pequeño tamaño en los termogramas de todos los compuestos y que corresponde con la degradación de la carga lignocelulósica. Al compararlo con el termograma correspondiente al *Thymus*, éste presenta menor estabilidad térmica y también una degradación a menores temperaturas. La altura de este primer escalón en los materiales BioPE/30% *Thymus* con y sin agentes compatibilizantes es muy similar entre ellos y representa una pérdida de peso de alrededor del 15% del peso total de la muestra ([38] Perinović y col., 2010; [125] Matějka y col., 2013).

Al aumentar la temperatura en los termogramas se observa un segundo escalón más grande, caracterizado por una pendiente más pronunciada. En la figura anterior se observa cómo prácticamente coinciden las pendientes de

todos los materiales BioPE/30% *Thymus* con y sin agentes de compatibilización, y la del BioPE. Además, si se compara la temperatura en el punto de inflexión de este tramo, correspondiente a cada uno de ellos, prácticamente coinciden, con diferencias del orden de grados, ya que varían en el intervalo [495 °C, 498 °C]. Este hecho corrobora que este segundo escalón de degradación térmica de los materiales compuestos corresponde a la degradación del BioPE que actúa como matriz. Este segundo tramo representa una pérdida de peso muy similar en las muestras con y sin agente compatibilizante, con valores alrededor del 76% en peso. De esta forma, las cenizas o residuo carbonoso final están entorno a un 8% - 9%. Si se realiza un análisis con mayor detalle, hay una ligera mejoría en cuanto a la estabilidad térmica con PEA como agente de compatibilización, porque es el termograma más a la derecha respecto al inicio de esta segunda etapa. Y de la misma forma, utilizando PVAE como compatibilizante, la degradación empieza a una temperatura algo inferior respecto a los demás, como se observa en la Figura 44.

Para analizar con más detalle los posibles efectos de los distintos agentes de compatibilización, en la Tabla 14 se representan las temperaturas de degradación cuando los distintos materiales ensayados han perdido el 2% de su peso, siendo que de esta forma se tiene un dato comparativo exacto para analizar el efecto de los distintos compatibilizantes añadidos al material compuesto, pudiéndose haber elegido otro porcentaje diferente siempre y cuando fuera el mismo para todas las muestras analizadas. Para los biocompuestos objeto de estudio, la adición del agente de compatibilización retrasa en la mayoría de los casos el proceso de degradación de la carga lignocelulósica. Esto podría ser representativo de algunas interacciones polímero-partícula debido a la doble funcionalidad que los compatibilizadores pueden proporcionar ([139] Prempeh y col., 2014; [140] Silverajah y col., 2012).

Todos los biocompuestos con agente de compatibilización, excepto el que lleva PVAE, son más estables, ya que llegan al 2% de pérdida de peso a temperaturas más altas que el material compuesto sin compatibilizante. Este efecto es muy adecuado ya que se amplía el rango de procesado, especialmente con una carga que se degrada a las temperaturas habituales de procesamiento de los polímeros. Al comparar los distintos agentes compatibilizantes analizados, el PEA es el que presenta una ligera mejora en cuanto a la temperatura de degradación, al situarse en torno a los 294 °C, frente a los 278 °C del compuesto sin agente de compatibilización.

Tabla 14.- Caracterización termogravimétrica, TGA, del sistema BioPE/30% *Thymus Moroderi* sin agente de compatibilización y con distintos agentes de compatibilización.

Muestra	Temperatura (°C) al 2% de Pérdida de Peso
BioPE	364,5
TM	117,7
PE-30TM	278,0
PE-30TM-3,0PEA	294,7
PE-30TM-3,0PVAE	275,3
PE-30TM-3,0PEGM	287,3
PE-30TM-3,0PEMAGM	286,0

1.2.4. Caracterización termo-mecánica del WPC de BioPE y residuo de *Thymus Moroderi* con distintos agentes de acomplamiento.

La caracterización termo-mecánica-dinámica del sistema sometido a estudio en este trabajo, permite comparar el efecto de la adición de distintos agentes de compatibilización sobre el comportamiento de los diferentes materiales compuestos, cuando éstos están sometidos a un proceso de calentamiento y a tensiones externas de tipo dinámico. Los resultados obtenidos, de forma comparativa, se representan en la Figura 45, donde se muestran gráficamente las variaciones del módulo de almacenamiento, G' , y del factor dinámico de pérdida, tangente de δ , para los materiales de BioPE/30% *Thymus* sin y con agentes compatibilizantes (PEA, PVAE, PEGM y PEMAGM).

La variación del módulo de almacenamiento respecto a la temperatura de calentamiento se caracteriza por presentar el mismo comportamiento en todos los materiales ensayados. Esto es, a medida que aumenta la temperatura, la G' de todos los compuestos BioPE/30% *Thymus* disminuye de forma progresiva, con una pendiente similar en todos los materiales, tengan o no agente de compatibilización. Teniendo en cuenta que G' se corresponde con la componente elástica del comportamiento viscoelástico de los polímeros, al aumentar la temperatura este comportamiento elástico va disminuyendo. A mayores temperaturas, los enlaces secundarios entre las cadenas poliméricas se van debilitando, favoreciendo el deslizamiento entre las mismas al aplicarles un esfuerzo externo, por lo que disminuye G' al perder comportamiento elástico.

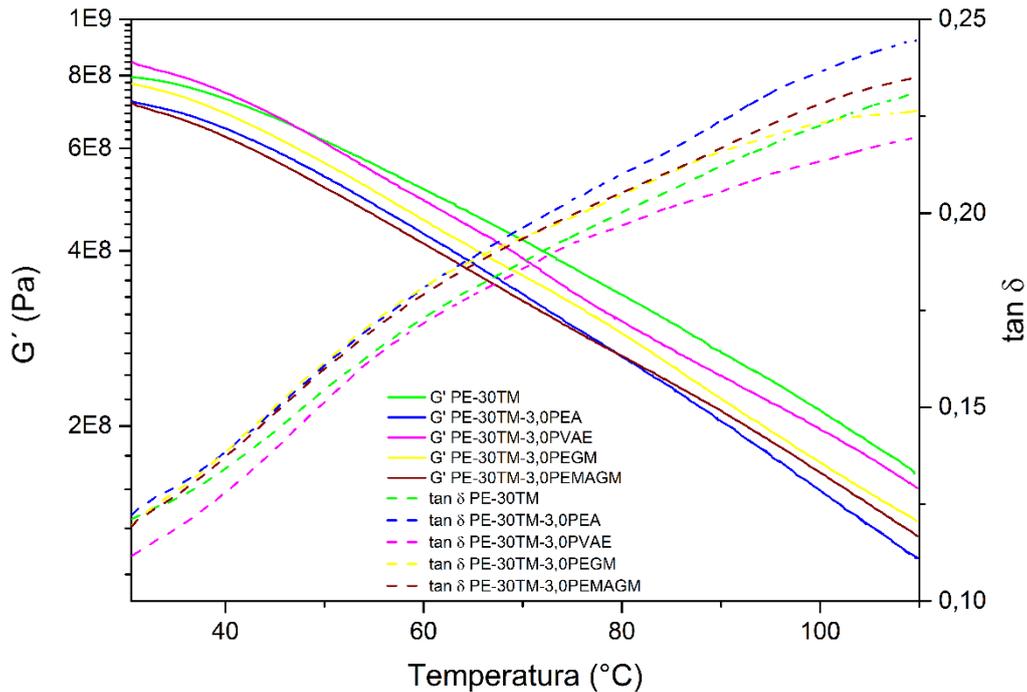


Figura 45.- Variación del módulo de almacenamiento, G' , y del factor dinámico de pérdida, $\tan \delta$, para los materiales BioPE/30% *Thymus Moroderi* con y sin agentes de compatibilización, respecto a la temperatura.

Aunque de forma general la variación de G' es muy similar en todos los materiales analizados, en la gráfica anterior se observa una ligera diferenciación. La curva más alta de G' corresponde a BioPE/30% *Thymus* sin agente de compatibilización, lo que significa que presenta los mayores valores de G' prácticamente en todo el rango de temperaturas analizado. Corresponde al material más rígido y con más comportamiento elástico. De la misma forma, todos los BioPE/30% *Thymus Moroderi* con agentes compatibilizadores presentan menor rigidez en todo el rango de temperaturas. Los menores de todos son los que incorporan como compatibilizantes o PEA, o PEMAGM.

Para analizar con más detalle este efecto, en la Tabla 15 se representan los valores exactos de G' , para cuatro temperaturas distintas tomadas como referencia. Cuantificando los valores de G' y comparándolos para los distintos agentes de compatibilización, el que mejores resultados presenta es el PVAE para cualquiera de las temperaturas, aunque como se ha comentado la variación y los valores de G' son muy similares para todos los materiales sometidos a estudio.

Tabla 15.- Valores de G' a 30 °C, 60 °C, 90 °C y 110 °C, para los compuestos BioPE/30% *Thymus Moroderi* con y sin agentes de compatibilización.

G' (MPa)	30 °C	60 °C	90 °C	110 °C
PE-30TM	7,96*10 ²	5,10*10 ²	2,69*10 ²	1,66*10 ²
PE-30TM-3,0PEA	7,16*10 ²	4,27*10 ²	2,02*10 ²	1,19*10 ²
PE-30TM-3,0PVAE	8,28*10 ²	4,88*10 ²	2,45*10 ²	1,56*10 ²
PE-30TM-3,0PEGM	7,73*10 ²	4,54*10 ²	2,23*10 ²	1,37*10 ²
PE-30TM-3,0PEMAGM	7,05*10 ²	4,10*10 ²	2,13*10 ²	1,29*10 ²

En la Figura 45 también se observa la dependencia de $\tan \delta$ respecto a la temperatura para los diferentes materiales biocompuestos analizados. De forma comparativa también se advierte la misma tendencia en todos los casos, siendo que $\tan \delta$ crece de forma progresiva al aumentar la temperatura, indicativo de un cierto cambio de comportamiento del material compuesto. Si se tiene en cuenta que $\tan \delta$ es la relación entre G'' , vinculada al comportamiento viscoso del polímero, y G' , representativa del comportamiento elástico del mismo, en el rango de temperaturas analizado y para todos los materiales, prevalece un comportamiento mecánico de tipo elástico en los biocompuestos analizados, porque los valores de $\tan \delta$ son inferiores a 1.

De la misma forma que en el caso anterior, para analizar con más detalle este efecto, en la Tabla 16 se representan los valores exactos de $\tan \delta$, para las mismas temperaturas anteriormente tomadas como referencia. Cuantificando los valores de $\tan \delta$ y comparándolos para los distintos agentes compatibilizantes, los valores más elevados de $\tan \delta$ corresponden a las muestras con PEA como agente de compatibilización. O lo que es lo mismo, corresponde a la muestra que, comparativamente con las demás, tiene un comportamiento "algo" viscoso y menos elástico, como también se ha visto en el estudio de G' .

Tabla 16.- Valores de $\tan \delta$ a 30 °C, 60 °C, 90 °C y 110 °C, para los compuestos BioPE/30% *Thymus Moroderi* con y sin agentes de compatibilización.

$\tan \delta$	30 °C	60 °C	90 °C	110 °C
PE-30TM	0,1166	0,1732	0,2120	0,2309
PE-30TM-3,0PEA	0,1211	0,1808	0,2241	0,2447
PE-30TM-3,0PVAE	0,1090	0,1716	0,2055	0,2198
PE-30TM-3,0PEGM	0,1171	0,1809	0,2158	0,2265
PE-30TM-3,0PEMAGM	0,1165	0,1792	0,2167	0,2341

1.2.5. Conclusiones parciales.

Tras el análisis de los resultados de las diferentes caracterizaciones efectuadas a los distintos biocompuestos, se concluye que el poli(etileno-co-glicidil metacrilato) – PEGM resulta ser el agente de compatibilización más óptimo. Esta conclusión se apoya en el hecho de que el PEGM es el agente compatibilizante que presenta mejores propiedades mecánicas resistentes, como por ejemplo un aumento del 45% de la Tensión Máxima a la Rotura respecto al compuesto sin agente compatibilizante, presentado al mismo tiempo un buen comportamiento dúctil, ya que es el segundo compatibilizante con mayor Alargamiento Porcentual a la Rotura. Por otro lado, con el compatibilizante PEGM se obtienen el mejor valor de la energía de impacto respecto a la muestra sin compatibilizante, concretamente $2,6 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$, lo que significa aumentos de alrededor del 13% respecto a dicha muestra, lo que sugiere que este compatibilizante promueve interacciones favorables entre las fases del nuevo biocompuesto.

Este mejor equilibrio en la respuesta resistente/dúctil que produce la incorporación del PEGM viene determinado por la estructura interna del material. El mecanismo de actuación del PEGM como puente de unión entre la matriz polimérica y la carga lignocelulósica es óptimo. En la caracterización morfológica de las fracturas se pudo observar la formación de interfase matriz-partícula que da continuidad a la estructura interna del material compuesto. Al no existir discontinuidad, no se produce el fenómeno de acumulación de tensiones por efecto entalla y, por lo tanto, no hay enfragilización en la respuesta mecánica del biocompuesto con PEGM como agente compatibilizante. La buena adherencia entre la matriz y la carga facilita la transferencia de las tensiones internas al someter al material a esfuerzos externos, optimizando el comportamiento mecánico del mismo al emplear dicho compatibilizante.

Por otra parte, si bien las propiedades térmicas de BioPE/30% *Thymus Moroderi* con 3% de PEGM no destacan especialmente sobre los compuestos con los otros agentes de compatibilización, manteniéndose en un rango similar, sí que se logra al igual que en los otros biocompuestos retrasar el proceso de degradación de la carga, hecho que facilitará su procesamiento, ya que se amplía el rango de temperaturas de trabajo. Pero además, el PEGM es el compatibilizante que más dificulta el proceso de cristalinización del BioPE favorecido por las partículas de carga lignocelulósica, lo que contribuye a la obtención del valor más bajo de entalpía de entre los diferentes agentes compatibilizantes estudiados, lo que implica que con este agente se ha de aplicar menos energía para fundir el material.

Por todo ello se establece el PEGM como el compatibilizante más óptimo de entre los estudiados para el sistema BioPE/*Thymus Moroderi*.

1.3. OPTIMIZACIÓN DE LA CANTIDAD DE AGENTE COMPATIBILIZANTE POLIETILENO-co-GLICIDIL METACRILATO (PEGM) EN EL SISTEMA BioPE Y RESIDUO DE *THYMUS MORODERI*.

Una vez determinado el tipo de agente de compatibilización más adecuado para la obtención del WPC objeto del estudio, de bajo impacto medioambiental, basado en las mezclas de biopolietileno y partículas lignocelulósicas procedentes de *Thymus Moroderi* como residuo agroalimentario, se pretende determinar la cantidad de compatibilizante apropiada para la mejor respuesta de este tipo de materiales biocompuestos. Anteriormente se ha expuesto la necesidad de la incorporación de agentes compatibilizantes a este tipo de materiales compuestos, ya que la principal limitación que presentan los "*Wood Plastic Composites*" es la baja respuesta mecánica de los mismos, debido a la enfragilización producida por la adición de partículas o cargas a la matriz polimérica, como se ha estudiado en apartados precedentes. La falta de interacción matriz/partícula, o falta de continuidad en la estructura interna del WPC, provoca la baja respuesta mecánica de los mismos. La incorporación de la cantidad adecuada de un determinado compatibilizante, permite una importante mejora en la interacción polímero-partícula celulósica, disminuyendo la enfragilización del WPC. En este apartado se analizan los resultados obtenidos con la incorporación de distintas cantidades del agente de compatibilización poli(etileno-co-glicidil metacrilato) – PEGM, al sistema BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con la finalidad de determinar la más adecuada.

1.3.1. Caracterización de la respuesta mecánica del WPC de BioPe y residuo de *Thymus Moroderi* con polietileno-co-glicidil metacrilato (PEGM) como agente compatibilizante.

De la misma forma que en el apartado anterior (1.2.1), la cuantificación de la respuesta mecánica de los biocompuestos sometidos a estudio permitirá establecer los materiales óptimos para determinadas aplicaciones en servicio. De esta forma, siguiendo las mismas directrices que en el estudio previo, se ha procedido a someter a esfuerzos de Tracción y de Flexión a los distintos biocompuestos procesados con BioPE como matriz y un 30% en peso de carga lignocelulósica de residuo de *Thymus Moroderi*, a los que se les ha añadido distintas cantidades del agente de compatibilización escogido como el más óptimo para este tipo de compuestos, el poli(etileno-co-glicidil metacrilato) – PEGM, en unas cantidades del 5, 10, 15 y 20% del peso de la carga (30% *Thymus Moroderi*), lo que resulta en un 1,5%, 3%, 4,5% y 6% respecto al peso total del biocompuesto. En la Tabla 17 se observan los principales parámetros de Tracción y Flexión obtenidos para estos materiales.

Tabla 17.- Parámetros de tracción y flexión para los biocompuestos BioPE/30% *Thymus Moroderi*/PEGM con distintas cantidades de agente de compatibilización y BioPE/30% *Thymus Moroderi*.

	Módulo de Elasticidad (MPa)	Tensión Máxima (MPa)	Alargamiento a la Rotura (%)	Módulo de Flexión (MPa)	Resistencia Máxima a Flexión (MPa)
PE-30TM	645 ± 76,9	16,2 ± 0,6	2,83 ± 0,5	1690 ± 131	27,2 ± 2,8
PE-30TM-1,5PEGM	633 ± 29,6	21,9 ± 0,4	4,14 ± 0,4	1201 ± 170	32,9 ± 3,4
PE-30TM-3,0PEGM	554 ± 42,1	23,6 ± 0,7	3,63 ± 0,4	1369 ± 99,7	33,2 ± 2,6
PE-30TM-4,5PEGM	596 ± 50,1	21,5 ± 0,6	4,07 ± 0,3	1173 ± 101	33,3 ± 1,3
PE-30TM-6,0PEGM	583 ± 46,1	22,0 ± 0,4	3,94 ± 0,3	1199 ± 91,0	33,1 ± 2,3

La variación observada en los valores del Módulo de Elasticidad de los biocompuestos en función de la cantidad de agente de compatibilización utilizada no es demasiado representativa. El material compuesto BioPE/30% *Thymus* con un 1,5% de PEGM es el que presenta un valor de Módulo Elástico algo superior a los demás, 633 MPa, y al aumentar la cantidad de agente compatibilizante, la rigidez del material disminuye ligeramente. Para un contenido del 3% de PEGM se obtiene el menor valor de Módulo Elástico, 554 MPa. No obstante, al compararlos con la muestra BioPE/30% *Thymus* sin agente de compatibilización, se puede observar que se produce una ligera disminución de la rigidez que presenta el material cuando se le añade un agente compatibilizante, cualquiera que sea la cantidad, ya que este material sin agente de compatibilización tiene 645 MPa de Módulo Elástico.

Respecto a la variación de la carga de rotura, como el parámetro que cuantifica la Resistencia Máxima del material a la rotura por Tracción, ocurre el mismo fenómeno anterior. El aumento de la cantidad de PEGM añadido como compatibilizante, no influye en la carga de rotura de los biocompuestos BioPE/30% *Thymus*/PEGM, ya que para todas las cantidades de PEGM analizadas los valores se mantienen en torno a 22 MPa. Pero si se compara con el material de partida, BioPE/30% *Thymus* sin compatibilizante, los valores han mejorado ligeramente porque la carga de rotura de éste es 16 MPa, lo que supone una mejora de alrededor del 37%. Estos valores ponen de manifiesto que hay una mejoría en la transferencia de esfuerzos entre la matriz, y las partículas de carga, cuando se le añade PEGM como agente de compatibilización, independientemente de la cantidad del mismo.

Respecto al Alargamiento a la Rotura de los biocompuestos analizados, como parámetro cuantificativo del comportamiento dúctil del material, ocurre lo mismo que en los parámetros resistentes. El aumento de la cantidad de agente de compatibilización PEGM no modifica sustancialmente la ductilidad del material. En la tabla anterior se observa como los valores del Alargamiento a la Rotura, de los compuestos con diferentes proporciones de agente, son muy similares, con valores alrededor del 4% de alargamiento.

No obstante, estos valores son muy bajos si se tiene en cuenta que la matriz del material compuesto es un termoplástico con alta capacidad de deformación plástica. Pero si se comparan con el material base sin agente de compatibilización, BioPE/30% *Thymus*, hay una mayor ductilidad, ya que éste presenta muy poco Alargamiento a la Rotura, 2,8%, y este parámetro aumenta alrededor de un 43% con la adición del agente en distintas proporciones. De la misma forma que se ha mencionado antes, este efecto es debido a que el agente compatibilizante actúa como puente de unión entre la matriz de BioPE y la carga lignocelulósica, mejorando la interacción entre las mimas y disminuyendo la enfragilización analizada en BioPE/30% *Thymus* sin agente de compatibilización.

Siguiendo el mismo planteamiento que en el apartado anterior, en la Tabla 17 se resumen las características mecánicas de los biocompuestos BioPE/30% *Thymus*/PEGM con distintas cantidades de agente de compatibilización, cuando son sometidos a esfuerzos de Flexión. Puesto que tanto el Módulo de Flexión, como la Resistencia a Flexión, son parámetros que cuantifican la respuesta mecánica resistente de los materiales, presentan el mismo comportamiento que los otros parámetros resistentes analizados, como el Módulo Elástico y la carga de rotura. Los datos obtenidos vuelven a poner de manifiesto cómo el aumento de la cantidad de PEGM en el sistema BioPE/*Thymus* no modifica de forma significativa el comportamiento a Flexión de los distintos materiales ensayados. De hecho, los valores del Módulo de Flexión se mantienen alrededor de 1200 MPa y la Tensión Máxima a Flexión con valores cercanos a 33 MPa. Si se comparan estos resultados obtenidos con el material de partida, BioPE/30% *Thymus* sin agente de compatibilización, los valores de Módulo de Flexión obtenidos con la incorporación de distintas cantidades de PEGM son menores, porque al igual que en el ensayo de Tracción, el material es menos rígido. Pero la Resistencia Máxima a Flexión es mayor con la adición de PEGM cualquiera que sea su cantidad. El BioPE/30% *Thymus* presenta valores de 27,2 MPa que aumentan hasta alrededor de 33 MPa al adicionar el PEGM, lo que supone incrementos del 21%. Este efecto vuelve a evidenciar una mejora en la transferencia de esfuerzos entre la matriz y las partículas de carga cuando se le añade PEGM como agente de compatibilización, independientemente de la cantidad del mismo.

Respecto a la influencia de la distinta cantidad de PEGM sobre la resistencia a impacto de los biocompuestos BioPE/30% *Thymus*/PEGM, en la Figura 46 se observa gráficamente esta variación. No hay una tendencia clara entre la energía absorbida por el material en la rotura por impacto y la cantidad de agente de compatibilización añadida. Las muestras con cantidades de 3% y 6% de PEGM son las que más energía absorben en el impacto, con valores ligeramente superiores a los de la muestra sin agente compatibilizante. Pero de la misma forma que en los ensayos anteriores, la cantidad de PEGM añadida, como agente de compatibilización, al BioPE/30% *Thymus*, no es un parámetro determinante en el comportamiento de estos materiales biocompuestos frente a esfuerzos de impacto.

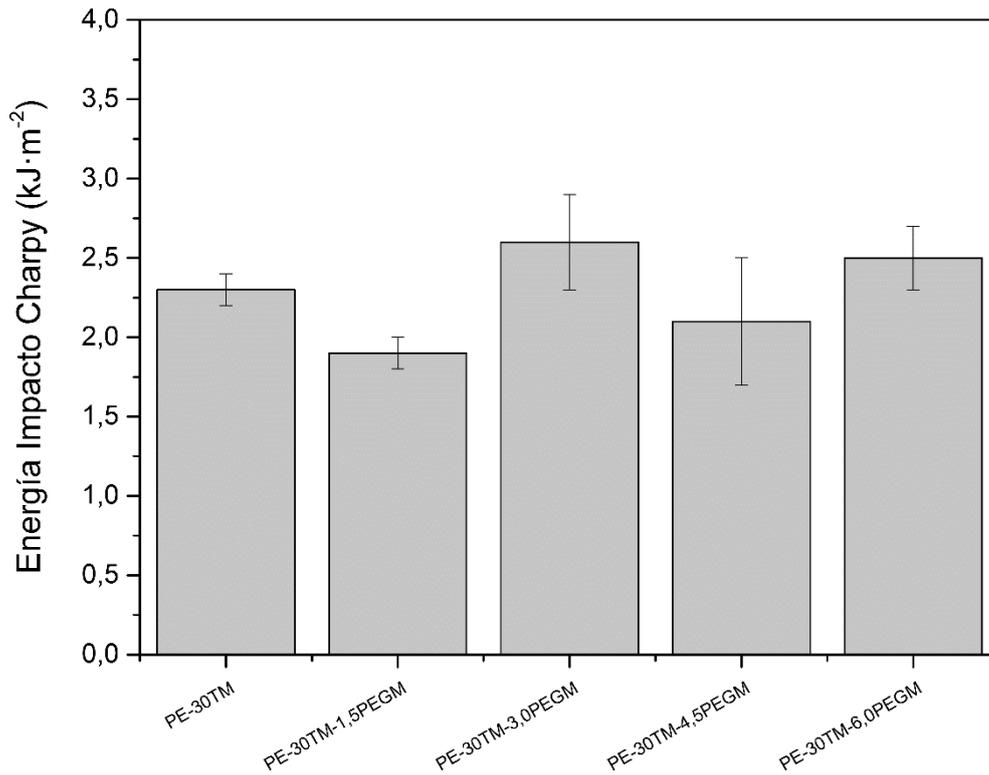


Figura 46.- Variación de la energía absorbida en el ensayo de impacto Charpy ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$) para el BioPE/30% *Thymus Moroderi* en función de la cantidad de agente de compatibilización PEGM.

Del mismo modo, en la Figura 47 se representa la influencia de la distinta cantidad de PEGM sobre la dureza Shore de los biocompuestos BioPE/30% *Thymus*/PEGM. Gráficamente, los resultados obtenidos corroboran los análisis anteriores. La cantidad de PEGM añadida no influye en la dureza de los biocompuestos sometidos a estudio. Los valores obtenidos para este parámetro se mantienen prácticamente invariantes alrededor de 58 HS_D.

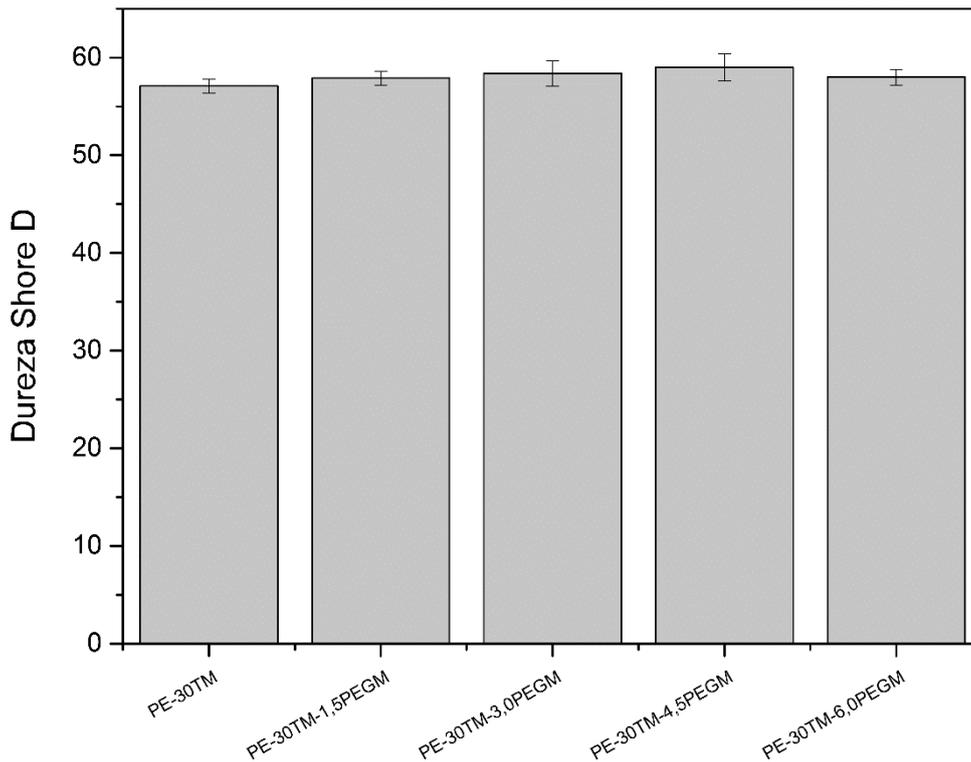


Figura 47.- Variación de la dureza Shore, HS_D , para el BioPE/30% *Thymus Moroderi* en función de la cantidad de agente de compatibilización PEGM.

1.3.2. Caracterización morfológica de la fractura del WPC de BioPE y residuo de *Thymus Moroderi* con polietileno-co-glicidil metacrilato (PEGM) como agente compatibilizante.

El comportamiento mecánico del material cuando es sometido a esfuerzos externos, y que se ha analizado en el apartado anterior, es consecuencia del tipo de estructura interna que presenta. En este apartado se analizan las morfologías de las superficies de fractura por impacto para los distintos compuestos de BioPE/30% *Thymus*, con cantidades variables del agente de compatibilización PEGM, para determinar cómo es su estructura interna y cómo influye en el comportamiento de los mismos.

En la micrografía de la Figura 48 se observa a 500 aumentos la morfología de la superficie de rotura. Esta se caracteriza por presentar un aspecto irregular, poco homogéneo, con cierta rugosidad. Se distinguen dos fases: matriz, BioPE, y dispersa, partículas de carga lignocelulósicas de tamaño grande. La matriz presenta una superficie bastante rugosa debido al proceso de deformación plástica de la misma durante el proceso de rotura. Al tratarse de un material termoplástico, presenta capacidad de deformación plástica por mecanismos de deslizamiento de las cadenas poliméricas al aplicarle un esfuerzo externo. No se aprecian crecimientos de grietas, ni frentes de grieta, que son más típicos de comportamientos frágiles. Este tipo de morfología está presente en todos los biocompuestos analizados, independientemente de la

cantidad de agente de compatibilización adicionada. No obstante, lo más destacable de la morfología de la fractura de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi* con un 1,5% de PEGM, es la buena adherencia entre la partícula de carga y la matriz. Si se compara con la Figura 28 correspondiente a BioPE/30% *Thymus Moroderi* sin agente compatibilizante, se comprueba como la adición del PEGM ha facilitado la formación de la interfase mejorando la adhesión entre el BioPE matriz y las partículas de *Thymus*, lo que viene a corroborar los resultados analizados en el apartado anterior, respecto a la mejoría de la respuesta mecánica del biocompuesto con PEGM como agente de compatibilización.

Este fenómeno de formación de intercara o interfase se aprecia con más detalle en la micrografía FESEM de la Figura 49 y en la de la Figura 50, correspondientes a la misma muestra. A estos mayores aumentos se aprecian hasta restos de matriz polimérica adheridos a la superficie de la partícula tras la rotura.

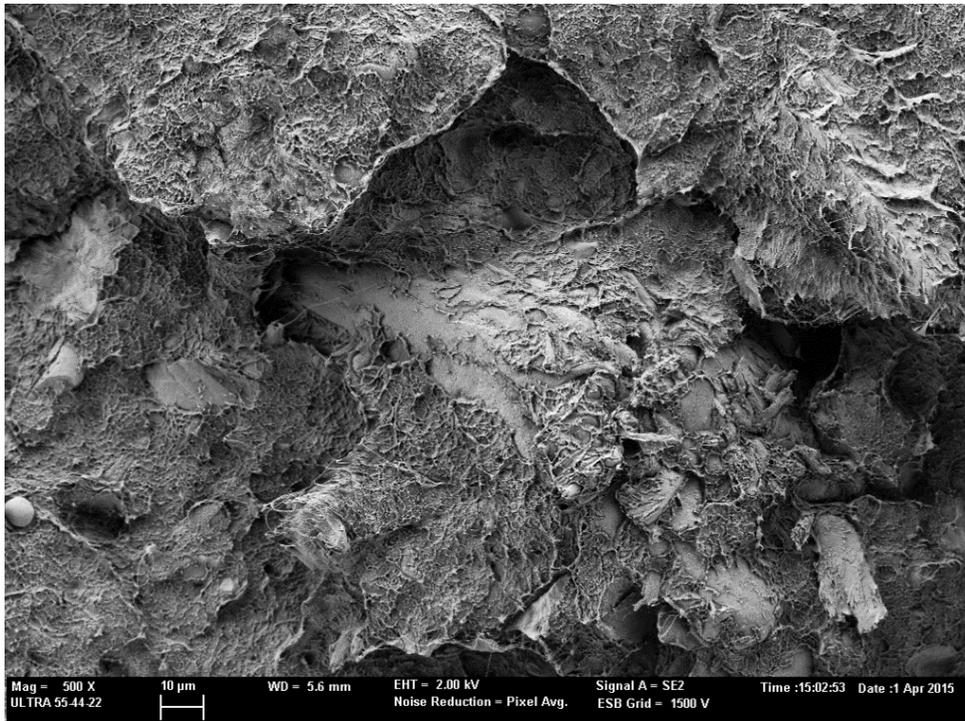


Figura 48.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 1,5% de PEGM como agente de compatibilización (500X).

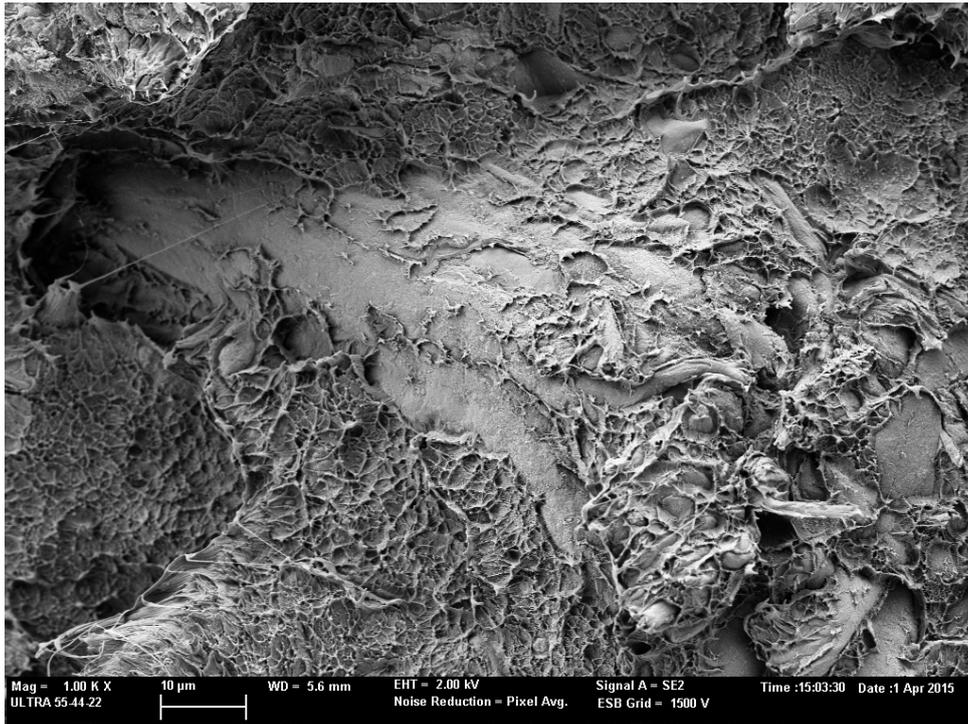


Figura 49.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 1,5% de PEGM como agente de compatibilización (1000X).

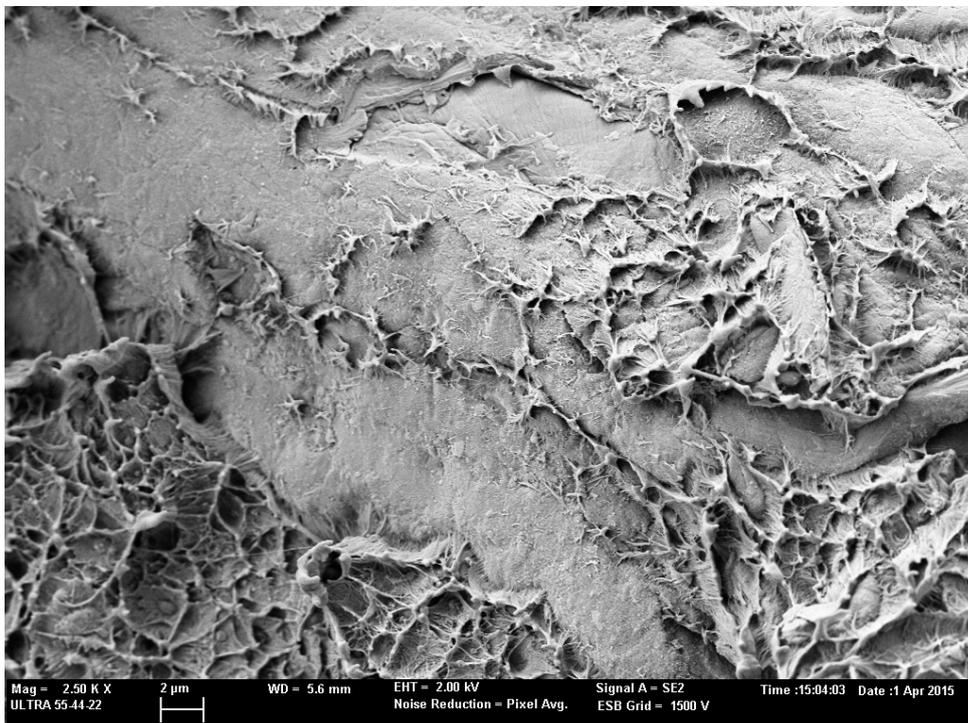


Figura 50.- Detalle de la interfase BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 1,5% de PEGM como agente de compatibilización (2500X).

De la misma forma, la Figura 51, la Figura 52 y la Figura 53 corresponden a la morfología de la superficie de fractura por impacto de las muestras BioPE/30% *Thymus Moroderi* con un 3% de PEGM. Como se puede observar, de forma general, presenta un aspecto muy similar en cuanto estructura al de la muestra con un 1,5% de PEGM. Es destacable la buena interacción entre el biopolímero matriz y la partícula lignocelulósica de residuo vegetal. Estructuralmente no se aprecia el "hueco" que se formaba en el perímetro de las partículas y que era el responsable de la enfragilización del material compuesto sin agente compatibilizante. La adición de PEGM como agente de compatibilización optimiza este efecto entre el BioPE/*Thymus*, disminuyendo el fenómeno de acumulación de tensiones y mejorando la respuesta mecánica del material compuesto, como se ha cuantificado anteriormente.

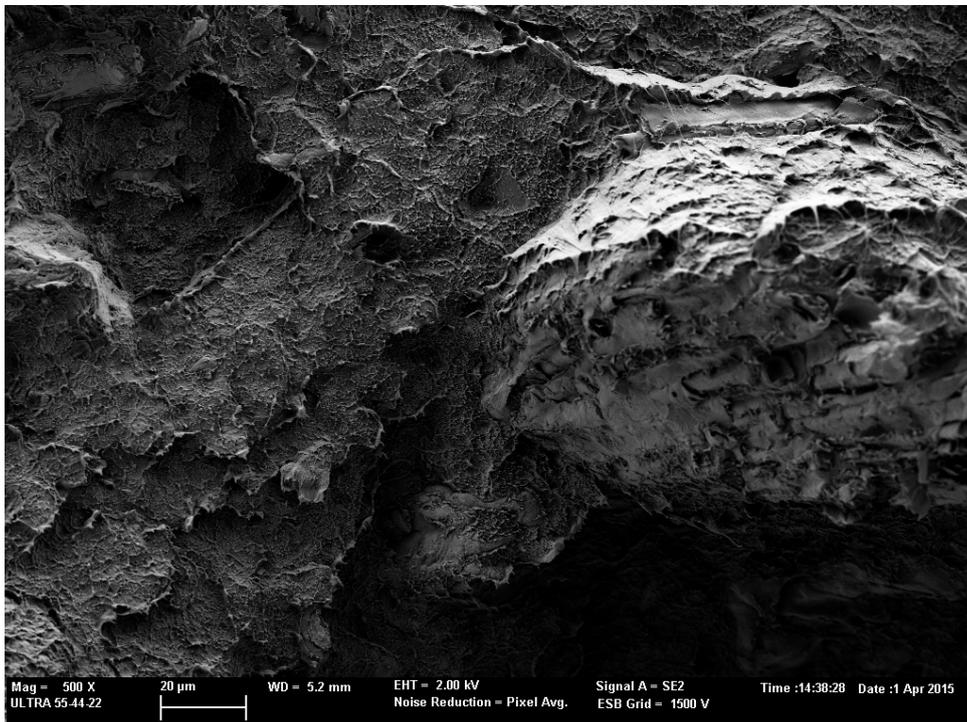


Figura 51.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 3% de PEGM como agente de compatibilización (500X).

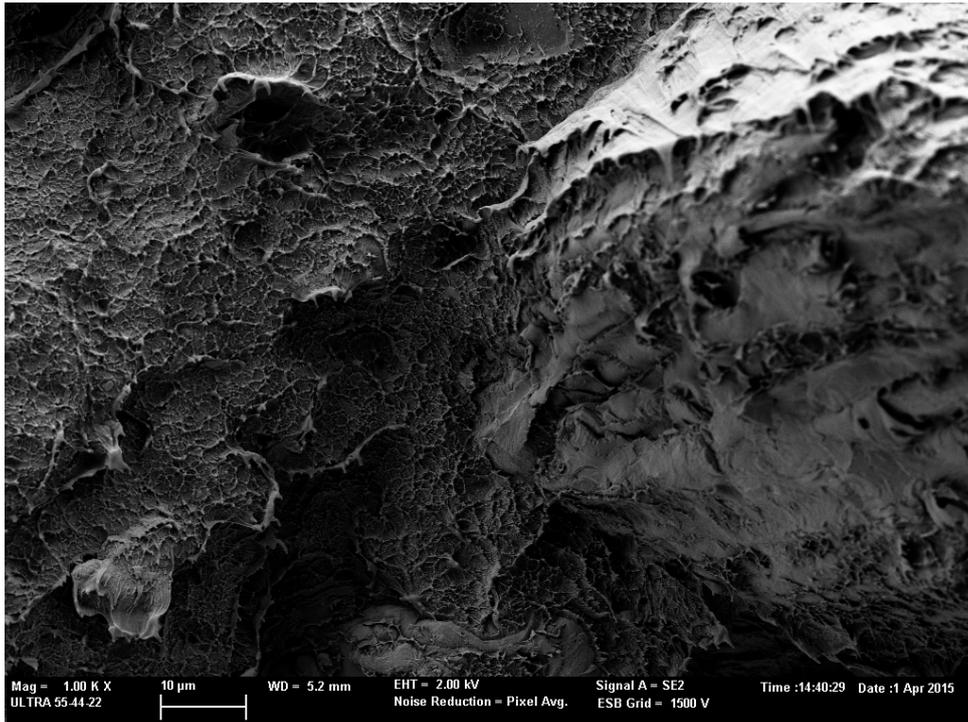


Figura 52.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 3% de PEGM como agente de compatibilización (1000X).

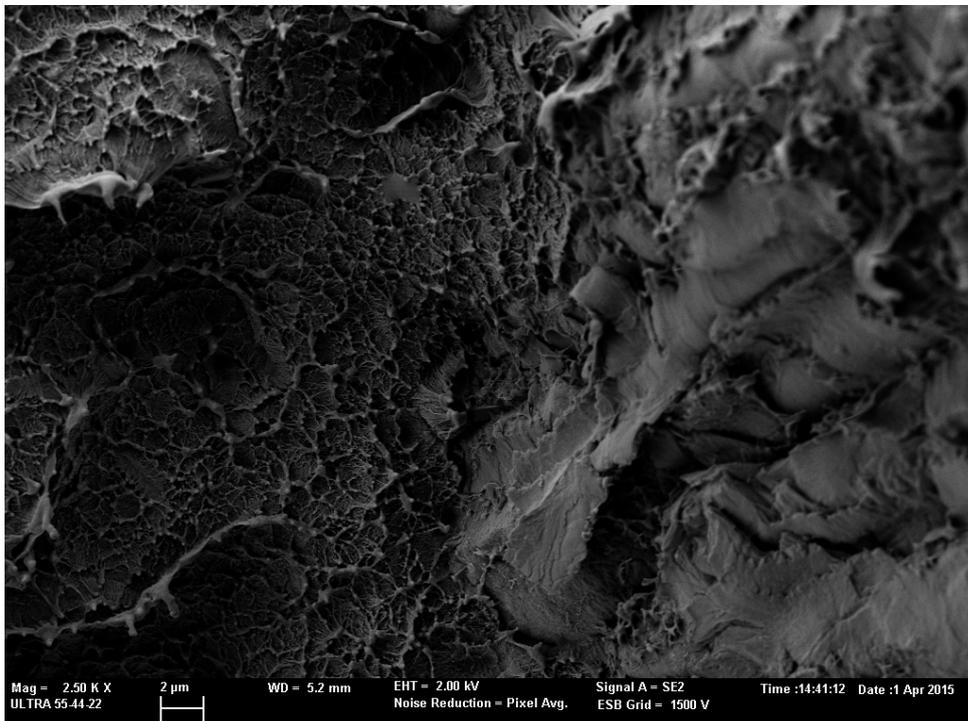


Figura 53.- Detalle de la interfase BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 3% de PEGM como agente de compatibilización (2500X).

Al aumentar la cantidad adicionada de agente de compatibilización, 4,5% de PEGM, al biocompuesto, no se aprecia ningún cambio sustancial en la estructura interna del material. En la Figura 54, en la Figura 55 y en la Figura 56, se observan las micrografías correspondientes a la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 4,5% de PEGM, a distintos aumentos. En ellas vuelve a destacar la buena interacción matriz/partícula. Alrededor de la partícula lignocelulósica no se aprecia discontinuidad. Al igual que en los casos anteriores para menores contenidos en agente compatibilizante, existe buena adherencia entre el BioPE matriz y las partículas de carga de *Thymus*, favorecida por la presencia de PEGM como agente de compatibilización, y que es la responsable de la buena respuesta mecánica de estos biocompuestos.

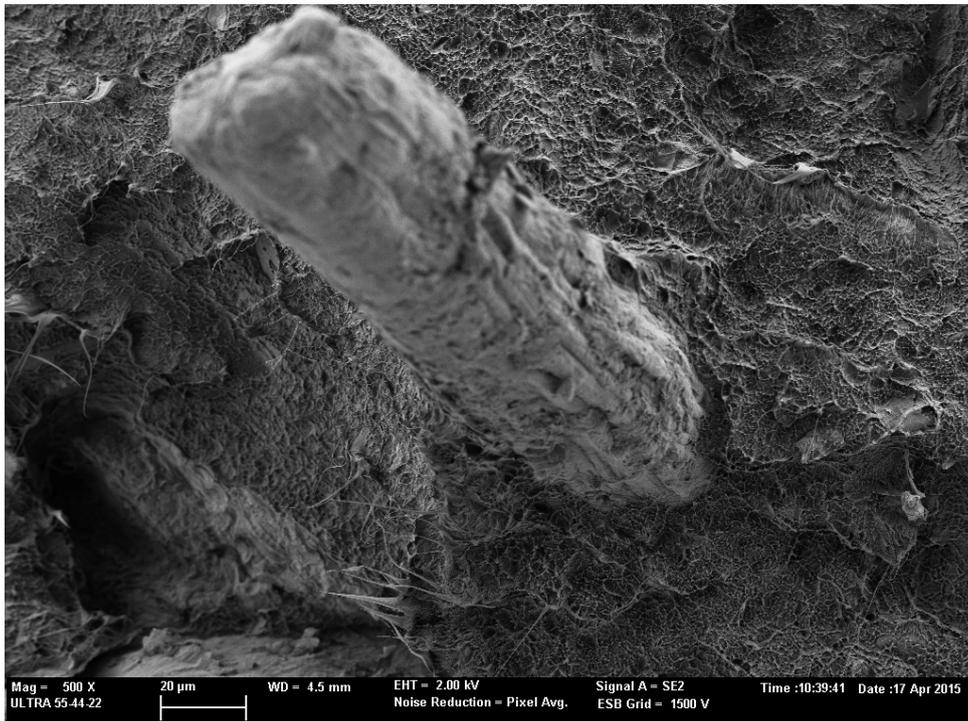


Figura 54.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 4,5% de PEGM como agente de compatibilización (500X).

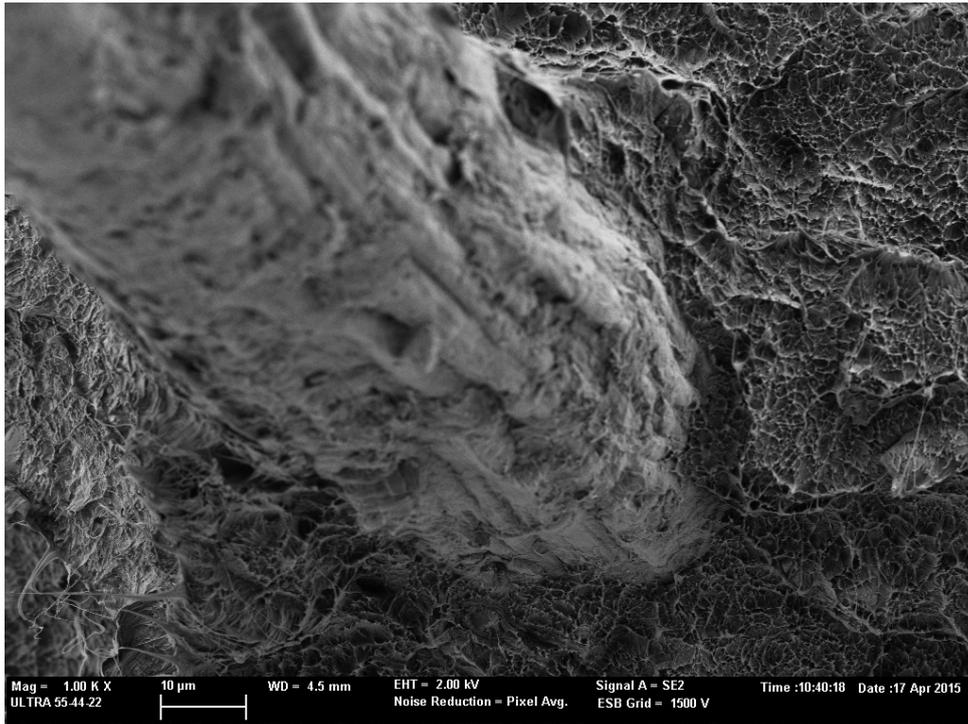


Figura 55.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 4,5% de PEGM como agente de compatibilización (1000X).

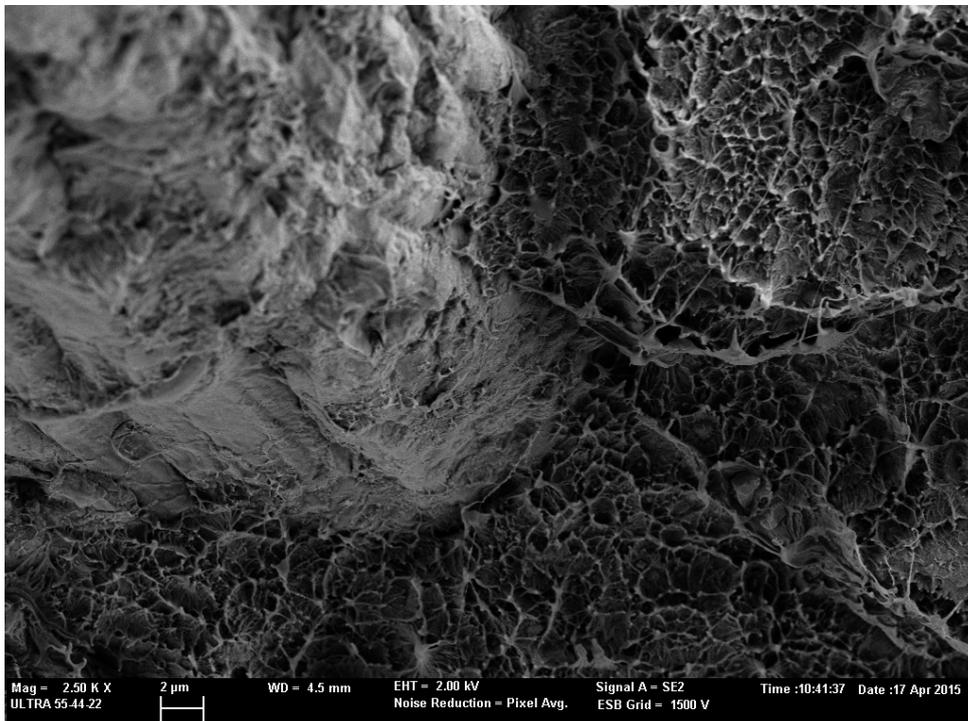


Figura 56.- Detalle de la interfase BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 4,5% de PEGM como agente de compatibilización (2500X).

La mayor cantidad de agente compatibilizante adicionada, como parámetro variable sometido a estudio en este apartado, es un 6% de PEGM. Las morfologías que presentan las superficies de fractura se observan con detalle en la Figura 57, en la Figura 58 y en la Figura 59. Si en el apartado anterior se concluía que el aumento en la cantidad de PEGM en los materiales BioPE/30% *Thymus* prácticamente no influía en el comportamiento mecánico de los mismos, es debido a que tampoco influye en la estructura interna del material. Las micrografías para el 6% de PEGM son muy parecidas a todas las anteriores. El mismo tipo de estructura bifásica, y la formación de intercara matriz/partícula que facilita la transmisión de tensiones en la estructura interna del material, eliminando el exceso de fragilidad del mismo biocompuesto sin agente de compatibilización.

Las cantidades de agente compatibilizante PEGM analizadas (1,5%, 3%, 4,5% y 6% en peso total) no influyen sustancialmente en la estructura interna de los distintos biocompuestos BioPE/30% *Thymus*. Todos ellos presentan una formación de intercara matriz/carga, indicativa de buena adherencia entre ambas, que ha favorecido la adición del PEGM independientemente de su cantidad.

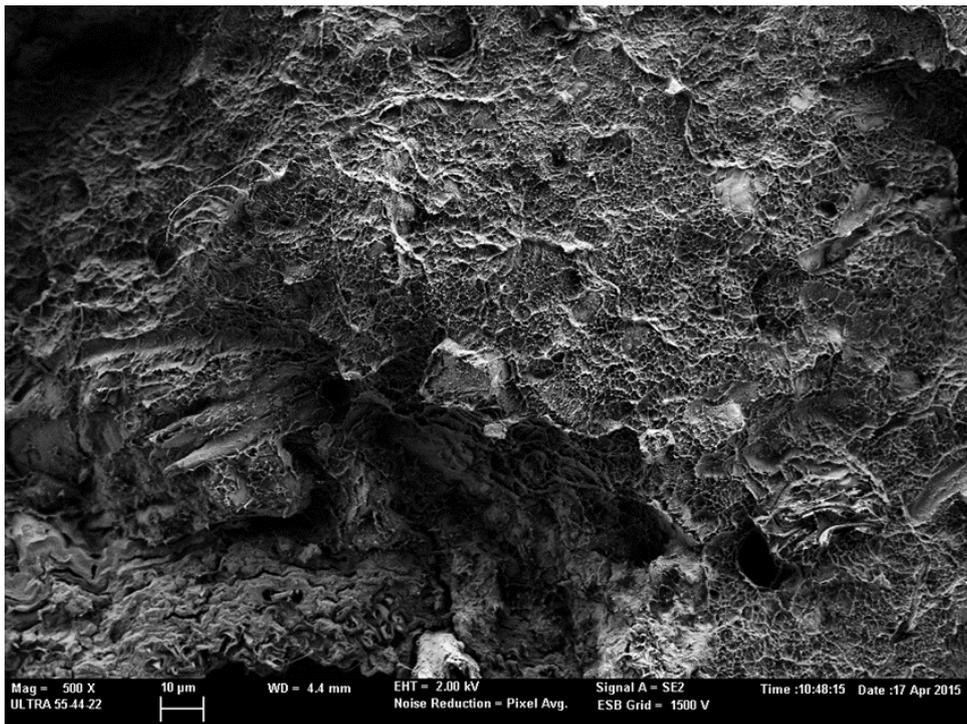


Figura 57.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 6% de PEGM como agente de compatibilización (500X).

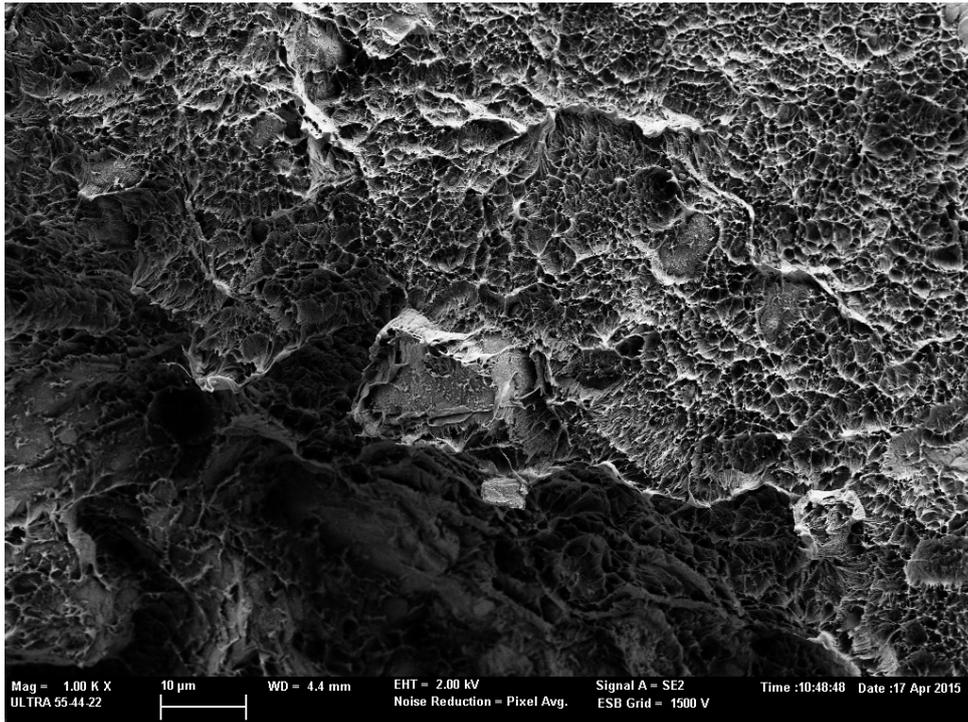


Figura 58.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 6% de PEGM como agente de compatibilización (1000X).

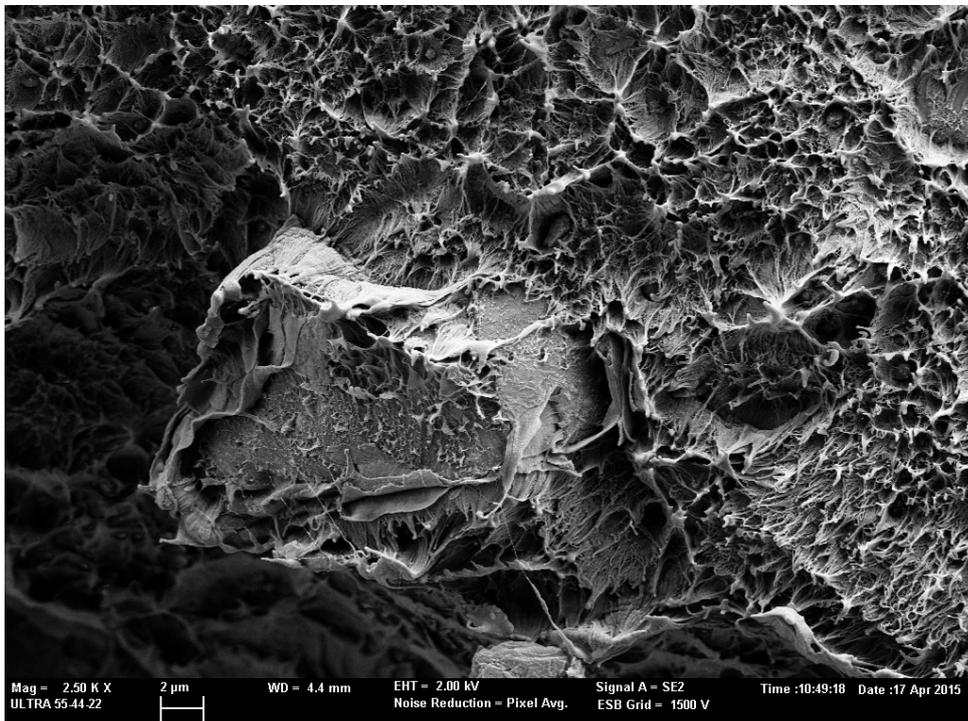


Figura 59.- Detalle de la interfase BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 6% de PEGM como agente de compatibilización (2500X).

1.3.3. Caracterización térmica del WPC de BioPE y residuo de *Thymus Moroderi* con polietileno-co-glicidil metacrilato (PEGM) como agente compatibilizante.

Siguiendo las mismas directrices que en apartado 1.2.3, la caracterización térmica de los distintos materiales permitirá determinar la influencia que ejercen las distintas cantidades del agente compatibilizante PEGM sobre las transiciones térmicas más importantes de los biocompuestos BioPE/30% *Thymus*/PEGM. En primer lugar, la calorimetría diferencial de barrido ha permitido precisar las temperaturas de fusión de la fase cristalina de los distintos materiales, sus entalpías de fusión, las temperaturas de inicio del proceso de degradación térmica de los mismos, así como el cálculo de la cristalinidad que presenta la matriz termoplástica de los biocompuestos con distintas cantidades de PEGM.

En la Figura 60 se representan de forma conjunta los termogramas DSC obtenidos para las muestras de los materiales compuestos de BioPE/30% *Thymus*/PEGM, para cantidades variables del agente de compatibilización (0%, 1,5%, 3%, 4,5% y 6% del peso total). Este análisis térmico se realiza en el intervalo de [-40 °C, 300 °C]. Todos los termogramas se caracterizan por presentar un pico endotérmico característico muy similar, prácticamente en el mismo intervalo de temperaturas, y que corresponde al proceso de fusión de las zonas cristalinas del termoplástico de BioPE utilizado como matriz. A mayores temperaturas se observa el inicio del proceso de degradación térmica de los distintos biocompuestos, con un marcado incremento en la gráfica del termograma por el carácter exotérmico de este tipo de transformación térmica. Aunque se haya elegido un intervalo de calentamiento desde temperaturas de -40 °C, no son lo suficientemente bajas para apreciar la T_g de los distintos materiales analizados. La información detallada de los resultados obtenidos en este análisis se observa en la Tabla 18.

Al analizar la variación de la temperatura de fusión, T_m, correspondiente a la temperatura donde se registra el pico endotérmico, hay un ligero aumento en las muestras que llevan incorporado el agente compatibilizante en su formulación, respecto a la de BioPE/30% *Thymus* sin agente de compatibilización. No obstante, teniendo en cuenta que en los materiales de naturaleza polimérica el proceso de fusión ocurre en un cierto intervalo de temperaturas, la variación en la T_m en función del contenido en agente compatibilizante PEGM no es significativa. Este mismo efecto se observa en las ligeras diferencias registradas en la temperatura de inicio de degradación, T_d. El incremento en las cantidades de PEGM adicionadas al sistema BioPE/*Thymus* sometido a estudio, no influyen de forma determinante en las temperaturas de inicio de degradación de estos materiales.

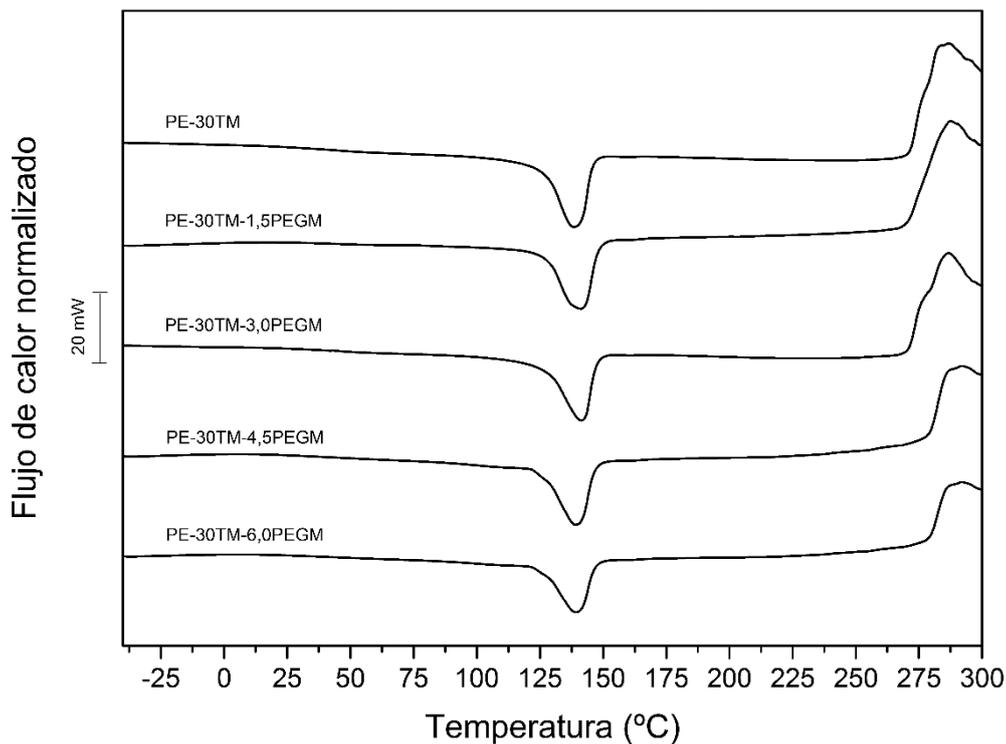


Figura 60.- Termogramas DSC de los materiales compuestos BioPE/30% *Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables de agente de compatibilización: 0%, 1,5%, 3%, 4,5% y 6% del peso total.

En la Tabla 18 también se muestran los valores de la entalpía necesaria para llevar a cabo el proceso de fusión del biocompuesto (ΔH_m), y presenta valores menores cuando se añade PEGM como compatibilizante si se compara con la muestra sin PEGM. A medida que aumenta el contenido del agente de compatibilización, la entalpía disminuye ligeramente. Esto es debido a que se requiere menor energía para fundir las zonas cristalinas del BioPE, debido a que hay una menor proporción de cristalitas, a consecuencia de que la interacción entre las moléculas de PEGM y la matriz polimérica dificulta el proceso de formación de cristalitas ([138] Sarasini y col., 2013).

El valor de ΔH_m permite realizar el cálculo del porcentaje de cristalinidad (% Xc) de la matriz polimérica de BioPE, según la expresión de la ecuación (3). Los valores calculados de % Xc presentan un ligero descenso cuando se añade PEGM como agente compatibilizante, debido a que, como se ha comentado, la interacción entre las moléculas de PEGM y la matriz hace que disminuya la movilidad de las cadenas poliméricas, dificultándose el proceso de cristalinización ([138] Sarasini y col., 2013).

Tabla 18.- Caracterización térmica, DSC, del sistema BioPE/30% *Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables de agente de compatibilización: 0%, 1,5%, 3%, 4,5% y 6% del peso total.

	Entalpía Normalizada (ΔH_m) ($J \cdot g^{-1}$)	% Cristalinidad (% X_c)	Temperatura de Fusión (T_m) ($^{\circ}C$)	Temperatura de Degradación (T_d) ($^{\circ}C$)
PE-30TM	142,48	69,47	137,3	270,8
PE-30TM-1,5PEGM	126,64	63,10	140,5	270,5
PE-30TM-3,0PEGM	135,69	69,12	140,4	270,6
PE-30TM-4,5PEGM	127,43	66,40	137,3	267,8
PE-30TM-6,0PEGM	120,63	64,33	139,9	264,9

En segundo lugar, se lleva a cabo un análisis más detallado del proceso de degradación térmica mediante la técnica de termogravimetría, cuyos termogramas se observan de forma comparativa en la Figura 61. Gráficamente se observa que todos los materiales analizados del sistema BioPE/30% *Thymus Moroderi*, sin y con distintas cantidades de PEGM como agente de compatibilización, se caracterizan por presentar un primer tramo horizontal, sin pérdida de masa, hasta temperaturas alrededor de 240 $^{\circ}C$. A partir de esta temperatura el termograma inicia un descenso, correspondiente a un primer escalón, con poca pendiente y que se estabiliza alrededor de 420 $^{\circ}C$. En este primer tramo se evidencia en los termogramas como hay un cierto retraso en cuanto a temperaturas para todas las muestras con agente de compatibilización. O lo que es lo mismo, esta primera etapa en el proceso de degradación térmico de los biocompuestos es más rápida, por la mayor pendiente, y más pronto, por el desplazamiento hacia la izquierda a menores temperaturas, para el biocompuesto BioPE/*Thymus* sin agente de compatibilización. Concretamente el valor de la pendiente, para dicho biocompuesto sin compatibilizante, en el punto de inflexión, es $75,5 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$, indicativo de una alta velocidad de degradación. La adición de PEGM retrasa y ralentiza esta primera etapa del proceso de degradación, aportando al material compuesto BioPE/*Thymus* una ligera mejoría en cuanto a estabilidad térmica. Con la adición de PEGM, cualquiera que sea la cantidad, el valor de la pendiente en el punto de inflexión se sitúa entorno a entre $60 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ y $45 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$, lo que pone de manifiesto una menor velocidad de degradación, en comparación con el material sin compatibilizante.

Gráficamente se observa una segunda etapa durante la degradación térmica de los materiales analizados. Se produce un segundo escalón más pronunciado en cuanto a pendiente, lo que sugiere una degradación más rápida, y con mayor salto, indicativo de mayor pérdida de masa durante la degradación, a partir de temperaturas cercanas a 420 $^{\circ}C$ - 435 $^{\circ}C$. En esta segunda etapa, los termogramas se superponen, lo que indica una misma pendiente o velocidad de degradación y a las mismas temperaturas. La

cantidad de agente compatibilizante no presenta ninguna influencia en este segundo periodo de la degradación térmica. Además se observa el mismo efecto en el tramo final del termograma, donde vuelve a adquirir forma asintótica a partir de 520 °C, para cualquiera que sea el contenido de PEGM añadido al material compuesto.

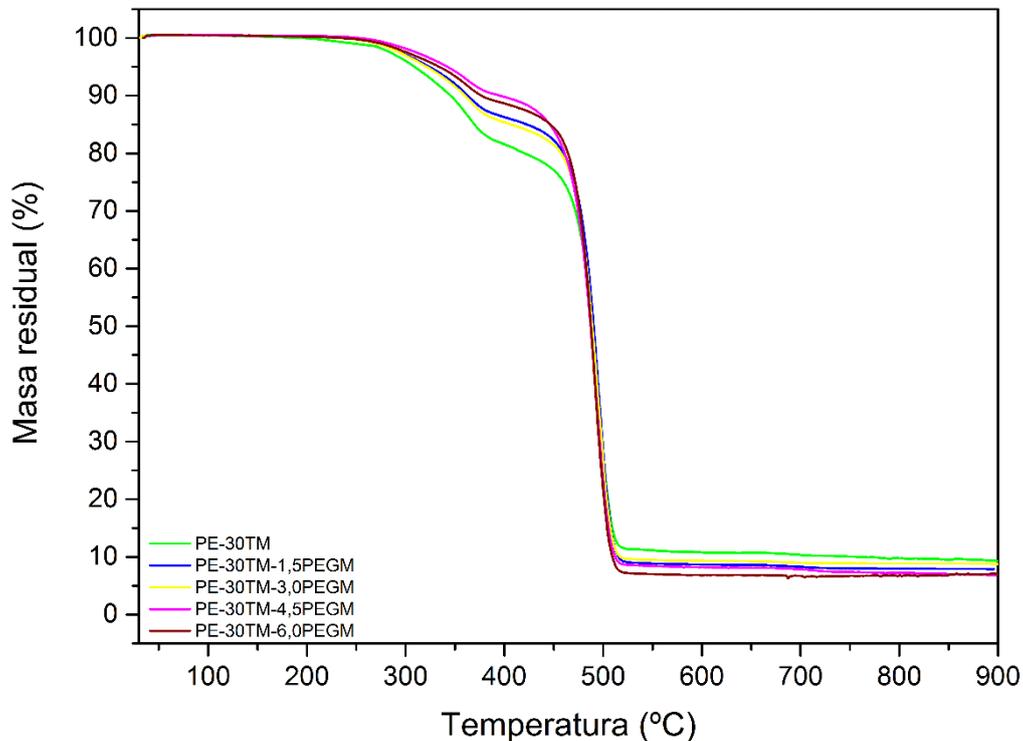


Figura 61.- Termogramas TGA de los materiales compuestos BioPE/30% *Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables de agente de compatibilización: 0%, 1,5%, 3%, 4,5% y 6% del peso total.

De la misma forma que en el apartado anterior, y con la finalidad de analizar con más detalle los posibles efectos de las distintas cantidades de agente de compatibilización PEGM añadidas, en la Tabla 19 se representan las temperaturas de degradación cuando los distintos materiales ensayados han perdido un 2% de su peso, teniendo de esta forma un dato comparativo exacto. En la misma tabla se indican las temperaturas de inicio de degradación de las dos etapas identificadas, así como la evaluación de la pérdida de peso de las muestras en cada una de ellas.

La adición del agente compatibilizante retrasa el proceso de degradación. Todos los biocompuestos con agente de compatibilización, cualquiera que sea la cantidad adicionada, son más estables, ya que llegan a 2% de pérdida de peso a temperaturas más altas que material compuesto sin compatibilizante. Este efecto es muy adecuado ya que se amplía el rango de procesado, especialmente con una carga que se degrada a temperaturas de procesamiento de polímeros.

Tabla 19.- Caracterización de la degradación térmica, TGA, del sistema BioPE/30% *Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables de agente de compatibilización: 0%, 1,5%, 3%, 4,5% y 6% del peso total.

	Tª Inicio 1 ^{er} Escalón (°C)	Pérdida de Peso 1 ^{er} Escalón (%)	Tª Inicio 2 ^o Escalón (°C)	Pérdida de Peso 2 ^o Escalón (%)	Tª al 2% de Pérdida de Peso (°C)
PE-30TM	195,0	18,99	399,3	71,11	278,0
PE-30TM-1,5PEGM	236,7	14,94	422,3	78,75	288,7
PE-30TM-3,0PEGM	231,3	15,50	415,7	75,38	287,3
PE-30TM-4,5PEGM	252,7	13,24	437,0	79,77	302,7
PE-30TM-6,0PEGM	234,7	13,10	428,7	79,89	293,3

Al comparar las distintas cantidades de PEGM como agente de compatibilización, las adiciones de 4,5% y 6% son las que presentan una ligera mejoría en cuanto a temperatura de degradación, al situarse en torno a 300 °C, frente a 278 °C del compuesto sin agente compatibilizante.

1.3.4. Caracterización termo-mecánica del WPC de BioPE y residuo de *Thymus Moroderi* con polietileno-co-glicidil metacrilato (PEGM) como agente compatibilizante.

La caracterización termo-mecánica-dinámica de los materiales compuestos de BioPE/30% *Thymus*, con cantidades variables de PEGM como agente de compatibilización, permite determinar si hay algún cambio de comportamiento en los materiales analizados en función de la cantidad de compatibilizante adicionada, al someterlos a un proceso de calentamiento y a tensiones externas de tipo dinámico. Los resultados obtenidos, de forma comparativa, se representan en la Figura 62, donde se exponen gráficamente las variaciones del módulo de almacenamiento, G' , y del factor dinámico de pérdida, tangente de δ , para los materiales de BioPE/30% *Thymus* sin y con PEGM como agente de compatibilización en cantidades de 1,5%, 3%, 4,5% y 6% en peso total.

Al analizar la variación del módulo de almacenamiento respecto a la temperatura de calentamiento, se observa un mismo comportamiento en todos los materiales ensayados. Esto es, a medida que aumenta la temperatura, la G' de todos los compuestos BioPE/30% *Thymus* disminuye de forma progresiva, con una pendiente similar en todos los materiales, cualquiera que sea la cantidad de PEGM adicionada. Gráficamente se distingue como los valores de G' con la temperatura, correspondiente a la muestra de BioPE/30% *Thymus* sin agente compatibilizante, son superiores en todo el rango de temperaturas analizado. Esta característica es indicativa de la mayor elasticidad, con algo más de rigidez, para este material. Las muestras con cantidades variables de PEGM como compatibilizante son

ligeramente menos elásticas, como indican los menores valores de G' en el mismo rango de temperaturas.

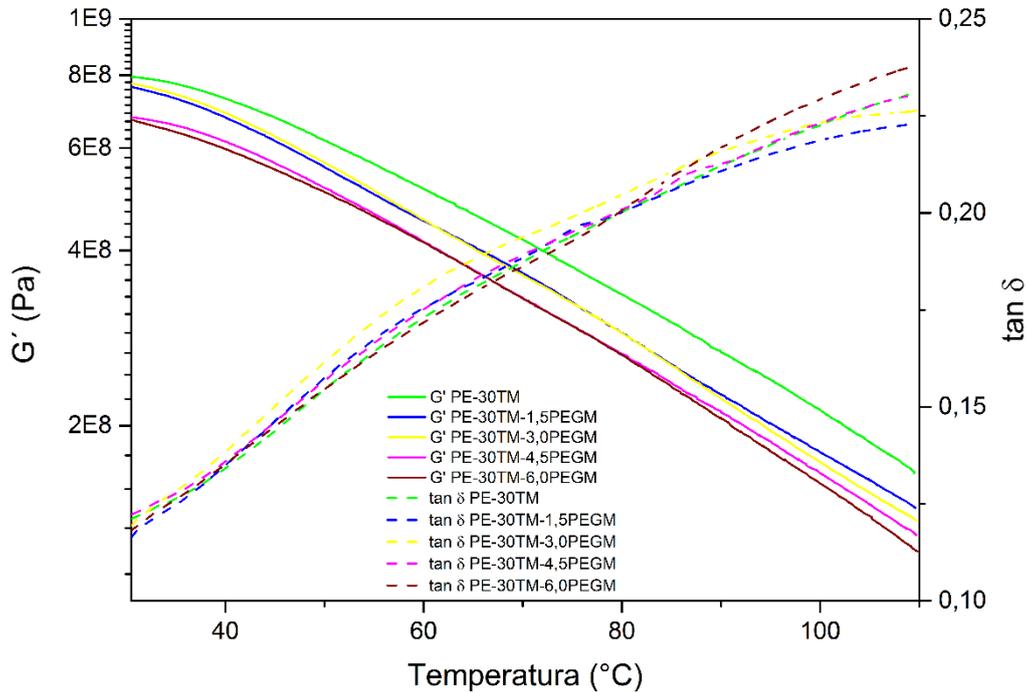


Figura 62.- Variación del módulo de almacenamiento, G' , y del factor dinámico de pérdida, $\tan \delta$, para los materiales BioPE/30% *Thymus Moroderi* sin y con 1,5%, 3%, 4,5% y 6% de PEGM, respecto a la temperatura.

Para analizar con más detalle este efecto, en la Tabla 20 se representan los valores exactos de G' , para cuatro temperaturas distintas tomadas como referencia. Cuantificando los valores de G' y comparándolos para las distintas cantidades de agente de compatibilización, PEGM, adicionadas, el material compuesto con mayor carácter elástico es el BioPE/30% *Thymus* sin agente compatibilizante para cualquiera de las temperaturas. Los datos numéricos de la tabla ponen de manifiesto que las distintas cantidades de PEGM añadidas al biocompuesto no presentan una influencia notoria respecto al módulo de almacenamiento G' , de los materiales, a las temperaturas estudiadas. Este efecto vuelve a corroborar los resultados analizados con anterioridad para el comportamiento mecánico del sistema BioPE/*Thymus*/PEGM.

Tabla 20.- Valores de G' a 30°, 60°, 90° y 110 °C, para los materiales BioPE/30% *Thymus Moroderi* sin y con 1,5%, 3%, 4,5% y 6% de PEGM.

G' (MPa)	30 °C	60 °C	90 °C	110 °C
PE-30TM	7,96*10 ²	5,10*10 ²	2,69*10 ²	1,66*10 ²
PE-30TM-1,5PEGM	7,70*10 ²	4,48*10 ²	2,24*10 ²	1,44*10 ²
PE-30TM-3,0PEGM	7,79*10 ²	4,52*10 ²	2,23*10 ²	1,37*10 ²
PE-30TM-4,5PEGM	6,94*10 ²	4,13*10 ²	2,11*10 ²	1,29*10 ²
PE-30TM-6,0PEGM	6,75*10 ²	4,14*10 ²	2,05*10 ²	1,21*10 ²

En la Figura 62 asimismo se observa la dependencia de $\tan \delta$ respecto a la temperatura para los diferentes materiales biocompuestos analizados. De forma comparativa también se aprecia la misma tendencia en todos los casos, $\tan \delta$ crece de forma progresiva al aumentar la temperatura, indicativo de un cierto cambio de comportamiento del material compuesto. En el rango de temperaturas analizado y para todos los materiales, prevalece un comportamiento mecánico de tipo elástico en los materiales compuestos, ya que los valores de $\tan \delta$ son inferiores a 1.

En la Tabla 21 se representan los valores exactos de $\tan \delta$, para las mismas temperaturas anteriormente tomadas como referencia. Cuantificando los valores de $\tan \delta$ y comparándolos para las distintas cantidades de PEGM como agente de compatibilización, para cualquiera de las temperaturas analizadas, los resultados ponen de manifiesto que el porcentaje de PEGM no presenta influencia sobre el comportamiento termomecánico de los biocompuestos BioPE/*Thymus*/PEGM.

Tabla 21.- Valores de $\tan \delta$ a 30°, 60°, 90° y 110 °C, para los materiales BioPE/30% *Thymus Moroderi* sin y con 1,5%, 3%, 4,5% y 6% de PEGM en peso total.

$\tan \delta$	30 °C	60 °C	90 °C	110 °C
PE-30TM	0,1166	0,1732	0,2120	0,2309
PE-30TM-1,5PEGM	0,1099	0,1756	0,2110	0,2236
PE-30TM-3,0PEGM	0,1171	0,1809	0,2158	0,2265
PE-30TM-4,5PEGM	0,1197	0,1752	0,2128	0,2307
PE-30TM-6,0PEGM	0,1136	0,1716	0,2170	0,2379

1.3.5. Conclusiones parciales.

Los resultados de esta segunda etapa confirman que el agente de compatibilización poli(etileno-*co*-glicidil metacrilato) – PEGM mejora tanto las propiedades mecánicas, como las térmicas. Cabe comentar que este compatibilizante ha sido empleado con éxito en la formulación de otros WPCs ([75] *Dikobe y Luyt, 2007*; [76] *Devi y Maji, 2007*).

La caracterización mecánica de los biocompuestos analizados en esta segunda fase confirma que la adición de PEGM mejora la transferencia de esfuerzos entre la matriz y las partículas de carga lignocelulósica, independientemente de la cantidad de PEGM adicionada. De hecho, con la finalidad de obtener esta mejoría, no es necesario añadir grandes cantidades de dicho compatibilizante, ya que con bajos porcentajes se obtiene buenas características mecánicas. Cabe comentar que, si bien todos los resultados de la caracterización mecánica de esta segunda etapa son similares, el biocompuesto con un 10% de agente de compatibilización es el que presenta una mayor Resistencia Máxima a la rotura por Tracción, así como un mayor Módulo de Flexión, lo que implica un comportamiento resistente ligeramente mejor respecto del resto de biocompuestos con otros porcentajes de agente de compatibilización PEGM.

En cuanto a la caracterización térmica, los resultados nuevamente son bastante similares independientemente de la cantidad de PEGM adicionada, pero desde un punto de vista económico, es interesante obtener bajos valores de entalpía con el fin de aplicar menos energía para fundir el material.

Por otro lado, se debe optimizar la cantidad adicionada de compatibilizante, ya que en general los agentes de compatibilización, y en particular el PEGM, son productos caros.

Así pues, con el fin de obtener una solución equilibrada entre las características mecánicas/térmicas/económicas, y en función de los resultados obtenidos en las caracterizaciones, se concluye que un 10% de agente de compatibilización con respecto a la carga es la cantidad óptima.

1.4. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE CARGA LIGNOCELULÓSICA EN EL SISTEMA BioPE/RESIDUO DE *THYMUS MORODERI*/PEGM.

Tras la determinación, mediante resultados experimentales, del tipo de agente de compatibilización más adecuado y de la cantidad óptima del mismo, para la obtención de un WPC de bajo impacto medioambiental, basado en las mezclas de biopolietileno y partículas lignocelulósicas procedentes de *Thymus Moroderi* como residuo agroalimentario, se pretende analizar la influencia de la cantidad de partículas lignocelulósicas sobre el comportamiento de este tipo de materiales biocompuestos. La adición de cargas de partículas celulósicas a la matriz polimérica presenta una marcada influencia sobre las propiedades del material biocompuesto obtenido, tal y como se ha visto con anterioridad. Este cambio de comportamiento se verá influenciado por la cantidad de cargas naturales adicionadas, por lo que resulta necesario optimizar estas cantidades para obtener un material biocompuesto con las mejores prestaciones.

En este apartado se analizan los resultados obtenidos con la incorporación de distintas cantidades de partículas de residuo agroalimentario de *Thymus Moroderi*, al sistema BioPE/*Thymus Moroderi*/10% respecto a la carga de poli(etileno-co-glicidil metacrilato) – PEGM, con la finalidad de determinar la más adecuada.

1.4.1. Caracterización de la respuesta mecánica del WPC BioPE/Residuo de *Thymus Moroderi*/PEGM con distintos contenidos de carga.

Siguiendo las mismas directrices que en los apartados previos (1.2.1 y 1.3.1), la cuantificación de la respuesta mecánica de los biocompuestos sometidos a estudio permitirá determinar los materiales óptimos para determinadas aplicaciones en servicio. Por ello, en primer lugar, se analizan los resultados obtenidos tras someter a esfuerzos de Tracción y Flexión a los distintos biocompuestos procesados con BioPE como matriz y cantidades variables de carga lignocelulósica de residuo de *Thymus Moroderi*. Concretamente se ha adicionado un 10%, 20%, 30%, 40% y 50% de carga en peso total, a las que se les ha añadido un 10%, respecto al peso de la carga, del agente de compatibilización óptimo para este tipo de compuestos: el PEGM poli(etileno-co-glicidil metacrilato). En la Tabla 22 se observan los principales parámetros de Tracción y Flexión obtenidos para estos materiales.

Tabla 22.- Parámetros de tracción y flexión para los biocompuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/10% PEGM con distintas cantidades en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

	Módulo de Elasticidad (MPa)	Tensión Máxima (MPa)	Alargamiento a la Rotura (%)	Módulo de Flexión (MPa)	Resistencia Máxima a Flexión (MPa)
PE-10TM-1,0PEGM	473 ± 14,9	21,1 ± 0,6	8,47 ± 0,6	790,0 ± 81,1	23,5 ± 1,7
PE-20TM-2,0PEGM	491 ± 40,3	22,1 ± 0,9	5,39 ± 0,5	938,9 ± 70,7	27,8 ± 1,2
PE-30TM-3,0PEGM	554 ± 42,1	23,6 ± 0,7	3,63 ± 0,4	1369 ± 99,7	33,2 ± 2,6
PE-40TM-4,0PEGM	708 ± 16,3	24,3 ± 0,7	2,89 ± 0,2	1536 ± 120	34,5 ± 3,4
PE-50TM-5,0PEGM	760 ± 30,8	26,0 ± 0,3	2,45 ± 0,3	1848 ± 130	37,1 ± 3,2

Los resultados correspondientes al ensayo de Tracción evidencian el aumento del comportamiento resistente que va adquiriendo el material compuesto a medida que se incrementa la cantidad de partículas celulósicas, en detrimento de sus características dúctiles. En concreto, la cuantificación del Módulo Elástico presenta un aumento progresivo desde 473 MPa hasta 760 MPa según se incrementa la cantidad de partículas de *Thymus* adicionadas. Para bajos contenidos en partículas lignocelulósicas, 10% en peso, el valor del Módulo Elástico es 473 MPa, que aumenta ligeramente, hasta 491 MPa, para el 20% de *Thymus*. Para mayores cantidades de carga en el biocompuesto, 30% y 40%, los aumentos de Módulo suponen incrementos de alrededor del 17% y 50% respectivamente respecto al biocompuesto con solo un 10% de carga, indicativo del fenómeno de rigidización que sufre el material. Los máximos valores de Módulo Elástico se presentan para contenidos del 50% de partículas vegetales, con aumentos del 61% respecto al valor inicial. Este marcado crecimiento del Módulo Elástico se debe a que una mayor cantidad de partículas celulósicas supondrá una mayor cantidad de fase dispersa en el material compuesto. Esta fase interrumpe la continuidad de la matriz polimérica del BioPE, dificultando la transferencia de tensiones internas y la movilidad de las cadenas poliméricas, por lo que el material es más rígido y elástico.

Respecto a la variación de la Tensión Máxima a Tracción, o carga de rotura, y al tratarse de una cuantificación mecánica resistente como el Módulo Elástico, el comportamiento es el mismo que se ha visto. A medida que aumenta el contenido en partículas celulósicas de *Thymus* presentes en el material compuesto, la carga de rotura también aumenta. Concretamente, para un 10% en peso de carga presenta una tensión de rotura de 21,1 MPa, que va aumentando de forma progresiva a 22,1 MPa y 23,6 MPa para contenidos del 20% y 30% de partículas, respectivamente. Los mayores aumentos se consiguen para altas cantidades de partículas, 40% y 50%, con valores de la tensión de rotura de 24,3 MPa y 26 MPa respectivamente, lo que suponen incrementos en este parámetro de alrededor del 15% y del 23% respecto al valor inicial. Esta cuantificación evidencia un aumento en las

propiedades mecánicas resistentes del material compuesto, al incrementar el contenido de partículas celulósicas en la composición del mismo. Éstas actúan como fase dispersa en la estructura interna del material biocompuesto, dificultando la transferencia de tensiones cuando es sometido a esfuerzos externos, lo que se traduce en un importante efecto de refuerzo del mismo, aumentando su resistencia a la rotura, en este caso a Tracción.

Esta mejora resistente del material BioPE/*Thymus*/PEGM con el aumento de la cantidad adicionada de *Thymus* supone, por el contrario, una pérdida importante en su comportamiento dúctil. Al cuantificar este comportamiento con el parámetro Alargamiento a la Rotura (%A), se observa que con un 10% de carga celulósica su valor es del 8,5%. Aunque se trate de un WPC, el agente compatibilizante PEGM actúa de forma correcta facilitando una buena adhesión entre la matriz de BioPE y la partícula lignocelulósica de *Thymus Moroderi*, como se ha visto con detalle en apartados anteriores. Este hecho disminuye significativamente la enfragilización que presentan los WPCs sin agentes de compatibilización, lo que se traduce en valores de Alargamiento a la Rotura superiores al 8%. Al añadirle más cantidad de fase dispersa de partículas celulósicas al material compuesto, el %A disminuye. Para cantidades de *Thymus* del 20% y 30%, el Alargamiento a la Rotura por Tracción disminuye hasta 5,4% y 3,6% respectivamente. Hay mayor discontinuidad en la matriz de la estructura del material compuesto de BioPE, que precisamente es la de mayor comportamiento dúctil, por lo que la capacidad de deformación plástica del material compuesto es menor. El valor del Alargamiento a la Rotura disminuye hasta 2,9% y 2,4% para las muestras analizadas con cantidades de partículas vegetales del 40% y 50% en peso, respectivamente. La cantidad de partículas de *Thymus* es tan elevada, que la dispersión de las mismas en la matriz de BioPE dificulta la movilidad y deslizamiento de las cadenas poliméricas, como fenómeno principal responsable de la deformación plástica del mismo. El material presenta menor capacidad de deformación plástica, es más rígido, más resistente y más frágil.

Los resultados obtenidos para los mismos materiales tras someterlos a esfuerzos de Flexión, siguen exactamente la misma tendencia que los analizados para esfuerzos de Tracción. Hay un marcado aumento en los parámetros cuantificadores de la respuesta mecánica resistente del material a Flexión, a medida que se incrementa el contenido en partículas celulósicas de *Thymus* en el material biocompuesto.

La variación que se puede observar en los valores del Módulo de Flexión muestran un valor de 790 MPa para un 10% en peso de carga. Con un 20% y un 30% en peso de partículas celulósicas se aprecian importantes aumentos, hasta 939 MPa y 1369 MPa respectivamente. Con mayor cantidad de *Thymus*, 40% en peso, el valor del Módulo a Flexión prácticamente se duplica respecto al valor inicial llegando a 1536 MPa. El incremento del Módulo de Flexión llega a ser de un 134% respecto a dicho valor inicial (BioPE/10% *Thymus*/10% PEGM) para la muestra con un 50% de carga celulósica. Hay una evidente rigidización del material al someterlo a Flexión, de la misma forma que ocurre en el caso anterior de esfuerzos a Tracción.

Este mismo efecto se puede considerar en el estudio de la variación de la Resistencia Máxima a Flexión con el incremento de la cantidad de partículas de *Thymus Moroderi* adicionadas al sistema BioPE/*Thymus*/PEGM. Los valores de este parámetro varían desde 23,5 MPa para bajos contenidos en partículas vegetales (10%), hasta 37,1 MPa para un 50% en peso de *Thymus*. Esto supone incrementos progresivos de la Fuerza Máxima a Flexión, respecto al valor inicial, cercanos al 18% para contenidos en carga del 20%; del 41% con un 30% de partículas de *Thymus*; y del 46,8% y de hasta un 58% para adiciones de carga natural del 40% y del 50% respectivamente. Estos resultados vuelven a evidenciar que las partículas del residuo agroalimentario actúan como fase dispersa en la estructura interna del material biocompuesto, dificultando la transferencia de tensiones internas cuando es sometido a esfuerzos externos, lo que se traduce en un importante efecto de refuerzo del mismo.

Por otro lado, la influencia de la distinta cantidad de cargas lignocelulósicas de *Thymus* adicionadas, sobre la resistencia a impacto de los biocompuestos, se puede observar gráficamente en la Figura 63. Según se incrementa la cantidad de partículas vegetales adicionadas, la energía absorbida por los materiales compuestos es mayor. De este modo, el valor de la energía absorbida por el biocompuesto BioPE/10% *Thymus*/10% PEGM es de 1,6 kJ·m⁻², pasando a 2,6 kJ·m⁻² en el caso del BioPE/30% *Thymus*/10% PEGM y casi llegando a duplicarse respecto al valor inicial cuando la cantidad de carga adicionada se sitúa en un 50% (2,7 kJ·m⁻²). Como se ha comentado anteriormente, una mayor cantidad de partículas celulósicas supone una mayor cantidad de fase dispersa en el material compuesto, la cual interrumpe la continuidad de la matriz de BioPE, dificultando la transferencia de tensiones internas y la movilidad de las cadenas poliméricas, por lo que el material es más rígido y elástico.

Por último, la variación de la dureza Shore de los materiales biocompuestos en función del contenido en cargas lignocelulósicas de *Thymus Moroderi* se representa en la Figura 64. Gráficamente se observa un aumento de los valores de dureza del material progresiva con el incremento de la cantidad de partículas vegetales adicionadas al material compuesto. El biocompuesto BioPE/10% *Thymus*/10% PEGM muestra un valor de dureza de 54,6 HS_D, que presenta un aumento hasta 56,6 HS_D y 58,4 HS_D al incrementar la cantidad de partículas celulósicas añadidas a un 20% y un 30% respectivamente. Con mayores adiciones de carga, 40% y 50%, las durezas alcanzan valores de 59,3 HS_D y 62 HS_D.

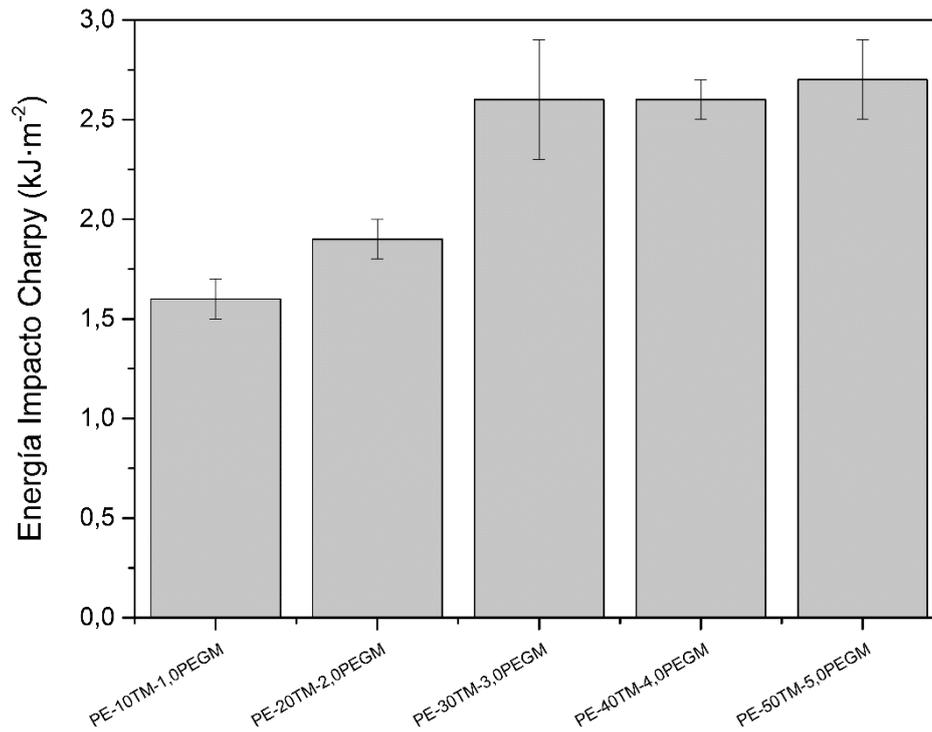


Figura 63.- Variación de la energía absorbida en el ensayo de impacto Charpy ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$) para los biocompuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/10% PEGM con distintas cantidades en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

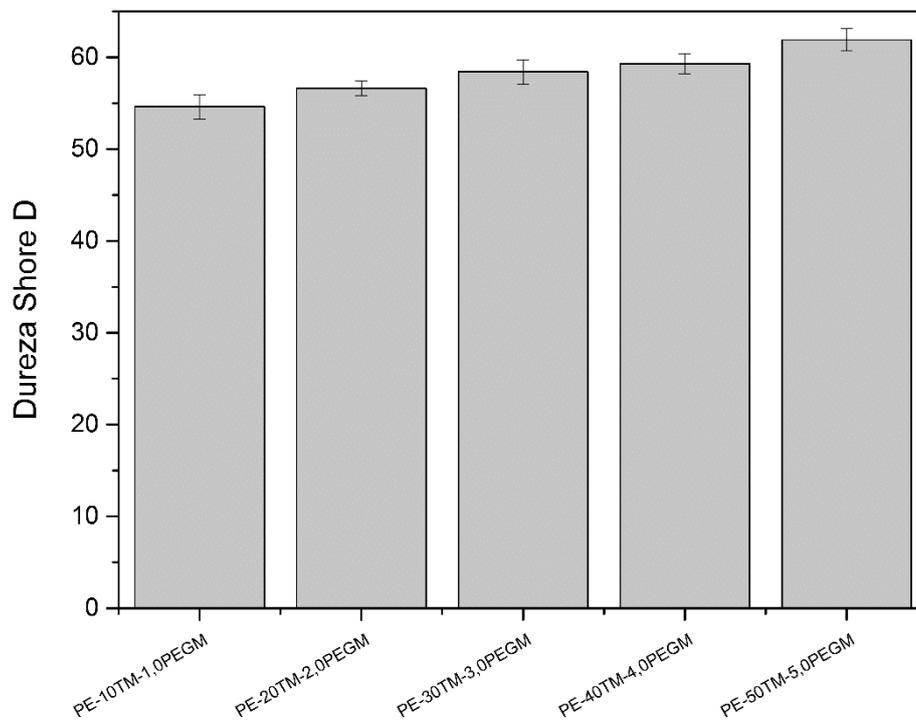


Figura 64.- Variación de la dureza Shore, HS_D , para los biocompuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/10% PEGM con distintas cantidades en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

1.4.2. Caracterización morfológica de la fractura del WPC de BioPE/Residuo de *Thymus Moroderi*/PEGM con distintos contenidos de carga.

El estudio de la estructura interna de los materiales compuestos de BioPE/*Thymus*/PEGM sometidos a estudio en este apartado, permite justificar el comportamiento mecánico de los mismos y que se ha analizado en el apartado anterior. Las micrografías FESEM correspondientes a las superficies de fractura por impacto de las muestras de BioPE/*Thymus*/10% PEGM con distintas cantidades de partículas celulósicas (10%, 20%, 30%, 40% y 50% en peso) se observan en las figuras siguientes. Todas ellas se caracterizan por presentar una estructura bifásica compuesta por una fase matriz mayoritaria, correspondiente al BioPE, y una fase dispersa relativa a las partículas lignocelulósicas del residuo de origen vegetal, *Thymus Moroderi*. Además, en todas ellas es destacable el fenómeno interfase matriz/partícula de carga, por la adición de PEGM como agente de compatibilización. Existe muy buena adherencia entre el BioPE y las partículas celulósicas de *Thymus*, siendo que en las micrografías no se observa "hueco" alrededor de las mismas, por lo que estos materiales no presentan un exceso de fragilidad como ocurre en los WPCs a los que no se les adiciona agente compatibilizante, o este no es el adecuado. Este fenómeno de interfase ocurre en todas las formulaciones de materiales analizados en este apartado, con independencia de la cantidad de carga lignocelulósica añadida, lo que pone de manifiesto la correcta selección de la cantidad óptima de PEGM realizada en el apartado anterior (1.3).

La Figura 65 muestra la micrografía FESEM correspondiente al material BioPE/10% *Thymus Moroderi*/10% PEGM. Se observa la dispersión de partículas celulósicas de diferentes tamaños, en una matriz polimérica con un aspecto superficial bastante homogéneo y con cierta rugosidad. Esta rugosidad describe formas redondeadas, sin presencia de frentes de grieta, correspondiente a una rotura de tipo dúctil de la matriz de BioPE. En la cuantificación del alargamiento a la rotura por esfuerzos de Tracción, es el material que mayor deformación plástica presenta.

De la misma forma, la Figura 66 corresponde a la micrografía FESEM de la muestra BioPE/20% *Thymus Moroderi*/10% PEGM. Estructuralmente es igual que la muestra anterior, pero con más cantidad de fase dispersa al haber aumentado a un 20% en peso la cantidad de partículas de *Thymus* adicionadas al material compuesto.

Para los biocompuestos con cantidades mayores de cargas naturales del residuo agroalimentario, se vuelven a repetir las mismas características anteriormente mencionadas. En la Figura 67, en la Figura 68 y en la Figura 69 se observan las morfologías de fractura correspondientes a las muestras BioPE/30% *Thymus Moroderi*/10% PEGM, BioPE/40% *Thymus Moroderi*/10% PEGM y BioPE/50% *Thymus Moroderi*/10% PEGM, respectivamente. La mayor cantidad de fase dispersa en la matriz de BioPE, hace que ésta presente menos continuidad, por lo que los mecanismos responsables de la

deformación plástica de la matriz polimérica, como el deslizamiento de cadenas poliméricas, se verá más restringido, limitando la deformación del material antes de la rotura.

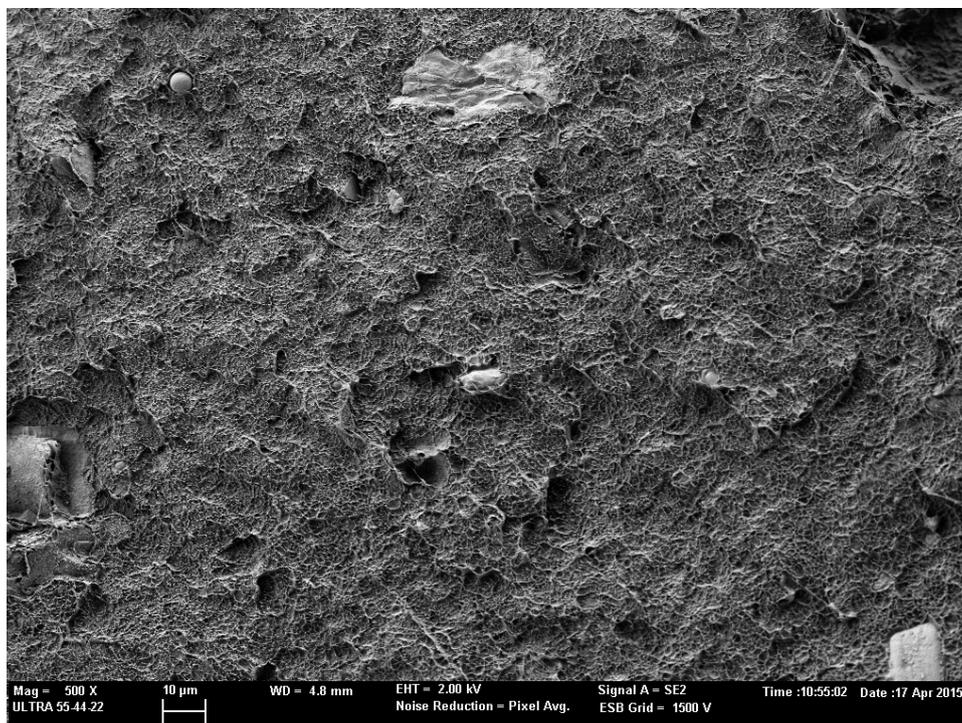


Figura 65.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/10% *Thymus Moroderi*/10% PEGM como agente de compatibilización (500X).

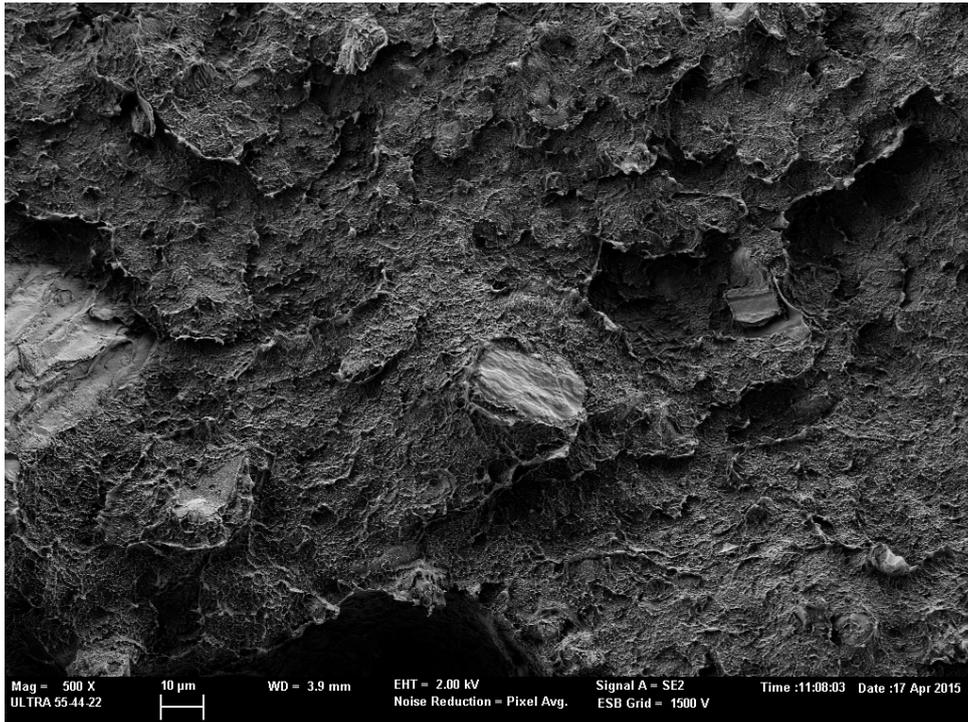


Figura 66.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/20% *Thymus Moroderi*/10% PEGM como agente de compatibilización (500X).

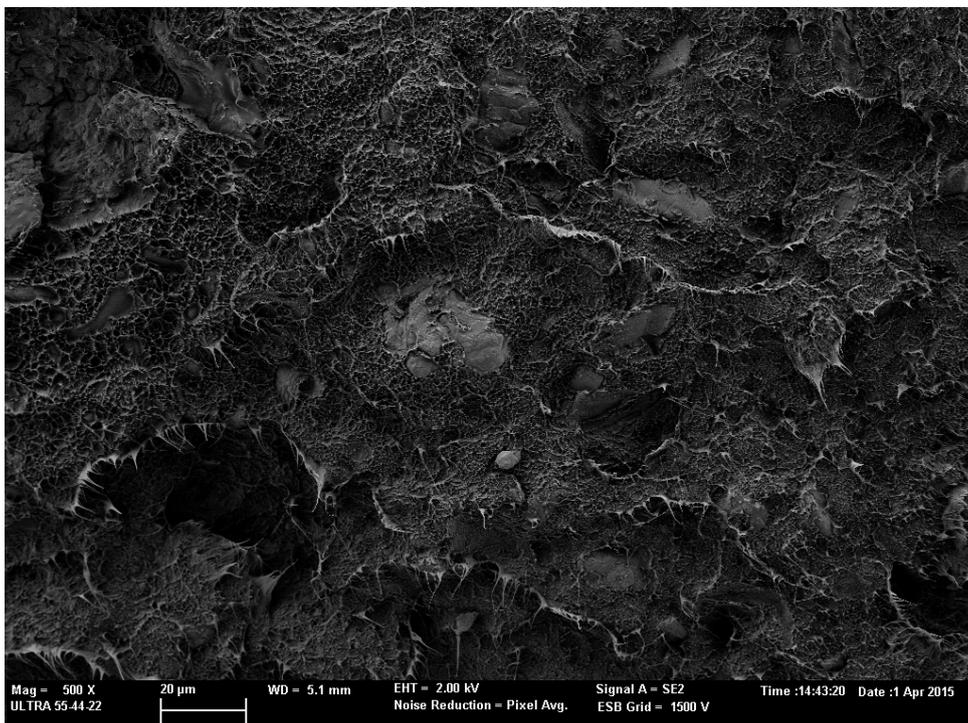


Figura 67.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*/10% PEGM como agente de compatibilización (500X).

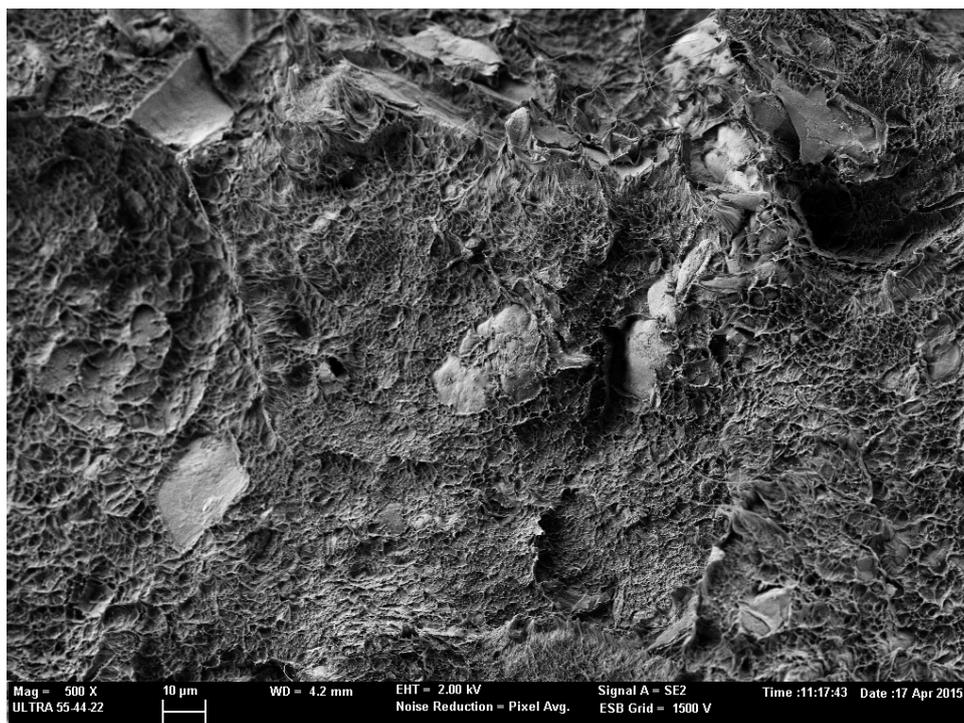


Figura 68.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/40% *Thymus Moroderi*/10% PEGM como agente de compatibilización (500X).

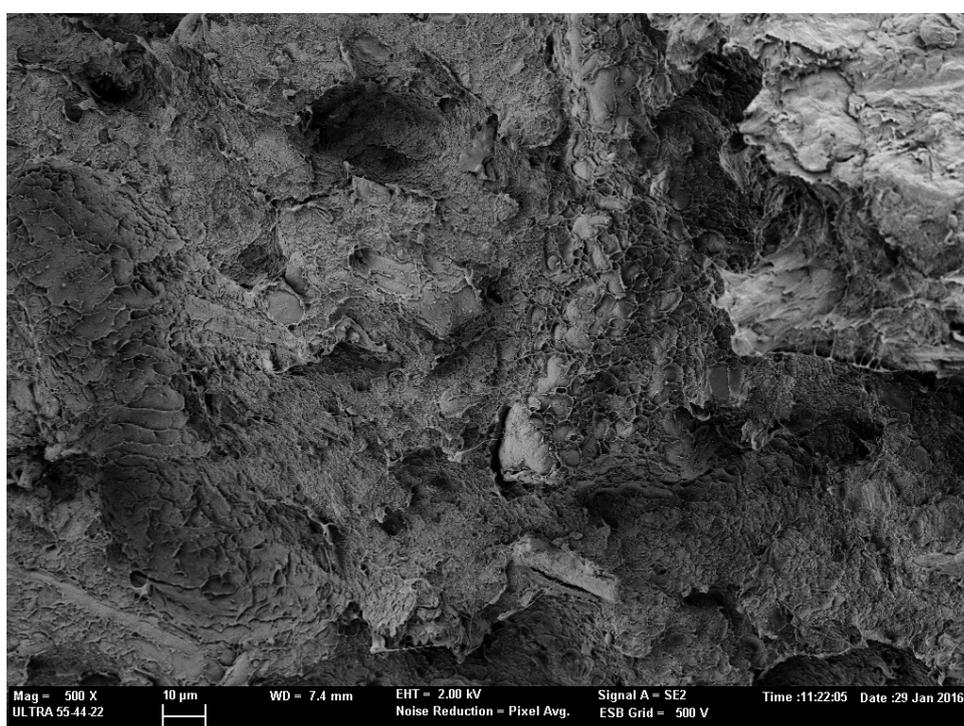


Figura 69.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/50% *Thymus Moroderi*/10% PEGM como agente de compatibilización (500X).

1.4.3. Caracterización térmica del WPC de BioPE/Residuo de *Thymus Moroderi*/PEGM con distintos contenidos de carga.

En este apartado se determina la caracterización térmica de los distintos materiales, para analizar la influencia que ejercen las distintas cantidades de partículas de *Thymus Moroderi* adicionadas al material biocompuesto, sobre las transiciones térmicas más importantes de los mismos. Para ello se realiza en primer lugar, un análisis por calorimetría diferencial de barrido, cuyos resultados han permitido determinar las temperaturas de fusión de la fase cristalina de los distintos materiales, sus entalpías de fusión, las temperaturas de inicio del proceso de degradación térmica de los mismos, así como el cálculo de la cristalinidad que presenta la matriz termoplástica de los biocompuestos BioPE/*Thymus*/PEGM, con distintas cantidades de partículas lignocelulósicas del residuo agroalimentario.

En la Figura 70 se representan de forma conjunta los termogramas DSC obtenidos, para las muestras de los materiales compuestos de BioPE/*Thymus*/PEGM, con cantidades variables de partículas (10%, 20%, 30%, 40% y 50% en peso). Este análisis térmico se realiza en el intervalo de [-40 °C, 300 °C]. Todos los termogramas se caracterizan por presentar un pico endotérmico característico muy similar, prácticamente en el mismo intervalo de temperaturas, y que corresponde al proceso de fusión de las zonas cristalinas del termoplástico de BioPE utilizado como matriz. Comparativamente se observa como el tamaño del pico endotérmico disminuye, conforme aumenta el contenido de carga celulósica presente en el biocompuesto.

A medida que aumenta la temperatura de calentamiento, el material compuesto experimenta el inicio del proceso de degradación térmica, que se corresponde con un marcado incremento en la gráfica del termograma, por el carácter exotérmico de este tipo de transformación térmica. Comparativamente, se puede apreciar en la gráfica un cierto desplazamiento de las temperaturas de inicio de degradación hacia mayores valores de temperatura, con el aumento de la cantidad de *Thymus* adicionada al biocompuesto. Por otro lado, como ya se ha visto en los apartados anteriores, las temperaturas de -40 °C desde las que comienza el calentamiento no son lo suficientemente bajas para apreciar la Tg de los distintos materiales analizados. La información detallada de los resultados obtenidos en este análisis se observa en la Tabla 23.

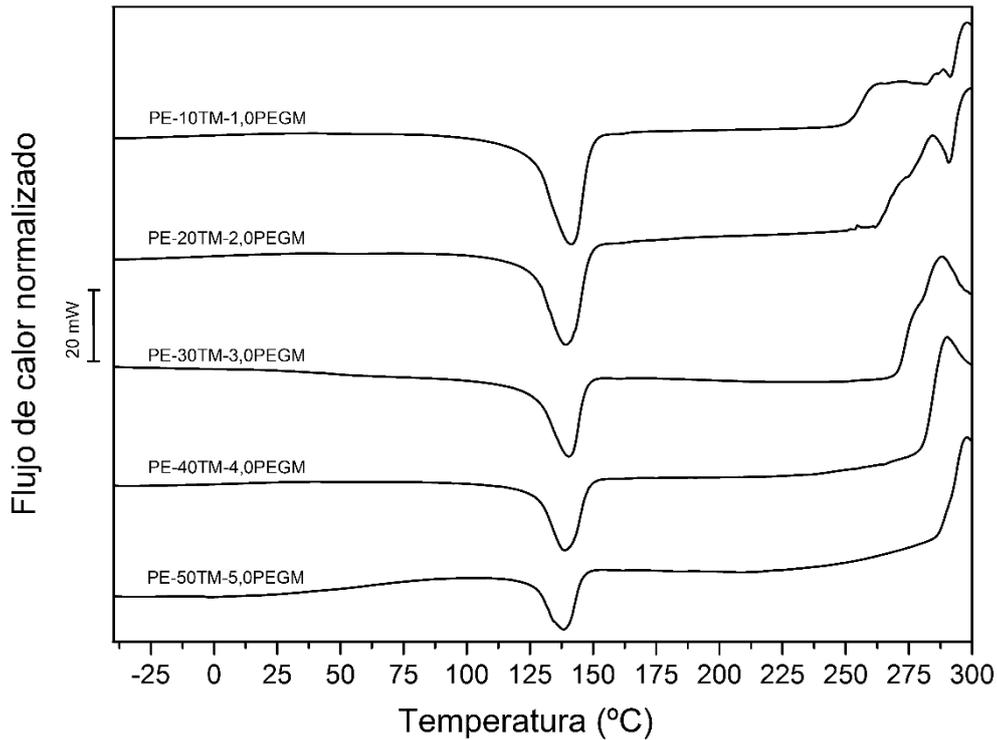


Figura 70.- Termogramas DSC de los materiales compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

Tabla 23.- Caracterización térmica, DSC, de los materiales compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

	Entalpía Normalizada (ΔH_m) ($J \cdot g^{-1}$)	% Cristalinidad (% X_c)	Temperatura de Fusión (T_m) ($^{\circ}C$)	Temperatura de Degradación (T_d) ($^{\circ}C$)
PE-10TM-1,0PEGM	175,77	67,40	141,5	251,2
PE-20TM-2,0PEGM	145,65	63,73	139,3	262,8
PE-30TM-3,0PEGM	135,69	69,12	140,4	270,6
PE-40TM-4,0PEGM	98,67	60,14	138,6	277,8
PE-50TM-5,0PEGM	80,94	61,39	138,5	285,9

La determinación de la temperatura del pico endotérmico o temperatura de fusión de la zona cristalina de los materiales ensayados, T_m , no muestra variaciones significativas con el aumento de la cantidad de residuo lignocelulósico añadido a la formulación. Aunque las cantidades de partículas alcancen hasta un 50% en peso de la muestra, la T_m se mantiene en el mismo rango de valores alrededor de 140 $^{\circ}C$. Puesto que el pico endotérmico corresponde al proceso de fusión de las cristalitas de la matriz de BioPE, y es

la misma matriz en todas muestras ensayadas, la T_m es la misma en todas ellas. En esta transformación térmica, la variación de la cantidad de partículas de *Thymus* añadida no representa ninguna influencia.

Ahora bien, si se cuantifica la entalpía necesaria para llevar a cabo el mismo proceso de fusión de las zonas cristalinas del BioPE, sí que hay diferencias. En la tabla anterior se aprecia una disminución importante de los valores de la entalpía de fusión, con respecto al aumento del porcentaje en peso de partículas celulósicas en el biocompuesto. La muestra BioPE/10% *Thymus Moroderi*/10% PEGM tiene una entalpía de fusión de $175,77 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, que disminuye hasta $145,65 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ con un 20% de carga. Con un 40% y un 50% en peso de partículas celulósicas, las disminuciones cuantificadas en ΔH_m respecto al valor de partida son del 44% y del 54% respectivamente. Estas marcadas disminuciones de la entalpía significan que se necesita menos aporte de energía para la fusión del material biocompuesto, dato importante en procesos de transformación de materiales. Hay que tener en cuenta que los valores de ΔH_m de los termogramas, son valores normalizados respecto al peso total de la muestra analizada, pero como se ha mencionado con anterioridad este tipo de transformación térmica sólo la sufre el BioPE. Por este motivo, cuanto mayor sea el contenido de partículas naturales de *Thymus* añadidas, menor cantidad corresponderá al BioPE, y por lo tanto menos ΔH_m se requerirá para fundir sus zonas cristalinas.

El valor de ΔH_m permite realizar el cálculo del porcentaje de cristalinidad (% X_c) de la matriz polimérica de BioPE, según la expresión de la ecuación (3). Los valores calculados de % X_c presentan de manera general un ligero descenso cuanto mayor es el porcentaje de PEGM añadido (porcentaje dependiente de la cantidad de partículas celulósicas de cada biocompuesto). Esto es debido a que, como se ha comentado en el capítulo precedente, la interacción entre las moléculas de PEGM y la matriz hace que disminuya la movilidad de las cadenas poliméricas, dificultándose el proceso de cristalinización ([138] Sarasini y col., 2013).

En la tabla anterior también se observa cómo hay un interesante aumento en las temperaturas de inicio de degradación térmica de los materiales BioPE/*Thymus*/PEGM, según se incrementan los contenidos de partículas de *Thymus* en las formulaciones de los mismos. Concretamente, hay una variación de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ entre la T_d de la muestra con un 10% en peso de *Thymus* ($251 \text{ }^\circ\text{C}$) y la T_d de la muestra con un 50% de carga ($286 \text{ }^\circ\text{C}$). Esto es debido a las propiedades antioxidantes que presenta el *Thymus Moroderi*, ya analizadas en el apartado 1.1.2.

Cabe comentar en este punto que los picos exotérmicos en los termogramas DSC relacionados con la degradación térmica de los polímeros se refieren a los procesos de degradación termo-oxidativa. En ellos no se cuantifica pérdida de masa, tan sólo se registra el inicio de la degradación, no llegándose en ningún momento a la combustión de la muestra, motivo por el cual prácticamente no hay pérdida de masa, siendo que, en ese momento, si se observara la muestra, ésta presentaría una enfragilización y un amarilleamiento, pero ninguna señal de un comienzo de combustión. Este

inicio de la degradación termo-oxidativa se produce a temperaturas moderadas y existe una relación directa entre la temperatura de inicio de la termo-oxidación y el contenido en compuestos fenólicos de la carga lignocelulósica utilizada.

Siguiendo el mismo planteamiento que en los apartados previos, en segundo lugar se lleva a cabo un análisis más detallado del proceso de degradación térmica mediante el técnica de termogravimetría, cuyos termogramas se observan de forma comparativa en la Figura 71. Inicialmente todas las muestras analizadas presentan un tramo horizontal sin pérdida de masa, que a medida que aumenta la temperatura empieza a descender, indicativo del inicio de pérdida de peso por degradación térmica. Debido a las distintas cantidades de partículas lignocelulósicas presentes en los materiales biocompuestos ensayados, la temperatura a la que se inicia el proceso de degradación presenta algunos cambios. En general, a medida que aumenta el contenido en partículas de *Thymus*, la temperatura de inicio de degradación es menor. Hay que recordar que en el apartado 1.1.2 se mencionó que la degradación de los polisacáridos, hemicelulosa y celulosa, presentes en el residuo agroalimentario de *Thymus*, empieza entre 220 °C y 290 °C, y la de la lignina se produce en el rango [200 °C, 900 °C], por lo que el proceso de degradación térmica de los biocompuestos analizados se adelantará cuanto mayor contenido en *Thymus* presente ([38] Perinović y col., 2010; [69] Tserki y col., 2005; [124] Gašparovič y col., 2010; [125] Matějka y col., 2013). Esta primera degradación de la celulosa, principalmente, describe un primer escalón en el termograma, con mayor pendiente o velocidad de degradación cuanto mayor sea el contenido de partículas de *Thymus* en el material compuesto BioPE/*Thymus*/PEGM.

Al aumentar la temperatura, se inicia una segunda etapa en la degradación térmica caracterizada por una mayor pérdida de peso en las muestras y una alta velocidad de degradación muy similar en todas las muestras. En la gráfica se observa cómo cuanto mayor es la cantidad de residuo celulósico del biocompuesto, menor es el escalón de esta segunda etapa, que finaliza a temperaturas alrededor de 520 °C en todas las muestras analizadas. A partir de esta temperatura, los termogramas presentan un tramo asintótico al aumentar la temperatura sin pérdida de peso.

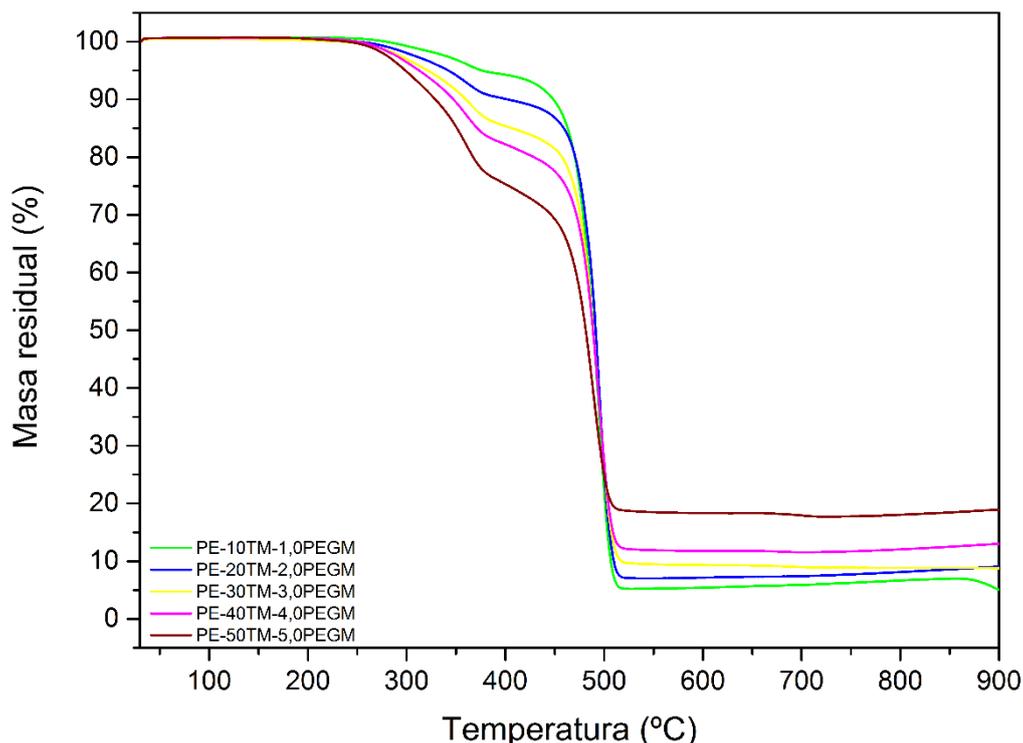


Figura 71.- Termogramas TGA de los materiales compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

Para cuantificar con mayor detalle el efecto del aumento de la cantidad de partículas celulósicas en el sistema BioPE/*Thymus*/PEGM, sobre este proceso de degradación térmica, en la Tabla 24 se resumen los datos de temperaturas y pérdidas de peso más representativas, como por ejemplo la temperatura exacta donde los biocompuestos presentan una pérdida de peso del 2% a modo de referencia.

Tabla 24.- Caracterización de la degradación térmica, TGA, de los materiales compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

	Tª al 2% de Pérdida de Peso (°C)	Pérdida de Peso 1 ^{er} Escalón (%)	Pérdida de Peso 2 ^o Escalón (%)	Residuo Carbonoso (%)
PE-10TM-1,0PEGM	329,7	6,32	89,11	4,57
PE-20TM-2,0PEGM	300,3	10,15	82,96	6,89
PE-30TM-3,0PEGM	287,3	15,08	76,25	8,67
PE-40TM-4,0PEGM	284,3	20,17	68,67	11,16
PE-50TM-5,0PEGM	276,0	27,39	54,77	17,84

Tomando como referencia exacta una pérdida de peso por degradación térmica del material biocompuesto del 2%, cabe destacar que hasta los 270-275 °C no ocurre ninguna pérdida de peso relevante. Las temperaturas correspondientes a ese 2% de pérdida de peso mantienen una tendencia decreciente con el aumento de la cantidad de residuo lignocelulósico del biocompuesto. El material BioPE/10% *Thymus*/PEGM presenta una temperatura de 329,7 °C, lo que supone una disminución del 9% y del 13% para el BioPE/20% *Thymus*/PEGM y para el BioPE/30% *Thymus*/PEGM respectivamente, para dicho 2% de pérdida de peso. Para mayores cantidades de residuo agroalimentario, estas disminuciones de temperatura de degradación al 2% alcanzan valores del 16%, para contenidos del 50% en peso de *Thymus*. Puesto que la pérdida de masa está relacionada con la combustión de las hemicelulosas presentes en la estructura del residuo, siendo la componente que se degrada a temperaturas más bajas, junto con la de las celulosas, a temperaturas algo superiores, cuanto mayor sea el contenido en peso de este tipo de residuo vegetal, la degradación se iniciará a temperaturas más bajas ([38] Perinović y col., 2010; [126] Yussuf y col., 2010; [129] Kim y col., 2012; [130] Hornsby y col., 1997).

Respecto a la cuantificación de la pérdida de peso por degradación de las muestras, y teniendo de nuevo en cuenta que los primeros componentes que se degradan son los polisacáridos, hemicelulosa y celulosa, cuanto mayor cantidad de estos haya en el biocompuesto, mayor será la pérdida de peso en la primera etapa o escalón del proceso de degradación térmica. Esto justifica la marcada diferencia de altura/pérdida de peso de este primer escalón, desde un 6,3% para un 10% en peso de *Thymus*, hasta un 27,4% para un 50% en peso de *Thymus*.

La segunda etapa de degradación, correspondiente a un proceso conjunto de degradación del BioPE y *Thymus*, también presenta una interesante diferencia en el sistema analizado. En concreto, la muestra BioPE/10% *Thymus*/PEGM, con un elevado contenido en BioPE, presenta una pérdida de peso en este segundo escalón del 89,11%, y va disminuyendo progresivamente según se reduce la cantidad de BioPE en la formulación del material compuesto, hasta un 54,77% para la muestra BioPE/50% *Thymus*/PEGM.

En la tabla anterior se analiza la cantidad de residuo carbonoso final tras el proceso de degradación térmica, de los materiales examinados BioPE/*Thymus*/PEGM, con distintas cantidades de cargas vegetales. A este respecto, hay que tener en cuenta que los resultados obtenidos en el apartado 1.1 de este estudio, ponen de manifiesto que el BioPE no presenta prácticamente cenizas tras la degradación, 0,3%, por lo que todo el residuo carbonoso generado procede de las cargas lignocelulósicas. La cantidad de cenizas final es mayor, cuanto mayor contenido en *Thymus* presenta la formulación de los biocompuestos, concretamente hasta cerca de un 18% para contenidos del 50% en peso de *Thymus*.

1.4.4. Caracterización termo-mecánica del WPC de BioPE/Residuo de *Thymus Moroderi*/PEGM con distintos contenidos de carga.

Para finalizar el estudio del efecto de la cantidad de partículas lignocelulósicas del residuo agroalimentario de *Thymus Moroderi* adicionadas, sobre las características de los biocompuestos del sistema BioPE/*Thymus*/PEGM, sometido a estudio en el presente trabajo, se realiza un ensayo termo-mecánico bajo esfuerzos de torsión dinámica a cada una de las formulaciones planteadas. En la gráfica de la Figura 72 se representan comparativamente las variaciones del módulo de almacenamiento, G' , y del factor dinámico de pérdida, tangente de δ , en función de la temperatura de calentamiento y para los biocompuestos BioPE/*Thymus*/PEGM con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%. Ambos parámetros se ven más afectados con la incorporación de cantidades variables de carga, que en los casos estudiados anteriormente (distintos agentes de compatibilización y distinta cantidad de PEGM como agente compatibilizante).

Respecto a la variación de G' hay una disminución progresiva de sus valores conforme aumenta la temperatura, en todos los materiales analizados. Los mayores valores de G' , en todo el rango de temperaturas analizado, corresponden al biocompuesto con mayor cantidad de partículas celulósicas: BioPE/50% *Thymus*/10% PEGM. La gran cantidad de cargas naturales queda como fase dispersa en la estructura interna del material compuesto, interrumpiendo la continuidad de la matriz polimérica de BioPE. Este efecto limitará la movilidad y deslizamiento de las cadenas poliméricas, por lo que el material presentará mayor rigidez. Esto se traduce en un mayor valor de G' , que es el parámetro relacionado con el comportamiento elástico del material, lo que corrobora los resultados de la caracterización mecánica analizada con anterioridad en este apartado.

A medida que la cantidad de partículas de *Thymus* disminuye en la formulación de los biocompuestos, los valores de G' también disminuyen. En la gráfica se observa cómo el material con menor G' en todo el intervalo de temperaturas analizado corresponde al biocompuesto BioPE/10% *Thymus*/10% PEGM, debido al mismo razonamiento anterior. En este caso hay más continuidad de la matriz polimérica y el material es menos rígido, mostrando menor valor de G' .

Esta misma tendencia se observa en el caso de la variación de $\tan \delta$ con la temperatura, pero puesto que $\tan \delta$ representa la relación entre G''/G' , los materiales que presentan mayores valores de G' se corresponderán ahora con los menores valores de $\tan \delta$. En todo el sistema de materiales compuestos analizados, prevalece un comportamiento elástico, puesto que todos los valores de $\tan \delta$ en el intervalo de temperaturas analizado son inferiores a 1, ya que no se llegan a temperaturas lo suficientemente altas como para que el material presente un comportamiento viscoso o visco-elástico.

Para todas las composiciones analizadas, al aumentar la temperatura el material compuesto sufre un cierto "ablandamiento", pierde cierta rigidez con

valores menores de G' , y en consecuencia $\tan \delta$ presenta un crecimiento progresivo. El material compuesto BioPE/10% *Thymus*/10% PEGM es el que mayores valores presenta para dicha $\tan \delta$, seguido del BioPE/20% *Thymus*/10% PEGM, del BioPE/30% *Thymus*/10% PEGM, del BioPE/40% *Thymus*/10% PEGM y del BioPE/50% *Thymus*/10% PEGM.

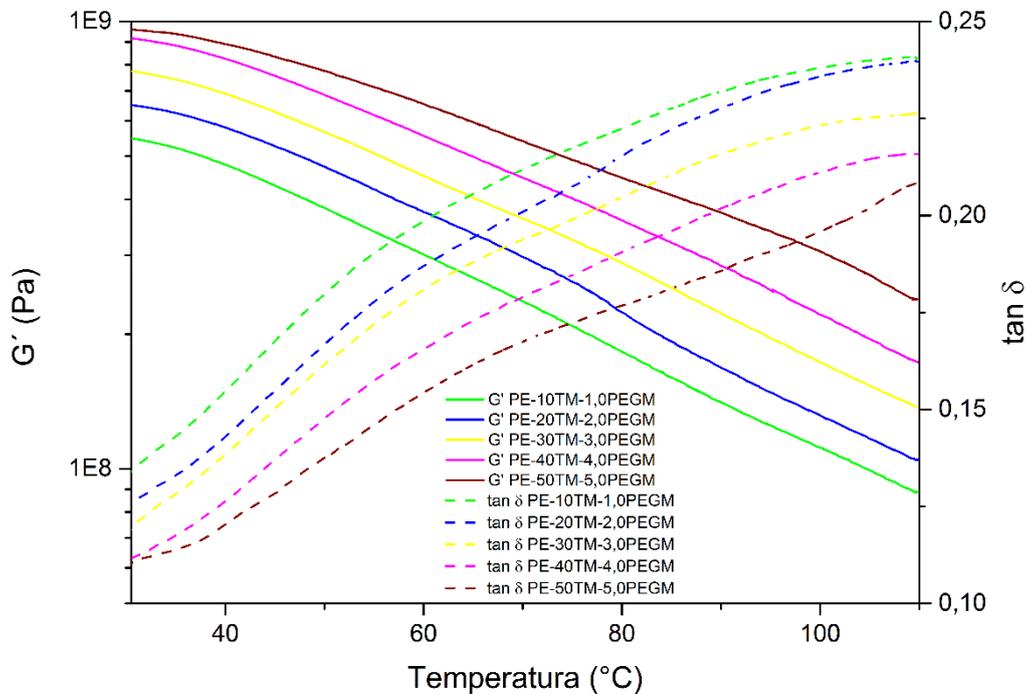


Figura 72.- Variación del módulo de almacenamiento, G' , y del factor dinámico de pérdida, $\tan \delta$, respecto a la temperatura, para los materiales compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

Para analizar con más detalle estos efectos, en la Tabla 25 se representan los valores exactos de G' , para cuatro temperaturas distintas tomadas como referencia. Cuantificando los valores de G' y comparándolos para las distintas cantidades de partículas lignocelulósicas adicionadas, el que mejores resultados presenta es el biocompuesto BioPE/50% *Thymus*/10% PEGM para cualquiera de las temperaturas. Al tratarse del material con mayor cantidad de partículas de carga vegetales de *Thymus* en su formulación, mantiene su mayor carácter rígido-elástico para todas las temperaturas analizadas, en comparación con los demás biocompuestos con menor cantidad de partículas celulósicas.

Tabla 25.- Valores de G' a 30°, 60°, 90° y 110 °C, para los compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

G' (MPa)	30 °C	60 °C	90 °C	110 °C
PE-10TM-1,0PEGM	5,46*10 ²	3,01*10 ²	1,41*10 ²	8,88*10 ¹
PE-20TM-2,0PEGM	6,47*10 ²	3,73*10 ²	1,68*10 ²	1,05*10 ²
PE-30TM-3,0PEGM	7,79*10 ²	4,52*10 ²	2,23*10 ²	1,37*10 ²
PE-40TM-4,0PEGM	9,09*10 ²	5,53*10 ²	2,84*10 ²	1,73*10 ²
PE-50TM-5,0PEGM	9,41*10 ²	6,51*10 ²	3,73*10 ²	2,39*10 ²

Por otro lado, en la Tabla 26 se representan los valores exactos de $\tan \delta$, para las mismas temperaturas anteriormente tomadas como referencia. Cuantificando los valores de $\tan \delta$ y comparándolos para las distintas cantidades de partículas de *Thymus Moroderi* añadidas en el material compuesto, los valores más elevados de $\tan \delta$ corresponden a la muestra BioPE/10% *Thymus*/10% PEGM. O lo que es lo mismo, corresponde a la muestra que, comparativamente con las demás, tiene un comportamiento "algo" viscoso y menos elástico, como también se ha visto en el estudio de G' .

Tabla 26.- Valores de $\tan \delta$ a 30°, 60°, 90° y 110 °C, para los compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

$\tan \delta$	30 °C	60 °C	90 °C	110 °C
PE-10TM-1,0PEGM	0,1320	0,1987	0,2320	0,2403
PE-20TM-2,0PEGM	0,1243	0,1871	0,2277	0,2396
PE-30TM-3,0PEGM	0,1171	0,1809	0,2158	0,2265
PE-40TM-4,0PEGM	0,1121	0,1657	0,2018	0,2157
PE-50TM-5,0PEGM	0,1093	0,1545	0,1856	0,2084

1.4.5. Estudio de la capacidad de absorción de agua del WPC de BioPE/Residuo de *Thymus Moroderi*/PEGM con distintos contenidos de carga.

Debido a la naturaleza hidrofílica de las partículas lignocelulósicas de *Thymus Moroderi* adicionadas para la fabricación de los distintos biocompuestos objeto de estudio, se hace interesante completar la caracterización de este apartado con un análisis de la capacidad de absorción de agua de dichos biocompuestos.

Para ello, una muestra de cada material compuesto del sistema BioPE/*Thymus Moroderi*/10% PEGM, con cargas del residuo agroalimentario al 10%, 20%, 30%, 40% y 50%, así como una muestra del BioPE matriz, permanecieron bajo inmersión en agua destilada, a 23 °C, durante 140 días, registrándose el aumento de peso de las muestras con una periodicidad semanal. Los resultados obtenidos de este análisis se representan en la gráfica de la Figura 73, donde se relaciona la variación en el porcentaje de aumento de peso de cada material, respecto al tiempo de inmersión en agua.

Las curvas de los biocompuestos con carga se caracterizan por presentar una primera etapa, correspondiente más o menos a los primeros 15 días del ensayo, con un rápido aumento de peso por absorción de agua, más marcada cuanto mayor es el contenido de partículas lignocelulósicas adicionadas. Posteriormente, a partir de esos primeros 15 días de ensayo, se puede considerar una segunda etapa donde el aumento de peso es más lento, llegando finalmente para los compuestos con menor porcentaje de carga a la saturación o equilibrio, con una representación gráfica prácticamente asintótica. La curva del BioPE, por su parte, muestra desde el principio un comportamiento asintótico, lo que evidencia el carácter hidrofóbico de este polímero, siendo prácticamente nula la absorción de agua de la muestra.

El Tiempo de Saturación es el tiempo de inmersión correspondiente a los valores asintóticos del incremento de peso. A partir de dicho Tiempo de Saturación, ya no se registran mayores aumentos del agua absorbida, con el aumento del tiempo de ensayo, siendo que este valor de incremento de masa para el Tiempo de Saturación, se denomina Masa de Saturación, Δm_{∞} . Este incremento del peso en función del tiempo de inmersión en agua presenta un comportamiento muy similar al indicado por la Ley de Fick.

Los resultados experimentales obtenidos determinan que la absorción de agua del BioPE es prácticamente nula, tal y como se ha comentado anteriormente, manteniéndose constante su peso durante los 140 días de ensayo. Pero con la incorporación de las partículas lignocelulósicas de *Thymus Moroderi*, sí que se produce una absorción por parte de las muestras analizadas, de manera más notable cuanto mayor es el porcentaje de dichas partículas adicionado. De este modo, las muestras BioPE/10% *Thymus*/10% PEGM y BioPE/20% *Thymus*/10% PEGM presentan una Masa de Saturación del 0,43% y del 0,96% a los 112 días de ensayo, correspondientes al Tiempo de Saturación en ambos casos. Por su parte, las curvas de las muestras

BioPE/30% *Thymus*/10% PEGM, BioPE/40% *Thymus*/10% PEGM y BioPE/50% *Thymus*/10% PEGM no llegan a mostrar el tramo asintótico final que marca el Tiempo de Saturación, por lo que a los 140 días continúan absorbiendo agua, aunque ya con aumentos de peso muy pequeños, del orden de un 0,1% a un 0,2% semanal. Los porcentajes de absorción de agua para estos últimos biocompuestos, a los 140 días, son 2,77%, 5,13% y 7,65%, respectivamente, lo que implica seis, doce y dieciocho veces más que la muestra BioPE/10% *Thymus*/10% PEGM.

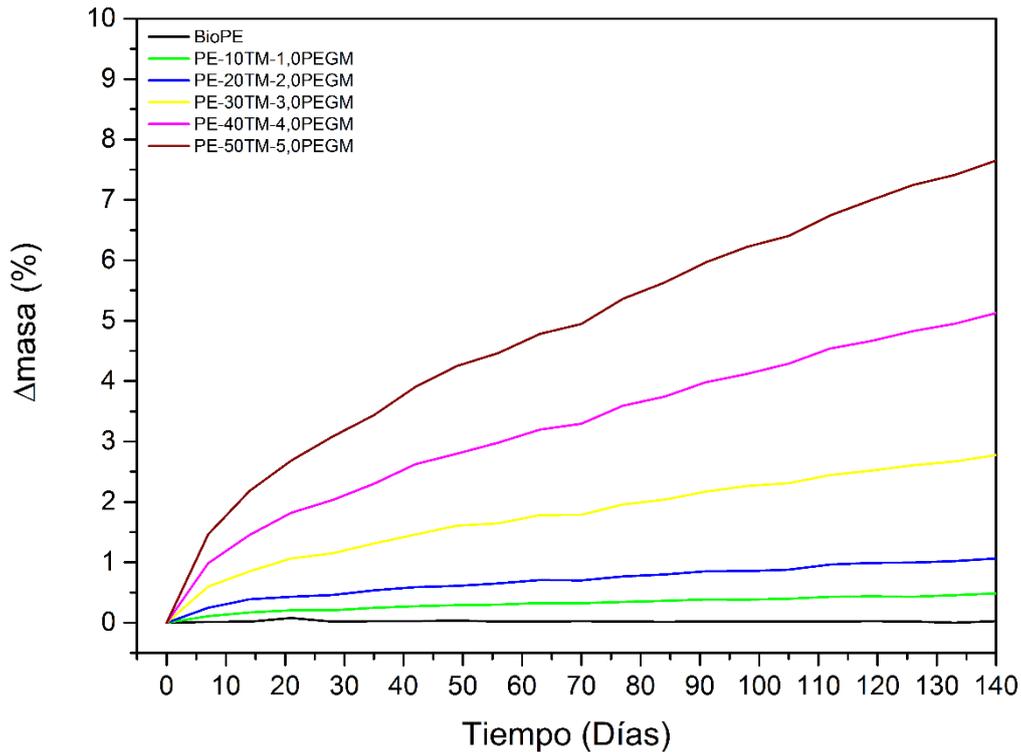


Figura 73.- Incremento de masa en función del tiempo de inmersión en agua destilada a 30 °C, para los compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

El elevado aumento de la absorción de agua por parte de los "*Wood Plastic Composites*" de BioPE/*Thymus*, en función de la cantidad de partículas lignocelulósicas adicionadas, se debe a la mencionada naturaleza hidrofílica de dichas partículas. Determinados estudios exponen que las moléculas de celulosa, de cargas vegetales o agro-residuos, presentan numerosos grupos hidroxilo (-OH), que interaccionan con las moléculas de agua ([141] Gil-Castell y col., 2014; [142] Pfister y Larock, 2010; [143] Tserki y col., 2006; [144] Arbelaiz y col., 2005). Así pues, cuanto mayor es la cantidad de partículas de este tipo de cargas adicionada, mayor es la capacidad de absorción de agua del biocompuesto, mostrándose altos valores de

incrementos de peso durante todo el periodo analizado (140 días), y registrándose también altos valores de Masa de Saturación ($\Delta m_{\text{masa}\infty}$).

Cabe comentar que esta absorción de agua por las partículas lignocelulósicas provoca por lo general un empeoramiento de las propiedades mecánicas resistentes de los WPCs. Esto es debido a que las moléculas de agua cambian la estructura y las propiedades de las fibras y de la matriz, así como de la interfase entre ellas. Estos efectos pueden ser provocados incluso por la exposición del compuesto a un nivel elevado de humedad ambiente, ya que dicha humedad induce a que las fibras celulósicas tiendan a hincharse, produciéndose por ello esfuerzos de cizallamiento en la interfase matriz/partícula, lo que favorece la separación final de las fibras, lo que a su vez provoca una reducción de la resistencia a la tracción de los compuestos por la pérdida de la continuidad entre la matriz y la carga, tal y como exponen diversos autores ([43] George y col., 1998; [144] Arbelaiz y col., 2005; [145] Thwe y Liao, 2003; [146] Singh y col., 2000; [147] Sreekala y Thomas, 2003; [148] Espert y col., 2004). Este inconveniente es un hecho a tener en cuenta, sobre todo cuando se alcanzan altos porcentajes de cargas lignocelulósicas, como es el caso de los biocompuestos con un 30%, un 40% o un 50% de *Thymus Moroderi*.

1.4.6. Conclusiones parciales.

Los resultados de esta última etapa de caracterización evidencian que el incremento del porcentaje de carga de *Thymus Moroderi* tiene una repercusión significativa sobre el comportamiento mecánico de los biocompuestos, ya que se produce un aumento del comportamiento resistente de los mismos a medida que crece la cantidad de partículas celulósicas adicionadas, en detrimento de las características dúctiles. De este modo, por ejemplo, la Tensión Máxima a Tracción para un 10% en peso de *Thymus* presenta un valor de 21,1 MPa, que va aumentando de forma progresiva a 22,1 MPa y 23,6 MPa para contenidos del 20% y del 30% de partículas, respectivamente. Los mayores aumentos se consiguen para altas cantidades de partículas de *Thymus Moroderi*, 40% y 50%, con valores de la tensión de rotura de 24,3 MPa y 26 MPa respectivamente, lo que suponen incrementos en este parámetro de alrededor del 15% y del 23% respecto al valor inicial.

Por otro lado, el estudio de la estructura interna de los materiales compuestos de esta etapa revela una muy buena adherencia entre el BioPE y las partículas celulósicas de *Thymus*, siendo que en las micrografías no se observa "hueco" alrededor de las mismas, por lo que estos materiales no presentan un exceso de fragilidad como ocurre en los WPCs a los que no se les adiciona agente compatibilizante, o éste no es el adecuado. Este fenómeno de interfase ocurre en todas las formulaciones de materiales analizados en este apartado, con independencia de la cantidad de carga lignocelulósica añadida, lo que pone de manifiesto la correcta selección de la cantidad óptima de PEGM realizada en el apartado anterior.

En cuanto a la caracterización térmica de los diferentes biocompuestos de esta fase, varias son las ventajas que se producen cuanto mayor es la cantidad de residuo adicionada. Por un lado, cuanto mayor es la cantidad de *Thymus* incorporada, menor es la cantidad de BioPE, y siendo que es sólo la matriz la que se funde en los procesos de transformación, se produce un considerable ahorro en la energía necesaria para lograr la fusión del material. Por otro lado, siendo que el agente de compatibilización PEGM se aditiva en un 10% respecto de la carga, y que éste dificulta el proceso de cristalinización del BioPE, lo que contribuye a la obtención de bajos valores de entalpía, lo que significa que se ha de aplicar menos energía para fundir el material, cuanto mayor sea el porcentaje de carga de *Thymus Moroderi* en los biocompuestos, mayor lo será el del PEGM, y más se intensificará este efecto. Además de todo ello cabe comentar que las cargas naturales de *Thymus*, debido a sus propiedades antioxidantes, contribuyen a un notable y muy interesante aumento de la estabilidad frente a los procesos termo-oxidativos. Es por ello que la temperatura de degradación de los diferentes materiales compuestos analizados se retrasa cuanto mayor es la cantidad de esta carga natural adicionada, incrementándose de esta forma el rango de temperaturas de trabajo.

Por su parte el análisis termo-mecánico confirma los resultados obtenidos en la caracterización mecánica de los compuestos estudiados en esta etapa. Cuanto mayor cantidad de residuo de *Thymus* presenta el material, mayor es su rigidez.

Por último, el análisis de la capacidad de absorción de agua ratifica la naturaleza hidrofílica de las partículas de *Thymus Moroderi*, lo cual puede suponer un cierto inconveniente en los biocompuestos con porcentajes altos de carga, ya que esta absorción de agua por parte de dichas partículas lignocelulósicas provoca por lo general un empeoramiento de las propiedades mecánicas.

Pero en general se puede decir que los compuestos BioPE/*Thymus* con diferentes porcentajes de carga presentan un buen desempeño, siendo una alternativa altamente ecológica, ya que no solo se revaloriza un residuo industrial, sino que además la matriz proviene de recursos naturales. Por su parte la carga de *Thymus Moroderi* mejora la resistencia global a la termo-oxidación, ofreciendo al mismo tiempo un efecto de refuerzo en el material compuesto, mediante el incremento de las interacciones polímero-partícula, gracias al agente compatibilizante empleado.

2. CARACTERIZACIÓN - MODELIZACIÓN REOLÓGICA Y ANÁLISIS DE LA PROCESABILIDAD DE LOS NUEVOS BIOCMPUESTOS.

2.1. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA.

Las pruebas reológicas de materiales termoplásticos se pueden realizar tanto a muestras sólidas, como a muestras fundidas. Esto es importante debido a que la elección del estado del material es más que una cuestión de conveniencia. Los problemas de rendimiento del producto por lo general están relacionados con las propiedades de las muestras sólidas; en cambio los problemas de capacidad de proceso se pueden correlacionar con las propiedades del polímero en estado fundido. En cualquier caso, debido a que la reología es una medida indirecta de la estructura, la aplicación de la reología para la solución de problemas de procesado y de rendimiento del producto se reduce a menudo a un análisis comparativo de muestras buenas y de bajo rendimiento. Las pruebas reológicas de un termoplástico fundido cuantifican las propiedades de flujo del material y proporcionan información vital sobre su procesado.

Los polímeros fundidos son fluidos no Newtonianos cuya viscosidad disminuye con el aumento de la velocidad de cizalla. Se pueden utilizar las mediciones de oscilación sobre una gama de frecuencias para evaluar la velocidad de los cambios de viscosidad con la velocidad de cizalla ([149] Cox y Merz, 1959). Esto es importante desde el punto de vista de la facilidad de procesado, así como para determinar las necesidades de energía intrínseca del proceso. La medición dinámica también proporciona una medida de la elasticidad en estado fundido, el principal factor del comportamiento viscoelástico, y la causa de fenómenos tales como hinchamiento en la boquilla.

La adición de cargas a un polímero puro modifica su comportamiento reológico en estado fundido, lo que influye tanto en los procesos de transformado, como en las propiedades del producto final. Los factores clave son el tamaño y la forma de relleno, la concentración de relleno y el alcance de las interacciones entre las partículas y la matriz.

2.1.1. Caracterización reológica capilar.

Durante el procesado en estado fundido, los materiales poliméricos se someten a unas condiciones muy rigurosas, como grandes deformaciones por cizalla o temperaturas relativamente altas, que influyen en el comportamiento reológico, o más específicamente, en la viscosidad en estado fundido del material a procesar. Esto requiere unas características reológicas específicas. La propiedad reológica más importante es la viscosidad, que es la relación entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla. Una viscosidad alta hace

que el moldeo de la pieza sea muy complicado. Un comportamiento pseudoplástico, en el que la viscosidad de la mezcla disminuye con la velocidad de cizalla, es el más adecuado ya que, durante el paso del material a través de la boquilla, se registran altas velocidades de deformación y conviene que la viscosidad sea baja para facilitar el flujo, y una vez quede rellena la cavidad del molde, ésta vuelva a aumentar. Si la viscosidad del material fundido no es la adecuada en las condiciones de procesado, se producen defectos en la pieza final como llenados incompletos, rebabas o el efecto de chorro ("jetting"). Por lo tanto, es necesario realizar un análisis de las características reológicas de los materiales a estudio.

Del BioPE empleado como matriz de los nuevos biocompuestos desarrollados en el presente trabajo, a pesar de ser un material comercial, el fabricante no proporciona información relevante relacionada con su viscosidad, por lo que es necesario caracterizarlo. Por otra parte, cada uno de los materiales compuestos elaborados en la etapa anterior presenta una formulación diferente, de manera que se modifica la viscosidad del material virgen que ha sido utilizado como matriz del compuesto. Por ello se ha caracterizado cada uno de los compuestos, con el fin de evaluar la influencia de la cantidad de carga sobre la viscosidad y como consecuencia en la procesabilidad.

2.1.1.1. Caracterización reológica de la matriz de biopolietileno (BioPE).

El estudio de la caracterización reológica de la matriz polimérica se hace especialmente necesario ya que la información disponible, bien sea la suministrada por el fabricante, o bien la localizada en las bases de datos del simulador Moldflow® o de Campus®, no es completa para todos los parámetros necesarios en la investigación.

La información necesaria para esta etapa de la investigación se centra en la reología, pero no es suficiente con el Índice de Fluidez (MFI) suministrado por el fabricante, ya que únicamente aporta información en unas condiciones muy concretas. En nuestro caso se estudia la reología del material para analizar posteriormente su procesabilidad. Para ello es necesario conocer el comportamiento del material en un amplio rango de velocidades de cizalla y para varias temperaturas. Tal y como se ha explicado en el capítulo de experimental, las mediciones de viscosidad se han realizado con un reómetro Reofliker en un amplio rango de velocidades de cizalla, para estudiar cómo se comporta el material en todas las etapas del proceso de inyección. Las velocidades de cizalla bajas son significativas en las etapas de compactación y enfriamiento del proceso de inyección. Las velocidades de cizalla altas son relevantes en la etapa de llenado del molde, ya que el material sufre una gran cizalla al pasar a gran velocidad por un diámetro pequeño, como el que se encuentra en la boquilla de la inyectora.

Se han realizado mediciones de la viscosidad en el rango de velocidades de cizalla comprendido entre 100 y 10.000 s⁻¹, en una base logarítmica 1, 2, 5, por lo que se han tomado siete mediciones (100, 200, 500, 1000, 2000, 5000,

10000 s⁻¹). Existe una sobrepresión a la entrada de la boquilla del reómetro, la cual está producida por la variación del diámetro existente entre el cilindro de alimentación del material y la boquilla. Para determinar esta sobrepresión Bagley ([112] Bagley, 1957) propuso que las mediciones se realizaran con tres boquillas con diferente relación Longitud/Diámetro (L/D). Los ensayos se han realizado para dos temperaturas, de esta manera se observa el efecto que tiene la temperatura sobre la viscosidad. Además, para evitar la aleatoriedad de los resultados, cada una de estas mediciones se ha repetido cinco veces.

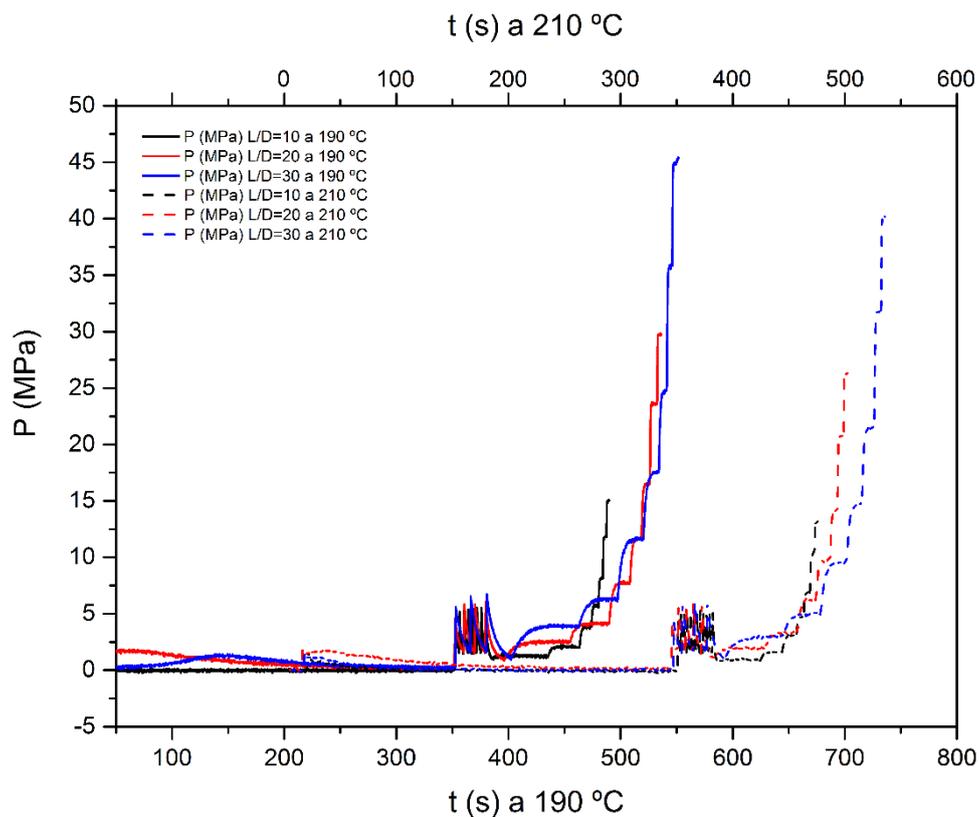


Figura 74.- Presiones medidas en ensayo reológico capilar del BioPE a 190 °C y 210 °C.

En la Figura 74 se muestra las mediciones de presión obtenidas experimentalmente para el BioPE virgen utilizado en el estudio, en función del tiempo, para las tres boquillas y para dos temperaturas. Las mediciones de presión a 190 °C están relacionadas con respecto al eje horizontal inferior, mientras que las medidas a 210 °C están relacionadas al eje superior. El eje superior está desplazado para evitar que las curvas se superpongan y poder compararlas. Los ensayos se han realizado de acuerdo a la norma ISO 11443:2014 ([111]). En todas curvas se observa que existe un tramo inicial de 5 minutos donde se precalienta la muestra, a la temperatura establecida, para conseguir que esté fundida homogéneamente. Posteriormente, para eliminar las posibles burbujas de aire presentes en el

material fundido, se aplica una sucesión de ciclos de aumento de presión y relajación. Este proceso dura 30 segundos y produce en las gráficas unos dientes de sierra. A continuación, se deja relajar la muestra hasta una presión de 1 MPa y tras alcanzar dicha presión empieza el ensayo propiamente dicho. El pistón se desplaza a una velocidad constante hasta que la presión se estabiliza, en ese momento el operador toma la medida de la presión y el pistón pasa a moverse a la siguiente velocidad programada hasta que la presión vuelve a estabilizarse. El proceso de medición se debe realizar para las siete velocidades de cizalla programadas. Se observa en las curvas que la relación L/D de la boquilla utilizada influye en la presión; a mayor relación L/D se registran presiones más altas para la misma velocidad de cizalla aplicada, es decir, la boquilla ofrece mayor resistencia al paso del material. En el grupo de curvas desplazadas a la derecha se muestran las gráficas de presión obtenidas para el BioPE virgen a 210 °C. Se aprecian valores más bajos de presión que los obtenidos a 190 °C, ya que el material es más fluido y opone menor resistencia a pasar por la boquilla.

Una vez se dispone de las presiones es posible calcular la viscosidad del polímero. La viscosidad es una relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla, tal y como se muestra en la ecuación (4). Los valores que se usan son aparentes, ya que aún no se ha considerado la sobrepresión producida por el cambio de sección, al pasar el material fundido del cilindro de alimentación, al capilar de la boquilla, ni el comportamiento no Newtoniano del polímero.

$$\eta_{app} = \frac{\tau_{app}}{\gamma_{app}} \quad (4)$$

Dónde:

- η_{app} (Pa·s) -> Viscosidad aparente.
- τ_{app} (Pa) -> Tensión de cizalla aparente.
- γ_{app} (s⁻¹) -> Velocidad de cizalla aparente.

Para determinar los valores de la tensión de cizalla o esfuerzo cortante se utiliza la expresión (5).

$$\tau_{app} = \frac{\Delta P \cdot R}{2 \cdot L} \quad (5)$$

Dónde:

- τ_{app} (Pa) -> Tensión de cizalla aparente.
- ΔP (bar) -> Variación de presión dentro de la boquilla.
- R (mm) -> Radio de la boquilla del reómetro.
- L (mm) -> Longitud de la boquilla del reómetro.

Empleando las expresiones (4) y (5), junto a los valores de presión obtenidos para las siete velocidades de cizalla preestablecidas, es posible determinar los valores de la viscosidad para las dos temperaturas, tal y como se representa en la Figura 75. Se observa que la viscosidad del material es sensible a la temperatura, de manera que a medida que aumenta la temperatura disminuye la viscosidad.

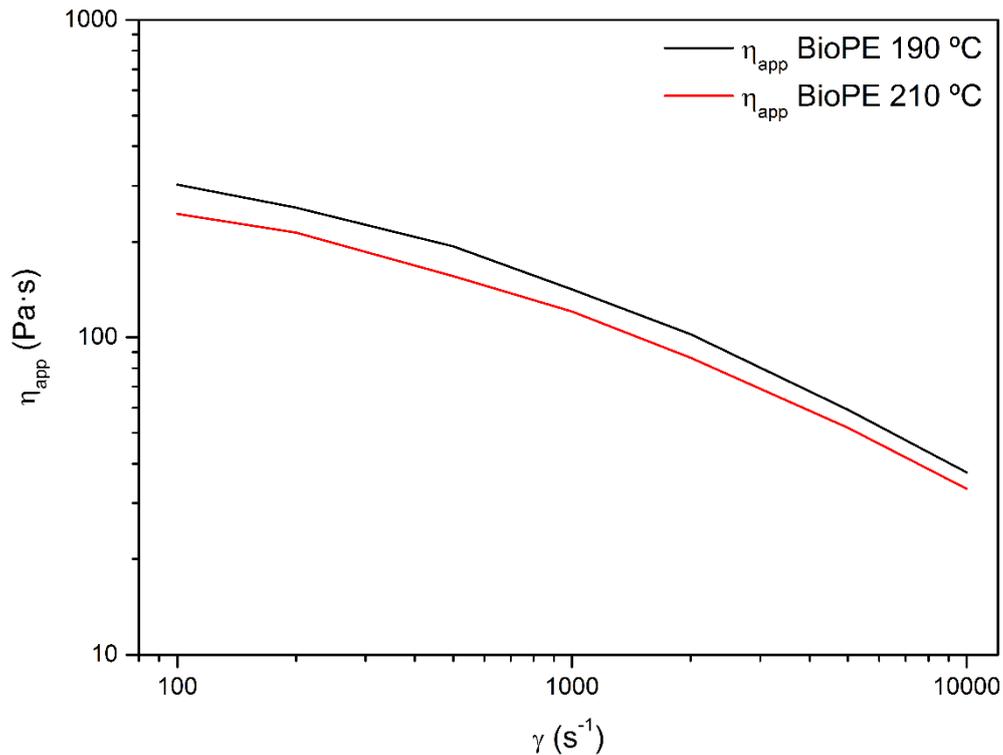


Figura 75.- Curvas de viscosidad aparente del BioPE a 190 °C y 210 °C.

Los valores de viscosidad representados en la Figura 75 no son reales. Por un lado, en las mediciones de las presiones no se ha considerado la sobrepresión producida al pasar del cilindro de carga del material, de 12 mm, a un diámetro mucho menor como lo es el de la boquilla del reómetro, de 1 mm. Por otro lado, tampoco se ha considerado que el polímero en estado fundido no se comporta como un fluido Newtoniano. Como se aprecia en la figura, a medida que aumenta la velocidad de cizalla disminuye la viscosidad del BioPE, lo que significa que este material presenta un comportamiento pseudoplástico. Así pues, es necesario aplicar correcciones para determinar los valores reales de viscosidad.

La primera de las correcciones a aplicar es la corrección de Bagley. Esta corrección cuantifica y corrige la sobrepresión que se produce al pasar el material de un cilindro de mayor diámetro, a un cilindro de diámetro más pequeño (boquilla). Bagley desarrolló un método en el que la sobrepresión se calcula relacionándola con un aumento aparente de longitud de la boquilla.

Para realizar esta corrección la prueba debe realizarse al menos con 3 boquillas con diferentes ratios Longitud/Diámetro (L/D). En el presente estudio se han utilizado boquillas con relaciones L/D de 10, 20 y 30.

La expresión para el cálculo del esfuerzo cortante real, también llamado tensión de cizalla, aplicando la corrección de Bagley, se muestra en la ecuación (6).

$$\tau_{corr} = \frac{\Delta P}{2 \cdot \left(\frac{L}{R} + e \right)} \quad (6)$$

Siendo:

- τ_{corr} (Pa) -> Tensión de cizalla corregida.
- ΔP (bar) -> Variación de presión dentro de la boquilla.
- R (mm) -> Radio de la boquilla del reómetro.
- L (mm) -> Longitud de la boquilla del reómetro.
- e (mm) -> Longitud aparente adicional de capilar medida a una determinada velocidad de cizalla.

Para determinar el valor del parámetro "e" ha sido necesario realizar las mediciones de presión con tres boquillas, con diferente relación L/D. Las tres boquillas presentan el mismo diámetro (1 mm) pero distintas longitudes 10, 20 y 30 mm.

El parámetro "e" es una constante empírica que intenta corregir los efectos de salida y entrada del material en el capilar. Dicha constante puede ser obtenida mediante la extrapolación a $\Delta P=0$, de la representación de ΔP frente a L/D, a velocidad de cizalla constante y para capilares de distinta relación Longitud/Diámetro. La Figura 76 y la Figura 77 muestran el aspecto de la representación de Bagley del BioPE empleado, para las siete velocidades de cizalla analizadas, para las temperaturas de 190 °C y 210 °C respectivamente.

Como se puede observar, para cada una de las velocidades de cizalla se ha ajustado una recta, para los valores de presión obtenidos, con cada una las diferentes boquillas. Si no existiera sobrepresión por el cambio de sección a la entrada del capilar, la recta ajustada debería cruzar el eje de abscisas en el valor cero. Si existe sobrepresión, cuando L/D es igual a 0 existen valores positivos de presión y por lo tanto la recta corta el eje horizontal con valores negativos. La distancia entre el punto de corte del eje horizontal y el valor cero se representa con el parámetro "e" en la ecuación (6). Para todas las rectas la intersección con el eje horizontal está muy cercano al origen de coordenadas, tal y como se puede apreciar en los gráficos de las siguientes figuras.

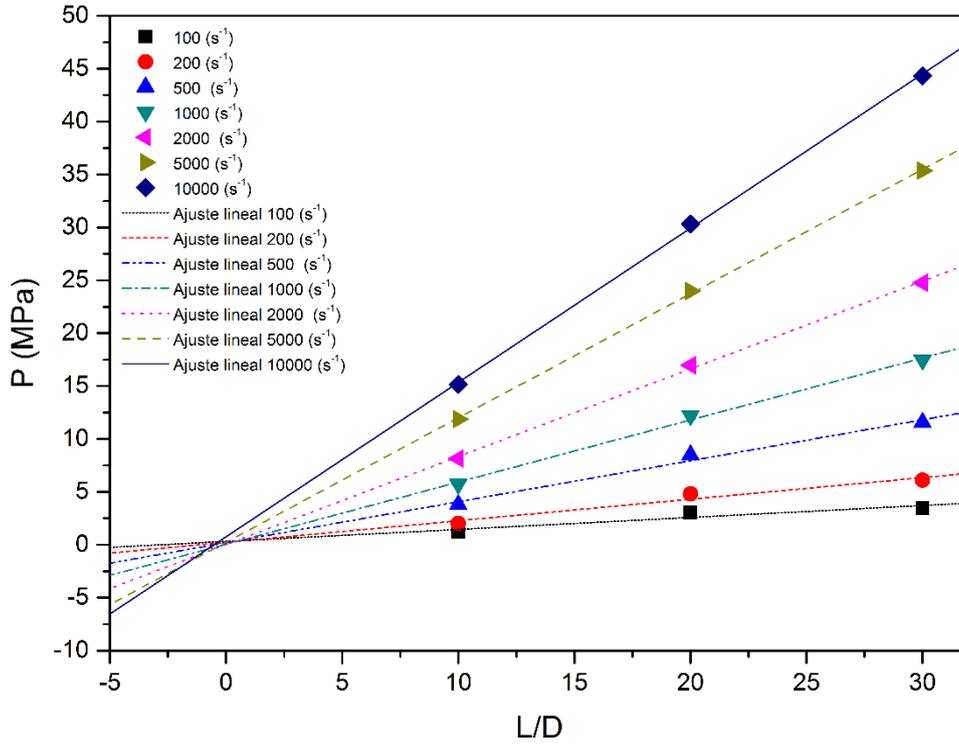


Figura 76.- Representación de Bagley del BioPE a 190 °C.

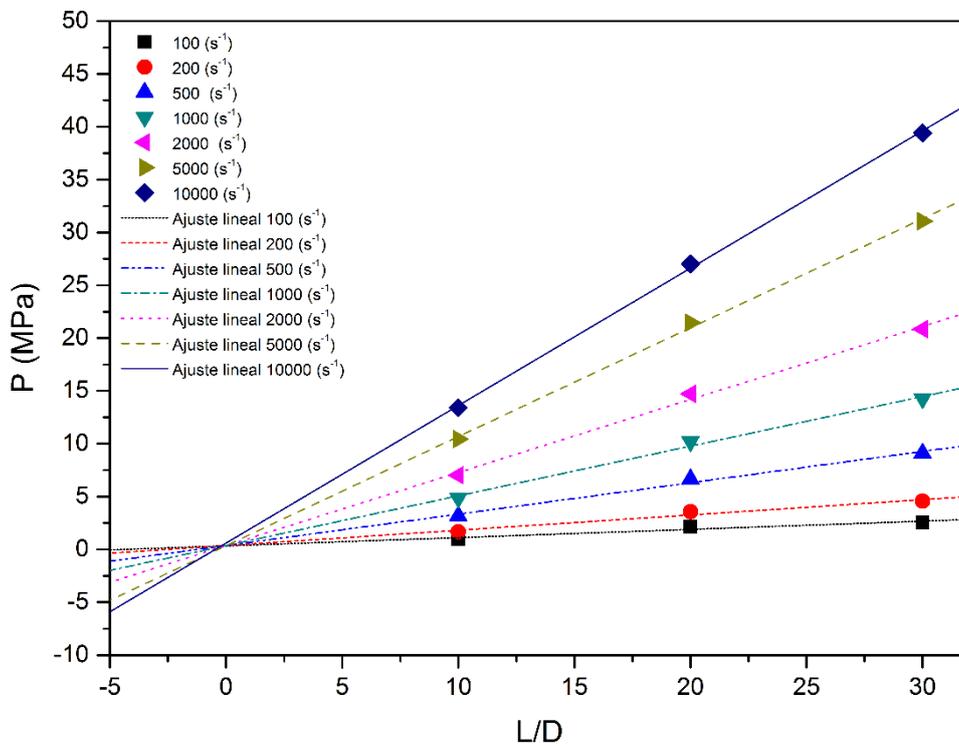


Figura 77.- Representación de Bagley del BioPE a 210 °C.

En la Tabla 27 se muestran los valores de “e” obtenidos para el BioPE. El parámetro “e” nos cuantifica la longitud adicional de la boquilla equivalente a la sobrepresión producida por el cambio de sección. Se advierte que los valores son bajos y la sobrepresión es más pronunciada a bajas velocidades de cizalla.

Tabla 27.- Valores del parámetro “e” para el BioPE.

$\gamma_{app} (s^{-1})$	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
“e” (190 °C)	-2,82	-1,15	-0,51	-0,08	-0,02	-0,20	-0,52
“e” (210 °C)	-4,24	-2,54	-1,23	-0,77	-0,52	-0,34	-0,47

Tras aplicar la ecuación (6), se obtienen los valores corregidos del esfuerzo cortante (τ_{corr}), los cuales se muestran en la Tabla 28.

Tabla 28.- Valores del esfuerzo cortante corregido para el BioPE.

$\gamma_{app} (s^{-1})$	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
τ_{corr} (190 °C)	28225,00	50931,25	96781,25	146756,2	207587,5	293875,0	364687,5
τ_{corr} (210 °C)	19482,50	36164,58	74212,50	117558,3	172904,1	257979,1	325083,3

Por otro lado, para corregir la velocidad de cizalla se ha utilizado la corrección de Weissenberg–Rabinowitsch ([113] *Rabinowitsch, 1929*), ya que el polímero en estado fundido no se comporta como un fluido Newtoniano, sino de manera pseudoplástica. La expresión para el cálculo de la velocidad de cizalla real se muestra en la ecuación (7).

$$\gamma_{corr} = \left(3 + \frac{1}{n}\right) \cdot \frac{\gamma_{app}}{4} \quad (7)$$

Siendo:

- $\gamma_{corr} (s^{-1})$ -> Velocidad de cizalla corregida.
- $n (-)$ -> Pendiente de la relación entre la velocidad de cizalla y el esfuerzo cortante.
- $\gamma_{app} (s^{-1})$ -> Velocidad de cizalla aparente.

En la ecuación (7) se observa que para calcular la velocidad de cizalla corregida es necesario conocer la pendiente de la curva $\log(\tau_{corr}) - \log(\gamma_{app})$. Para poder evaluar la pendiente de dicha curva se ha ajustado la misma a una ecuación de tercer grado. En la Figura 78 y en la Tabla 29 se observa

que el ajuste es óptimo, ya que los valores ajustados y los reales son prácticamente iguales. Al tratarse de una curva, la pendiente no se mantiene constante, por lo que se ha dividido la curva en siete tramos y se ha calculado la pendiente en los puntos donde se conoce la velocidad de cizalla aparente.

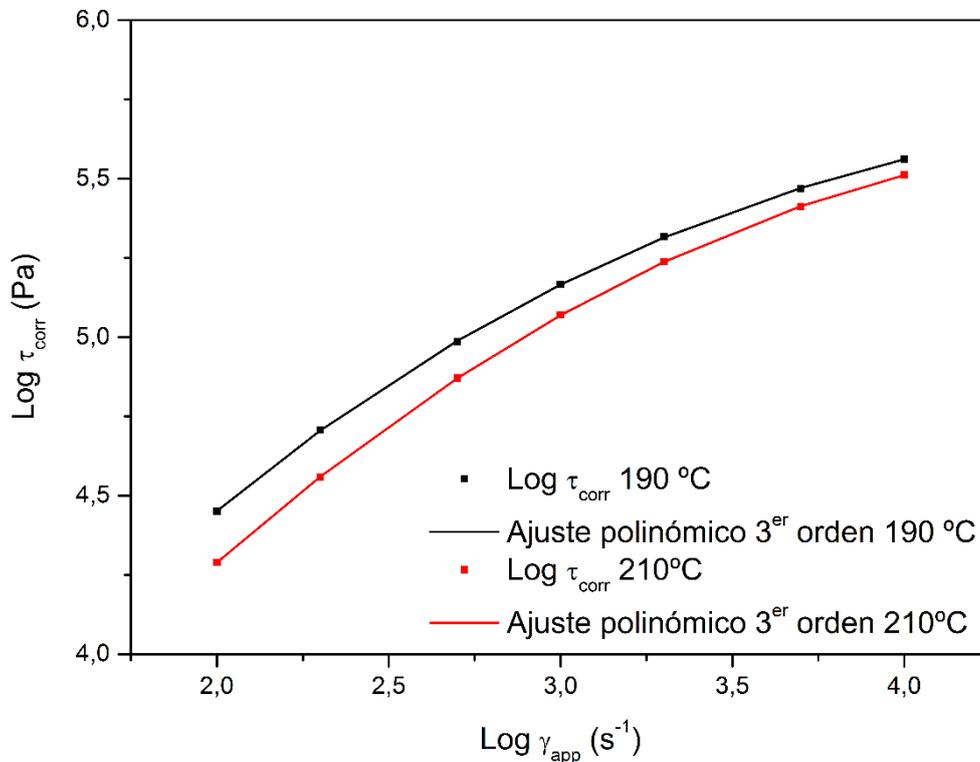


Figura 78.- Ajuste polinómico para el cálculo de las pendientes (BioPE a 190 °C y 210 °C).

Tabla 29.- Ajuste de la velocidad de cizalla del BioPE a 190 °C (Corrección de Rabinowitch).

$\gamma_{\text{app}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
log $\gamma_{\text{app}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	2,000	2,300	2,700	3,000	3,300	3,700	4,000
log $\tau_{\text{corr}} \text{ (Pa)}$	4,451	4,707	4,986	5,167	5,317	5,468	5,562
log $\tau_{\text{ajustado}} \text{ (Pa)}$	4,451	4,705	4,989	5,166	5,315	5,471	5,561
n (pendiente)	0,905	0,786	0,641	0,540	0,448	0,338	0,265

En la Tabla 30 y en la Figura 78 se muestran los resultados de la Corrección de Rabinowitch para el BioPE a 210 °C. Se observa que los resultados son consistentes, ya que el comportamiento es similar al obtenido a 190 °C. La curva $\text{Log } \tau \text{ vs Log } \gamma$ a 210 °C está ligeramente desplazada hacia abajo, lo cual es debido a que, a mayores temperaturas, para la misma velocidad de cizalla, el esfuerzo cortante necesario es menor. En la Figura 78 también se

aprecia que, aunque la curva está desplazada, su morfología es similar, es decir el comportamiento que presenta el BioPE frente a la velocidad de cizalla para el esfuerzo cortante es el mismo, independiente de la temperatura. Esto se ratifica con los valores de las pendientes, ya que para el mismo tramo ambas curvas presentan valores similares.

Tabla 30.- Ajuste de la velocidad de cizalla del BioPE a 210 °C (Corrección de Rabinowitch).

$\gamma_{app} (s^{-1})$	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
log $\gamma_{app} (s^{-1})$	2,000	2,300	2,700	3,000	3,300	3,700	4,000
log $\tau_{corr} (Pa)$	4,290	4,558	4,870	5,070	5,238	5,412	5,512
log $\tau_{ajustado} (Pa)$	4,289	4,560	4,870	5,069	5,237	5,413	5,511
n (pendiente)	0,952	0,848	0,712	0,610	0,508	0,375	0,276

Tabla 31.- Valores de la velocidad de cizalla corregida para el BioPE.

$\gamma_{app} (s^{-1})$	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
$\gamma_{corr} (190 \text{ } ^\circ\text{C})$	79,83	213,6	570,1	1212,78	2616,2	7445,3	16945,5
$\gamma_{corr} (210 \text{ } ^\circ\text{C})$	101,2	208,9	550,5	1159,9	2483,5	7079,7	16568,2

Una vez se dispone de la velocidad de cizalla y del esfuerzo cortante reales, se puede calcular la viscosidad real (η), empleando para ello la expresión (8):

$$\eta = \frac{\tau_{corr}}{\gamma_{corr}} \quad (8)$$

Dónde:

- η (Pa·s) -> Viscosidad.
- τ_{corr} (Pa) -> Tensión de cizalla corregida.
- γ_{corr} (s^{-1}) -> Velocidad de cizalla corregida.

Tras sustituir los valores del esfuerzo cortante corregido (Tabla 28) y de la velocidad de cizalla corregida (Tabla 31) en la ecuación (8), se obtienen los valores de la viscosidad real del polímero. En la Figura 79 se muestran las curvas de la viscosidad real del BioPE para las dos temperaturas estudiadas. Se observa un claro comportamiento pseudoplástico independientemente de la temperatura aplicada. Por otro lado, se puede apreciar que el efecto de la temperatura sobre la viscosidad es más acusado a bajas velocidades de

cizalla, ya que a medida que aumenta la velocidad de cizalla el efecto de la temperatura se diluye y las curvas se aproximan.

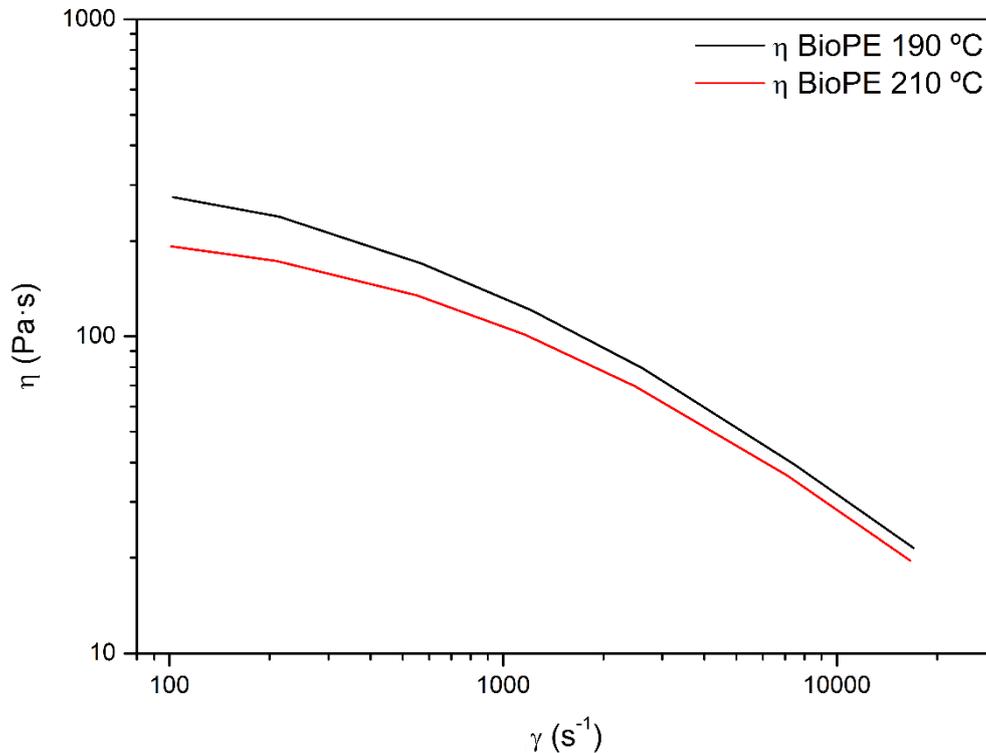


Figura 79.- Valores reales de la viscosidad para el BioPE a 190 °C y 210 °C.

2.1.1.2. Caracterización reológica de los compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*.

El procedimiento expuesto en el punto anterior también se ha utilizado para caracterizar los compuestos de BioPE como matriz polimérica, *Thymus Moroderi* como carga y PEGM como agente compatibilizante.

En la Tabla 32 se muestran los resultados de las presiones obtenidas para todas las concentraciones de carga de residuo lignocelulósico estudiadas. Se puede apreciar como al aumentar la cantidad de partículas de *Thymus* en la formulación de los biocompuestos, se incrementa la presión necesaria para hacer fluir el compuesto a una velocidad de cizalla establecida.

Los resultados experimentales de las presiones se han utilizado para calcular los valores de viscosidad real para las distintas composiciones de BioPE/*Thymus Moroderi*. En la Figura 80 se muestran las curvas de las viscosidades reales tras aplicar las correcciones de Bagley y Rabinowitch para una temperatura de 190°C. Todas las concentraciones presentan un comportamiento pseudoplástico, que es más acusado cuanto mayor es el porcentaje de carga adicionado. Se observa una clara dependencia de la

viscosidad con la cantidad de residuo de *Thymus* en el compuesto, ya que a medida que aumenta el porcentaje de éste, aumenta correlativamente la viscosidad. Por otro lado, el efecto del aumento de viscosidad con la carga se diluye según se incrementa la velocidad de cizalla, como consecuencia del mayor comportamiento pseudoplástico de los compuestos con más carga.

Tabla 32.- Valores de presión en el reómetro a 190 °C para la boquilla L/D=10.

$\dot{\gamma}_{app}$ (s ⁻¹)	BioPE	PE-10TM-1,0PEGM	PE-20TM-2,0PEGM	PE-30TM-3,0PEGM	PE-40TM-4,0PEGM	PE-50TM-5,0PEGM
10 ²	1,21	1,85	2,02	2,59	3,32	6,17
2*10 ²	2,05	2,73	3,17	3,98	4,98	8,13
5*10 ²	3,87	5,01	5,69	6,74	7,99	12,62
10 ³	5,67	7,18	8,10	9,20	10,4	17,1
2*10 ³	8,19	9,86	10,8	12,7	14,9	21,4
5*10 ³	11,8	14,2	15,3	17,5	20,0	24,9
10 ⁴	15,0	18,6	19,3	21,7	24,4	30,1

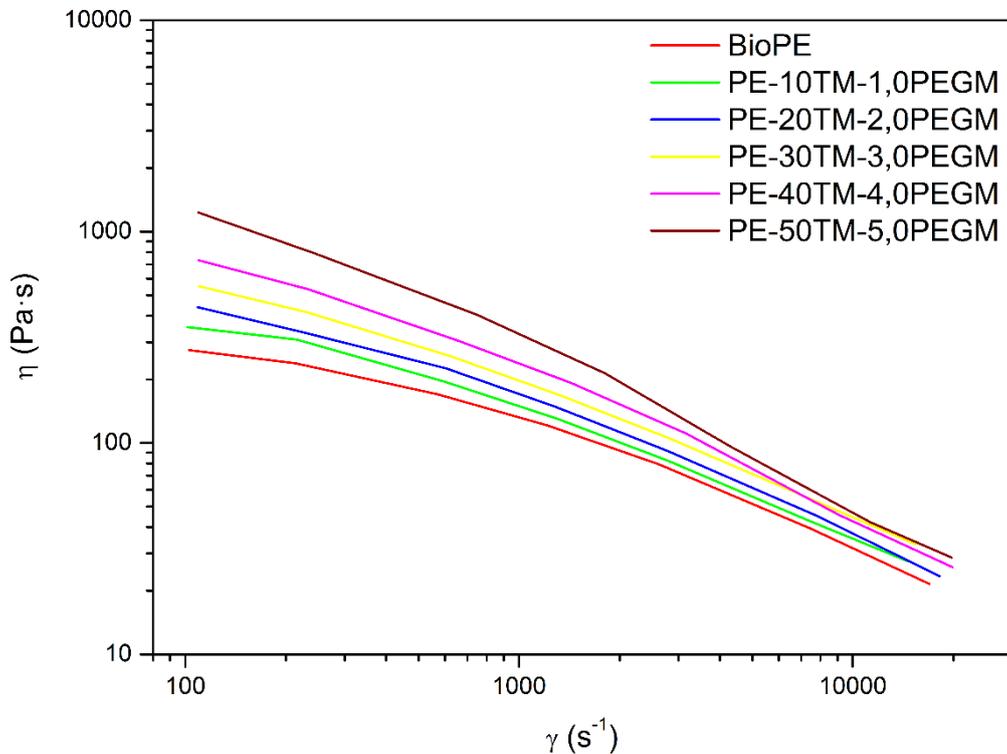


Figura 80.- Valores reales de la viscosidad a 190 °C del BioPE y de los materiales compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

2.2. MODELIZACIÓN REOLÓGICA.

Los datos experimentales de la viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla han sido correlacionados satisfactoriamente a través de la aplicación del modelo de Cross-WLF. La modelización reológica se ha realizado por varios motivos. Por un lado, disponer de los valores de los parámetros del modelo permite cuantificar distintas medidas de la viscosidad y como consecuencia es posible realizar un análisis más exhaustivo de la reología. Por otro lado, es necesario disponer de los valores del modelo de Cross-WLF para realizar una correcta simulación del flujo de llenado mediante Moldflow®.

El modelo de Cross-WLF destaca por realizar un correcto ajuste al complejo comportamiento reológico de los polímeros termoplásticos. Los polímeros presentan un comportamiento reológico complicado ya que, a bajas velocidades de cizalla o a cizalla prácticamente nula, la viscosidad del material se mantiene prácticamente constante (comportamiento Newtoniano), pero a velocidades de cizalla medias y altas, la viscosidad decrece rápidamente con la velocidad de cizalla (comportamiento pseudoplástico). Es por esto por lo que la modelización del comportamiento reológico de los polímeros es tan compleja, ya que la viscosidad además de presentar una alta dependencia respecto a la velocidad de cizalla a la que está sometido el proceso, también depende la temperatura del material durante el proceso, así como de la presión a la que está sometido el material durante el proceso.

2.2.1. Modelo de Cross-WLF.

El modelo reológico de Cross es uno de los más aplicados hoy en día. Se emplea en prácticamente todos los paquetes de software, tanto en los de investigación del comportamiento reológico, como en los paquetes de simulación del flujo de un polímero en estado fundido.

La expresión del modelo de Cross es la siguiente:

$$\eta(\dot{\gamma}, T_m, p) = \frac{\eta_0(T_m, p)}{1 + \left(\frac{\eta_0(T_m, p)}{\tau^*} \cdot \dot{\gamma} \right)^{(1-n)}} \quad (9)$$

Dónde:

- η (Pa·s) -> Viscosidad.
- η_0 (Pa·s) -> Viscosidad del material en condiciones de cizalla nula.
- τ^* (Pa) -> Constante del modelo que señala la tensión de cizalla a partir de la cual se inicia el comportamiento pseudoplástico del material.

- n (-) -> Constante del modelo que simboliza, con la forma $(1-n)$, la pendiente del comportamiento pseudoplástico del material.

Para la determinación de la viscosidad del material en condiciones de cizalla nula se considera la expresión (10) de Williams-Landel-Ferry (WLF) ([150] Williams y col., 1955).

$$\eta_0(T_m, p) = \begin{cases} D_1 \cdot e^{\left(\frac{-A_1 \cdot (T_m - \tilde{T})}{A_2 + (T_m - \tilde{T})}\right)}, & \text{si } T_m \geq \tilde{T} \\ \infty, & \text{si } T_m < \tilde{T} \end{cases} \quad (10)$$

$$A_2 = \tilde{A}_2 + D_3 \cdot p$$

$$\tilde{T} = D_2 + D_3 \cdot p$$

Siendo:

- \tilde{T} (K) -> La temperatura de transición vítrea del material, dependiente de la presión.
- D_1 (Pa·s) -> Constante del modelo que determina la viscosidad del material, en condiciones de cizalla nula, a la temperatura de transición vítrea del material y a presión atmosférica.
- D_2 (K) -> Constante del modelo que registra la temperatura de transición vítrea del material a presión atmosférica.
- D_3 (K·Pa⁻¹) -> Constante del modelo que simboliza la variación de la temperatura de transición vítrea del material en función de la presión.
- A_1 (-) -> Constante del modelo que muestra la sensibilidad del polímero a la temperatura.
- \tilde{A}_2 (K) -> Constante del modelo que depende de la tipología del material que está siendo considerado.

El uso de este modelo supone pues la necesidad de determinar un total de 7 parámetros (n , τ^* , D_1 , D_2 , D_3 , A_1 y \tilde{A}_2). Se ha empleado el modelo reológico de Cross, junto con la expresión de WLF, en la presente investigación, ya que modeliza con gran exactitud toda la curva de viscosidad, desde el comportamiento Newtoniano, hasta la zona pseudoplástica, incluyendo la zona de transición, zonas todas ellas importantes para la evaluación tanto de las condiciones de llenado, como de compactación. Además, la expresión simplifica el cálculo del tramo pseudoplástico al considerar lineal la pendiente de dicho tramo en escala logarítmica, lo cual favorece la interpretación de los resultados.

2.2.2. Determinación de los parámetros del modelo de Cross-WLF.

Para la completa caracterización del comportamiento reológico es necesaria la determinación de los siete parámetros del modelo de Cross-WLF, tanto para los diferentes biocompuestos, como para el material de la matriz sin carga (el BioPE). Los parámetros del modelo de Cross-WLF se pueden dividir en dos grupos en función de su dependencia de las características físicas del polímero. En este sentido, se propone la diferenciación entre los parámetros del modelo de la siguiente forma:

- Parámetros independientes: D_2 , D_3 y \tilde{A}_2 . Son aquellos que están relacionados con el comportamiento intrínseco del material y, o bien, dependientes básicamente del HDPE como material genérico, o bien, completamente independientes.
- Parámetros dependientes: n , τ^* , D_1 y A_1 . Sus valores son particulares de cada grado de HDPE, así como de cada formulación del material compuesto.

2.2.2.1. Parámetros independientes.

La temperatura de transición vítrea es un parámetro de gran importancia en el proceso de inyección de polímeros, ya que indica la temperatura inicial a partir de la cual el polímero cambia de un estado rígido y quebradizo, a otro blando y maleable, y por tanto procesable. En el modelo de Cross-WLF se representa la temperatura de transición vítrea con el parámetro D_2 . La determinación de este valor D_2 de los distintos biocompuestos y del BioPE se ha realizado mediante un análisis mecánico-dinámico (DMA) de las diferentes muestras.

En la Figura 81 se muestran los resultados de realizar un ensayo DMA tanto al BioPE virgen, como a uno de los biocompuestos del estudio, en concreto el formulado con un 30% de carga de *Thymus Moroderi*. La curva del módulo de almacenamiento (G') aumenta de valores al incorporar la carga lignocelulósica, lo que indica que la adición de *Thymus* rigidiza el material compuesto como ya se vio en apartados anteriores. Para los dos materiales analizados se observa que el módulo de almacenamiento disminuye a medida que aumenta la temperatura, lo cual es debido al ablandamiento de los materiales. Este ablandamiento es más pronunciado en el material virgen comparado con el compuesto, ya que la carga no se ablanda con la temperatura. El análisis del factor dinámico de pérdida ($\tan \delta$) presenta un pico localizado a -125 °C que revela el valor de la temperatura de transición vítrea, T_g . Se observa el mismo valor de la temperatura de transición vítrea tanto para el BioPE puro, como para los compuestos formulados a partir de él, en los que se ha variado el porcentaje de contenido de partículas de *Thymus Moroderi*. Esto indica que la carga de *Thymus* no afecta a la

temperatura de transición vítrea de la matriz de BioPE de los compuestos y por lo tanto la T_g se va a considerar constante para todas las composiciones.

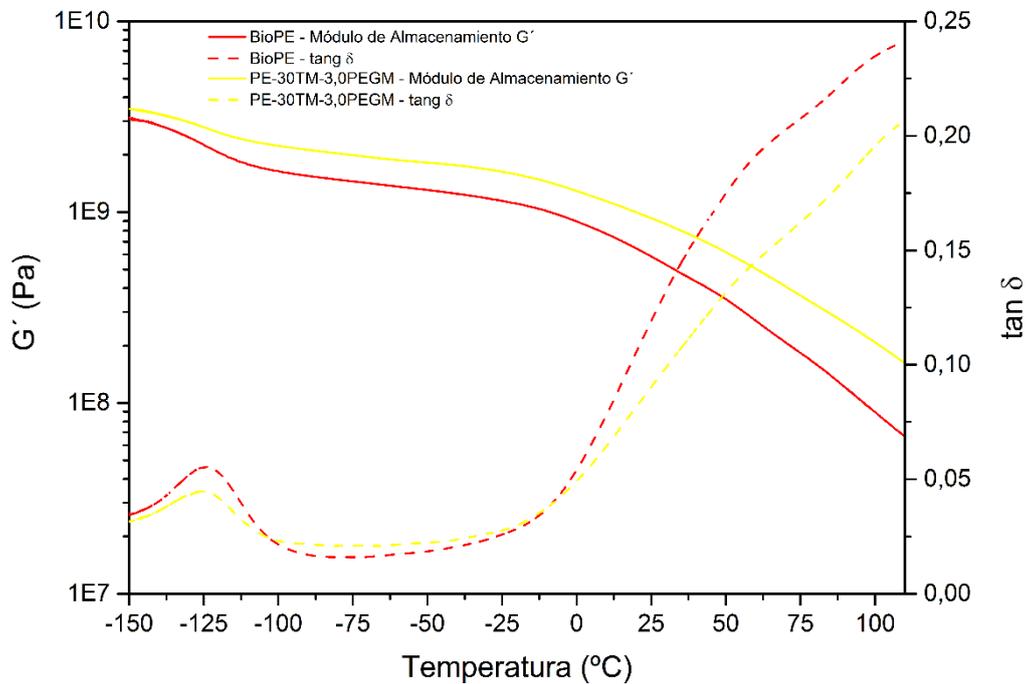


Figura 81.- Variación del módulo de almacenamiento, G' , y del factor dinámico de pérdida, $\tan \delta$, respecto a la temperatura, para el BioPE y para el BioPE/30% Thymus/10% PEGM.

$$D_2 = -125^\circ C = 148,15 K \quad (11)$$

El parámetro D_3 cuantifica la variación de la temperatura de transición vítrea en relación a la presión del material, la cual se mantiene prácticamente invariable:

$$D_3 = \frac{\partial T_g}{\partial p} \cong 0,25 K / MPa \quad (12)$$

Según el modelo de Williams-Landel-Ferry los parámetros D_2 y D_3 indican cómo se comporta el material en relación a la transición vítrea, así que se pueden asociar directamente a los valores de temperatura de transición vítrea y de variación de la temperatura de transición con la presión.

Según el modelo WLF, se deduce que para el caso de polímeros el parámetro \tilde{A}_2 tiene un valor muy estable, por lo que se puede considerar como una constante del modelo.

$$\tilde{A}_2 = 51,6 K \quad (13)$$

Y en consecuencia, tras sustituir los parámetros independientes en la ecuación (10) del modelo WLF, por sus valores determinados en las expresiones (11), (12) y (13), tanto para el BioPE de origen natural, como para los diferentes compuestos de BioPE/*Thymus Moroderi*, se obtiene:

$$\eta_0 = \begin{cases} D_1 \cdot e^{\left(\frac{-A_1 \cdot (T - \tilde{T})}{A_2 + (T - \tilde{T})}\right)}, & \text{si } T \geq \tilde{T} \\ \infty, & \text{si } T < \tilde{T} \end{cases} \quad (14)$$

$$A_2 = 51,6 + 0,25 \cdot 10^{-6} \cdot p$$

$$\tilde{T} = 148,15 + 0,25 \cdot 10^{-6} \cdot p$$

2.2.2.2. Parámetros dependientes.

Para determinar los valores de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF, tanto del BioPE, como de los distintos biocompuestos que lo utilizan como matriz, es necesario partir de las mediciones experimentales realizadas con el reómetro capilar, las cuales ofrecen valores de viscosidad en función de la temperatura y de la velocidad de cizalla.

Para obtener los valores dependientes del modelo, se ha considerado que los parámetros independientes (D_2 , D_3 y \tilde{A}_2) se mantienen constantes para todas las formulaciones analizadas. Para la determinación de los cuatro parámetros dependientes (η , τ^* , D_1 y A_1) se han utilizado los valores de la caracterización reológica del apartado anterior y se han ajustado al modelo de Cross-WLF, utilizando un criterio de aproximación por minimización de la función Chi Cuadrado.

La resolución de la ecuación (15) se debe realizar usando un proceso iterativo. Para ello se ha empleado el software de análisis matemático PTC Mathcad Prime® 3.0. De esta manera se asegura una correlación entre los resultados estimados, y los datos obtenidos experimentalmente, cercana a la unidad, junto a una minimización de la probabilidad del análisis de Chi-Cuadrado.

$$\text{mínimo} \sum_i \left(\frac{(X_i \text{ experimental} - X_i \text{ estimado})^2}{X_i \text{ estimado}} \right) \quad (15)$$

Tras aplicar las anteriores premisas se calculan los cuatro parámetros dependientes, teniendo en cuenta el significado físico de los parámetros en el modelo de Cross-WLF.

De acuerdo al modelo de Cross, el parámetro "n" cuantifica la pendiente del tramo pseudoplástico de la curva viscosidad-velocidad de cizalla.

El parámetro " τ^* " cuantifica la tensión de cizalla a partir de la cual el polímero pasa de presentar un comportamiento Newtoniano, a presentar un comportamiento pseudoplástico.

El parámetro " D_1 " cuantifica la viscosidad del material, a presión atmosférica, en condiciones de cizalla nula y a la temperatura de transición vítrea del material.

Por último, el parámetro " A_1 " cuantifica la sensibilidad del polímero a la temperatura.

La Tabla 33 muestra los valores de los cuatro parámetros dependientes para el BioPE virgen y para los diferentes compuestos analizados.

Tabla 33.- Parámetros dependientes del BioPE y de los materiales compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

	n (-)	τ^* (Pa)	D_1 (Pa·s)	A_1 (-)
BioPE	0,202	1,981*10 ⁵	4,021*10 ²²	53,79
PE-10TM-1,0PEGM	0,229	1,706*10 ⁵	4,286*10 ¹⁹	54,37
PE-20TM-2,0PEGM	0,243	1,569*10 ⁵	2,601*10 ²⁴	57,81
PE-30TM-3,0PEGM	0,257	1,396*10 ⁵	9,592*10 ²⁸	69,44
PE-40TM-4,0PEGM	0,263	1,311*10 ⁵	4,675*10 ³¹	76,38
PE-50TM-5,0PEGM	0,269	1,189*10 ⁵	2,479*10 ³⁷	90,89

2.2.2.3. Validación del modelizado.

Una vez se dispone de los valores de los parámetros del modelo de Cross-WLF, tanto dependientes, como independientes, es necesario validar la modelización. Para ello se han comparado las mediciones experimentales, con los valores de viscosidad obtenidos a partir del modelo de Cross-WLF, tras proceder a sustituir los valores obtenidos de los parámetros.

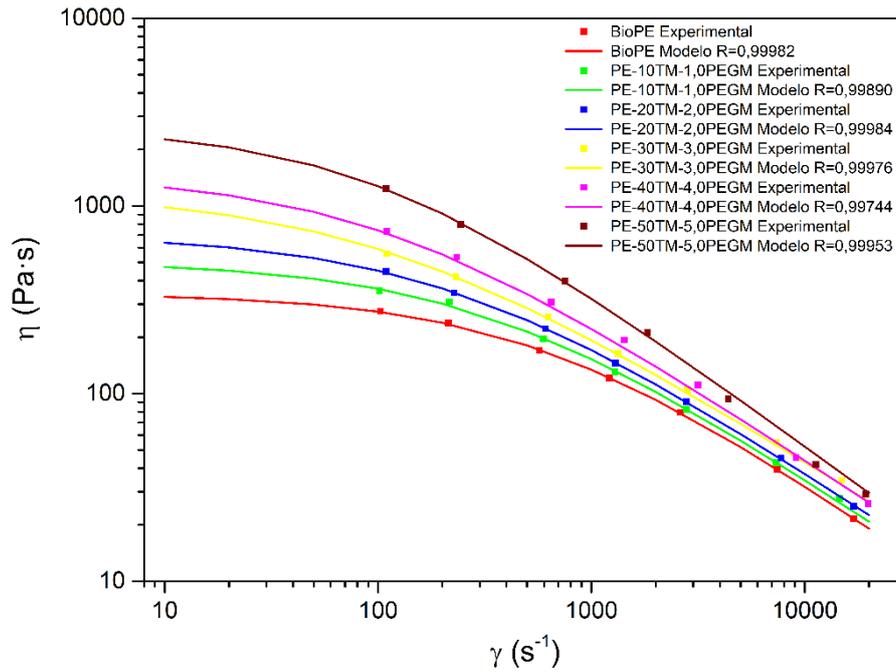


Figura 82.- Comparación de los valores reológicos experimentales respecto a las curvas obtenidas con los parámetros del modelo de Cross-WLF a 190 °C, para el BioPE, y para los materiales compuestos BioPE/Thymus Moroderi/PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

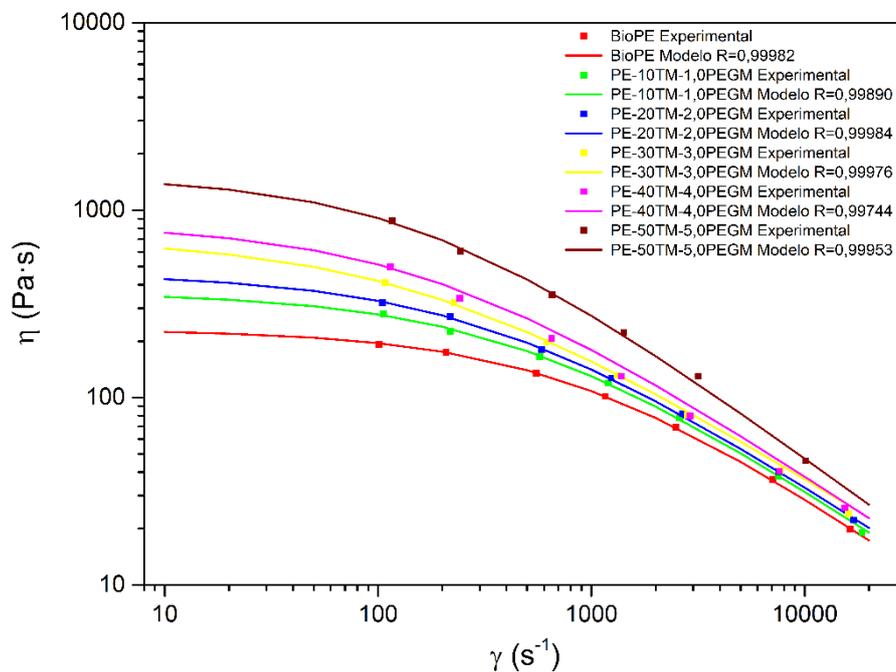


Figura 83.- Comparación de los valores reológicos experimentales respecto a las curvas obtenidas con los parámetros del modelo de Cross-WLF a 210 °C, para el BioPE, y para los materiales compuestos BioPE/Thymus Moroderi/PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

En la Figura 82 y en la Figura 83 se muestran tanto los resultados experimentales, como los obtenidos por el modelo a 190 °C y a 210 °C respectivamente. Para todas las composiciones se observa un índice de correlación cercano a la unidad. Por lo tanto, se considera que el ajuste de los parámetros ha sido satisfactorio y se puede utilizar el modelo para poder predecir el comportamiento de los compuestos en unas condiciones diferentes a las ensayadas, como por ejemplo a distintas temperaturas o a otras velocidades de cizalla.

2.2.3. Análisis de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF.

En este apartado se procede a analizar la evolución de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF al variar la cantidad de carga de residuo lignocelulósico de *Thymus Moroderi* incorporada dentro del compuesto. Este análisis permite entender mejor como afectan los diferentes porcentajes de carga a la viscosidad de los biocompuestos objeto de estudio, y, en consecuencia, a la procesabilidad de los mismos por inyección.

2.2.3.1. Análisis del parámetro n .

El tramo pseudoplástico del comportamiento reológico de los polímeros se caracteriza por una disminución acusada de la viscosidad con la velocidad de cizalla. Para cuantificar esa disminución se utiliza el parámetro " n ", que con la forma $(1-n)$ mide la pendiente del tramo pseudoplástico. Así pues " n " tiene un valor que oscila entre 0 y 1. Valores de " n " cercanos a la unidad indican que el polímero se comporta de manera Newtoniana, mientras que valores de " n " cercanos a cero indican un comportamiento pseudoplástico más acusado. Desde el punto de vista de la fabricación, es interesante manejar bajos valores de " n " que permiten obtener viscosidades menores para la misma velocidad de cizalla. En cuanto a los biocompuestos analizados objeto de estudio, estos presentan un comportamiento más Newtoniano cuanto mayor es el contenido en carga de *Thymus Moroderi*, lo que provoca una dilución del efecto de la pseudoplasticidad.

2.2.3.2. Análisis del parámetro τ^* .

La constante del modelo de Cross que indica la tensión de cizalla a partir de la cual finaliza el comportamiento Newtoniano y se inicia el comportamiento pseudoplástico se representa como " τ^* ". Este parámetro es muy importante desde el punto de vista de la procesabilidad, ya que cuanto más bajo sea antes se inicia el comportamiento pseudoplástico, el cual se caracteriza por una caída brusca de viscosidad a medida que aumenta la velocidad de cizalla. Así pues, si se adelanta el punto inicial de ese tramo se pueden conseguir viscosidades más bajas sin variar las condiciones de procesado, y por lo tanto

se pueden aplicar presiones más bajas y el material llenará más fácilmente la cavidad del molde. Consecuentemente " τ^* " es un parámetro importante para analizar la etapa de llenado del proceso de inyección.

En la Tabla 33 se observa la evolución de " τ^* " con respecto a la cantidad de partículas de residuo de *Thymus Moroderi* adicionada. Se concluye que a medida que aumenta la carga disminuye el valor de " τ^* ". Es decir, la adición de carga de *Thymus* adelanta el comportamiento pseudoplástico del biocompuesto, lo que facilita su manufactura en procesos que trabajan a velocidades de cizalla medias y altas, como los procesos de extrusión e inyección. De este modo, el régimen Newtoniano se acorta y la región donde la velocidad de cizalla no afecta a la viscosidad se reduce. Por lo tanto, se puede decir que el avance del comportamiento pseudoplástico contrarresta ligeramente el aumento de viscosidad causado por el contenido de carga.

2.2.3.3. Análisis del parámetro D_1 .

El parámetro " D_1 " muestra la viscosidad del polímero en condiciones de presión atmosférica, temperatura de transición vítrea y cizalla nula. Las condiciones a las que cuantifica el comportamiento este parámetro no se producen durante el proceso de inyección, siendo que distan mucho unas de otras, como por ejemplo es el caso de la temperatura de transición vítrea del polietileno (-125 °C), respecto a la temperatura de inyección [180 °C, 200 °C]. Además, es un parámetro que representa el comportamiento con una cizalla con valor nulo. Es decir, cuantifica el comportamiento de la fase de compactación del proceso de inyección, donde no hay cizalla del polímero.

A pesar de que las condiciones a las que cuantifica el comportamiento " D_1 " son muy diferentes a las aplicadas en este estudio, se ha realizado el análisis de su comportamiento, ya que facilita la percepción de cómo afecta la variación de la cantidad de carga a la viscosidad.

" D_1 " muestra unos valores muy elevados, ya que representa la viscosidad del biocompuesto a -125 °C y sin cizalla. Se observa que al aumentar el porcentaje de carga de residuo lignocelulósico de *Thymus Moroderi* se produce un incremento muy acusado del parámetro " D_1 ". Esto es debido a que la carga, con esas condiciones, penaliza el flujo.

2.2.3.4. Análisis del parámetro A_1 .

El parámetro " A_1 " es una constante del modelo que cuantifica la sensibilidad del polímero a la temperatura. Este es un parámetro importante desde el punto de vista de los procesos de fabricación que trabajan a altas temperaturas, tales como las temperaturas típicas del proceso de moldeo por inyección. Altos valores de " A_1 " suponen una alta influencia de la temperatura sobre la viscosidad. De este modo, pequeñas variaciones de la temperatura se pueden traducir rápidamente en reducciones de viscosidad y por lo tanto

en mejoras en la procesabilidad. Se observa una pronunciada tendencia alcista de "A₁" con el aumento de carga de *Thymus*, por lo que se puede concluir una correlación directa entre el porcentaje de carga y la sensibilidad a la temperatura. En la Figura 84 se muestran las curvas de viscosidad de dos composiciones y del BioPE virgen a 190 °C y 210 °C. Se observa que la distancia entre las curvas con la misma composición y diferente temperatura se acrecienta al aumentar la cantidad de *Thymus Moroderi*.

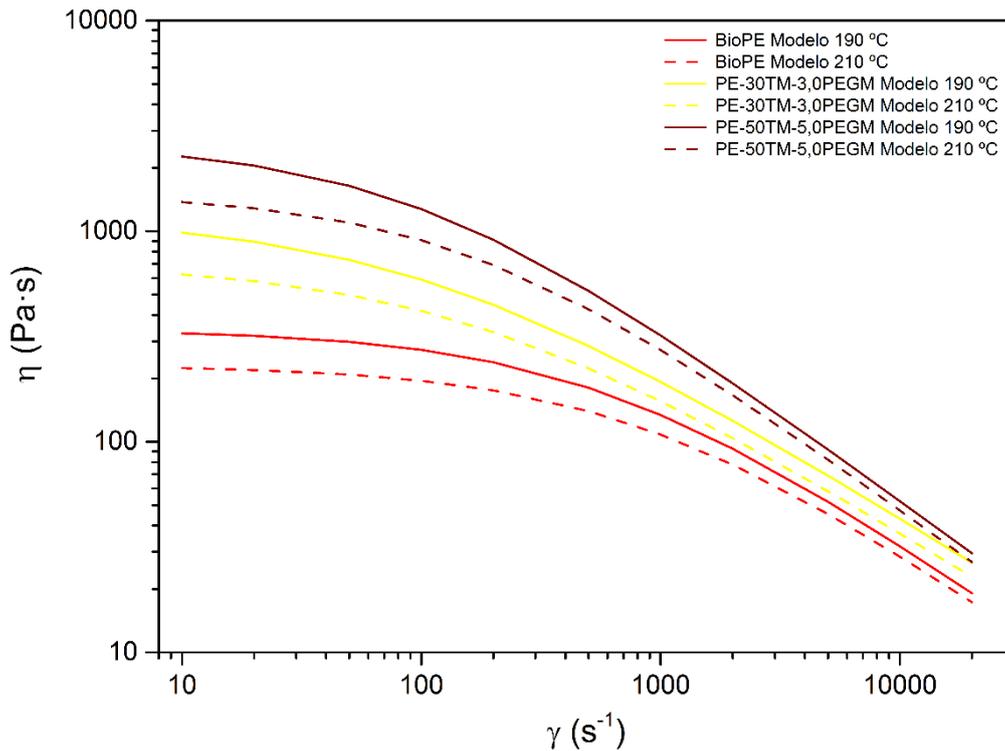


Figura 84.- Curvas de viscosidad a 190 °C y 210 °C del BioPE y de los compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM con un 30% y un 50% en peso de partículas celulósicas.

2.2.3.5. Análisis de η_0 .

Por último, se ha realizado un análisis de la evolución de la viscosidad de cizalla en condiciones de cizalla nula (" η_0 "), en relación a la cantidad de carga. Este análisis se ha realizado a pesar de que " η_0 " no es un parámetro dependiente del modelo, pero se calcula a partir de los parámetros dependientes A₁ y D₁, empleando para ello la ecuación de Williams-Landel-Ferry (14). Si bien " η_0 " tiene un comportamiento similar a D₁, siendo que ambos muestran valores de viscosidad en condiciones de cizalla nula, en el caso de " η_0 " es para temperaturas de procesado, por lo que su análisis adquiere algo más de relevancia. Aun así, " η_0 " no es muy significativo para el estudio, ya que indica la viscosidad en la etapa de compactación del compuesto, tras haber sido inyectado en el molde. Para su cálculo se ha

considerado nulo el valor de la presión, al igual que se realiza en los ensayos efectuados con el reómetro capilar.

En la Tabla 34 se muestra la evolución de " η_0 " respecto a la cantidad de carga de *Thymus Moroderi* adicionada, para una temperatura de 190 °C, que es una temperatura válida para el procesado del BioPE, matriz de los biocompuestos. Tras observar los valores, se puede concluir que el aumento de la viscosidad en condiciones de cizalla nula depende del contenido de carga, así como también de otros parámetros tales como el tamaño y distribución de las partículas, y su forma, tal y como sugirió Părpăriță y col. ([135] Părpăriță y col., 2014). La presencia de biomasa provoca resistencia contra el flujo y aumenta la viscosidad de las muestras.

Tabla 34.- Valores de la viscosidad en condiciones de cizalla nula (" η_0 "), a 190 °C, para el BioPE y para los materiales compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

Muestra	η_0 a 190 °C (Pa·s)
BioPE	340,86
PE-10TM-1,0PEGM	503,82
PE-20TM-2,0PEGM	697,53
PE-30TM-3,0PEGM	1172,7
PE-40TM-4,0PEGM	1468,0
PE-50TM-5,0PEGM	2610,0

2.3. VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO Y ANÁLISIS DE LA PROCESABILIDAD.

En el apartado 2.2.2.3 se han validado los parámetros del modelo de Cross-WLF, comparando los valores reológicos obtenidos experimentales con las curvas resultantes tras sustituir los parámetros en el modelo. Se han logrado índices de correlación cercanos a la unidad, lo que indica la validez de los resultados obtenidos.

En este apartado se va a proceder a efectuar otra validación de los parámetros, pero en este caso de modo experimental. Para realizar la comprobación de la validez de los parámetros se ha utilizado una geometría sencilla (Figura 85), ya que se desea analizar exclusivamente como afecta la viscosidad sobre el flujo de llenado de los materiales compuestos. El empleo de geometrías más complejas interferiría en los resultados.

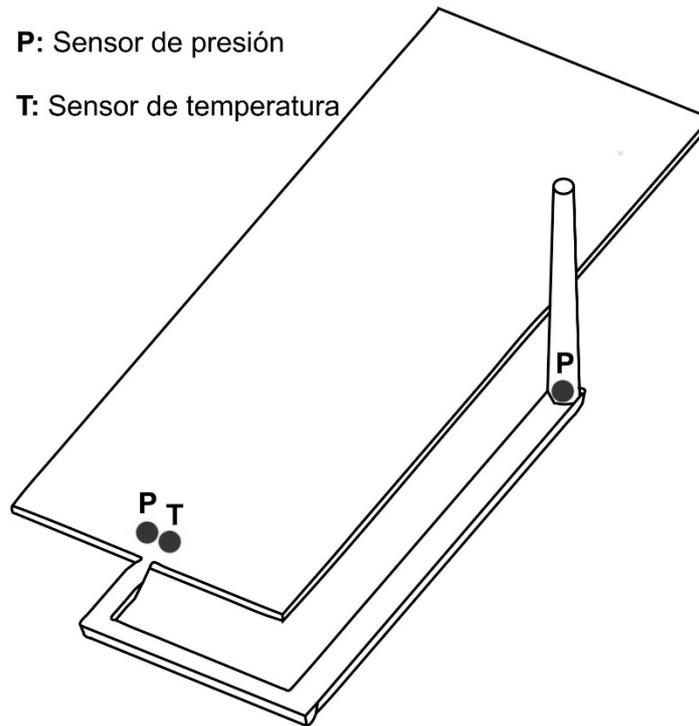


Figura 85.- Geometría utilizada en el estudio.

2.3.1. Determinación del calor específico (c_p).

Para realizar una correcta simulación del proceso de inyección es necesario conocer el calor específico, c_p , de los materiales a simular. Las propiedades térmicas del material se emplean en la simulación de todas las fases del proceso de inyección (llenado, compactación y enfriamiento). Con ellas se predice, entre otros, el comportamiento del polímero cuando entra en contacto con las paredes del molde, el comportamiento en el momento en que ocurre la solidificación del material, o la temperatura de la pieza en cualquier instante.

De esta manera es posible determinar los flujos de calor y se puede predecir la cinética de calentamiento y enfriamiento de los materiales a simular. En la base de datos de Moldflow® únicamente se dispone de un valor para el c_p del HDPE. Pero para conseguir una mayor precisión en los resultados de la simulación es necesario que la base de datos disponga de valores de c_p a diferentes temperaturas.

De acuerdo a la norma ISO 11357-4:2014 ([110]), el calor específico se determina aplicando la siguiente formula:

$$c_p^{sp} = c_p^{cal} \frac{m^{cal} \cdot (P^{sp} - P^{vacío})}{m^{sp} \cdot (P^{cal} - P^{vacío})} \quad (16)$$

Siendo:

- c_p ($J \cdot (g \cdot ^\circ C)^{-1}$) -> Calor específico o capacidad calorífica.
- P (mW) -> Flujo de calor.
- m (g) -> masa.
- Los superíndices indican:
 - sp: muestra.
 - cal: material de calibración.
 - vacío: crisol vacío.

Como material de calibración se utilizó α -alúmina con una pureza del 99,9%. Su capacidad calorífica se obtuvo de la norma. En la Figura 86 se muestra la evolución del calor específico con la temperatura para el BioPE y para los compuestos con distintas concentraciones de *Thymus Moroderi*. Se observa que las curvas del calor específico de los biocompuestos del sistema BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM se pueden dividir en tres etapas diferentes. En la primera etapa, las muestras están en estado sólido, y hay un incremento casi proporcional del calor específico con la temperatura. En la segunda etapa se produce un aumento drástico del c_p debido al proceso de fusión. Posteriormente, en la tercera etapa, el calor específico cae de nuevo cuando el proceso de fusión termina. En esta etapa las muestras ya están en estado fundido y el c_p aumenta proporcionalmente con la temperatura, como cabría esperar, sin ningún cambio abrupto.

Durante el proceso de fusión, el aumento brusco del calor específico es causado por la presencia de dos procesos endotérmicos superpuestos. En primer lugar, el proceso de calentamiento ordinario, en el que el material necesita absorber calor para aumentar su temperatura. Este calor permite un aumento de los movimientos y vibraciones de las cadenas del polímero. En segundo lugar, es importante tener en cuenta que el polietileno es un polímero semicristalino. Una vez que se alcanza cierta temperatura, la estructura cristalina empacada del polietileno necesita suministro de calor adicional para romperse y promover el proceso de fusión, permitiendo así que las cadenas del polímero fluyan. El intervalo de temperaturas del proceso de fusión de todos los compuestos de BioPE/*Thymus* es casi el mismo, pero la temperatura máxima, que es representativa de la velocidad máxima de fusión, varía en función del porcentaje de carga. El calor específico en esta segunda etapa disminuye a medida que la cantidad de carga aumenta, debido al efecto de dilución que proporciona la carga lignocelulósica.

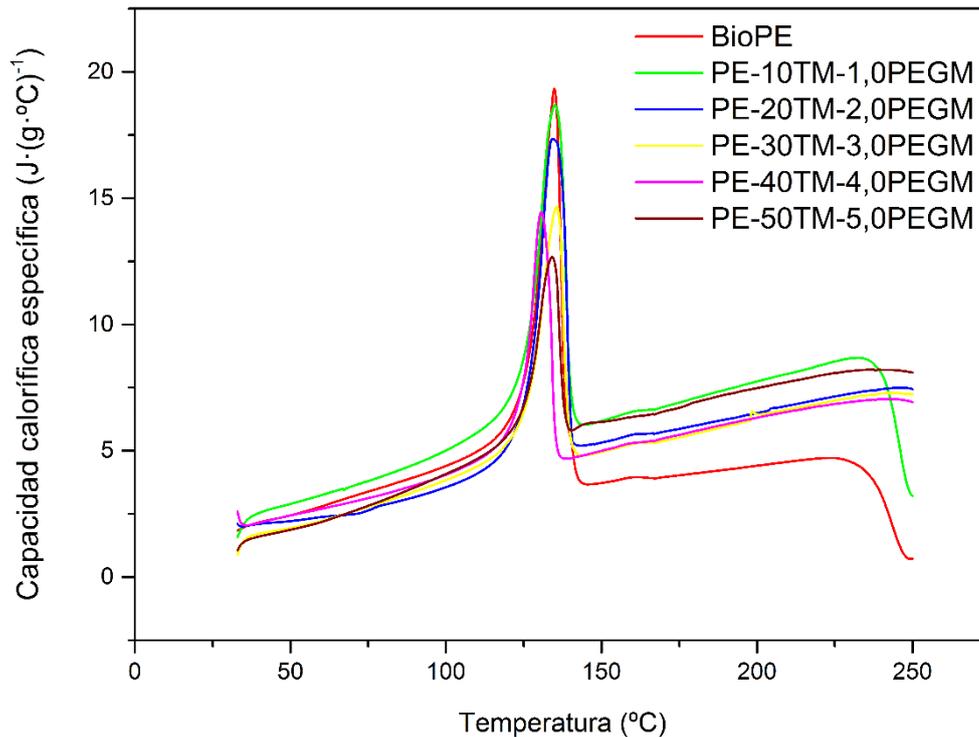


Figura 86.- Variación del calor específico, c_p , respecto a la temperatura, del BioPE y de los materiales compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

2.3.2. Procedimiento de validación experimental.

En este apartado se utiliza un procedimiento de llenado del molde de inyección no estándar, para por un lado validar experimentalmente el ajuste de los parámetros del modelo de Cross-WLF, y para por otro lado ratificar el aumento de viscosidad en función del aumento de cantidad de carga adicionada en los materiales compuestos desarrollados. El procedimiento de llenado se definió empleando la velocidad de llenado más baja que permitiera llenar completamente la cavidad del molde, usando el BioPE matriz, y sin aplicar ninguna presión de compactación adicional. Posteriormente se expulsó la pieza tras dejarla enfriar dentro del molde. El mismo ajuste de máquina obtenido para el BioPE sin carga, se aplicó a los distintos compuestos del sistema BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM, sin modificar ningún parámetro cuando se cambiaba el material a ensayar. Todos los ensayos se realizaron a una temperatura de inyección de 200 °C, con el molde precalentado y mantenido a una temperatura constante de 50 °C. El procedimiento de llenado descrito no atiende a ningún parámetro de productividad, únicamente se ha diseñado para el análisis de la viscosidad y la validación de los parámetros de Cross-WLF.

En la Figura 87 se muestran las curvas de presión obtenidas en el sensor localizado en la base del bebedero. Los valores medidos en ese punto se

pueden considerar como los valores de presión de inyección. Todas las curvas representadas en la figura tienen una geometría similar. Todas ellas muestran una primera etapa en la que no hay valores de presión. Esto es debido a que el procedimiento utilizado tiene programada una velocidad de llenado muy lenta y no se registran valores de presión hasta que no llega el material al sensor. Esta primera etapa es más duradera cuanto mayor es la carga lignocelulósica en el compuesto, lo que indica que, a mayor carga, más alta es la viscosidad del biocompuesto. Posteriormente se observa un aumento violento de la presión. Este es producido por la llegada del material a la base del bebedero. Se observa que se alcanzan valores más grandes de presión, cuanto mayor es la carga en el compuesto. La segunda etapa finaliza para todos los materiales a los cinco segundos, que es el tiempo necesario para llenar la cavidad del molde para el BioPE sin carga. Una vez se ha interrumpido el llenado, la presión cae bruscamente en una tercera etapa. En este procedimiento de llenado no se realiza proceso de compactación y a medida que el material solidifica, disminuye la presión sobre las paredes del molde. La tercera etapa se extiende desde el segundo número cinco, hasta el segundo número quince, momento en que se produce la apertura del molde y la presión disminuye. Se observa que no todos los materiales presentan valores de cero en la cuarta etapa. Esto debido a que la pieza no había sido expulsada de la cavidad por los expulsores, ya que para los compuestos con mayor carga el llenado ha sido incompleto y no han podido actuar los expulsores correctamente.

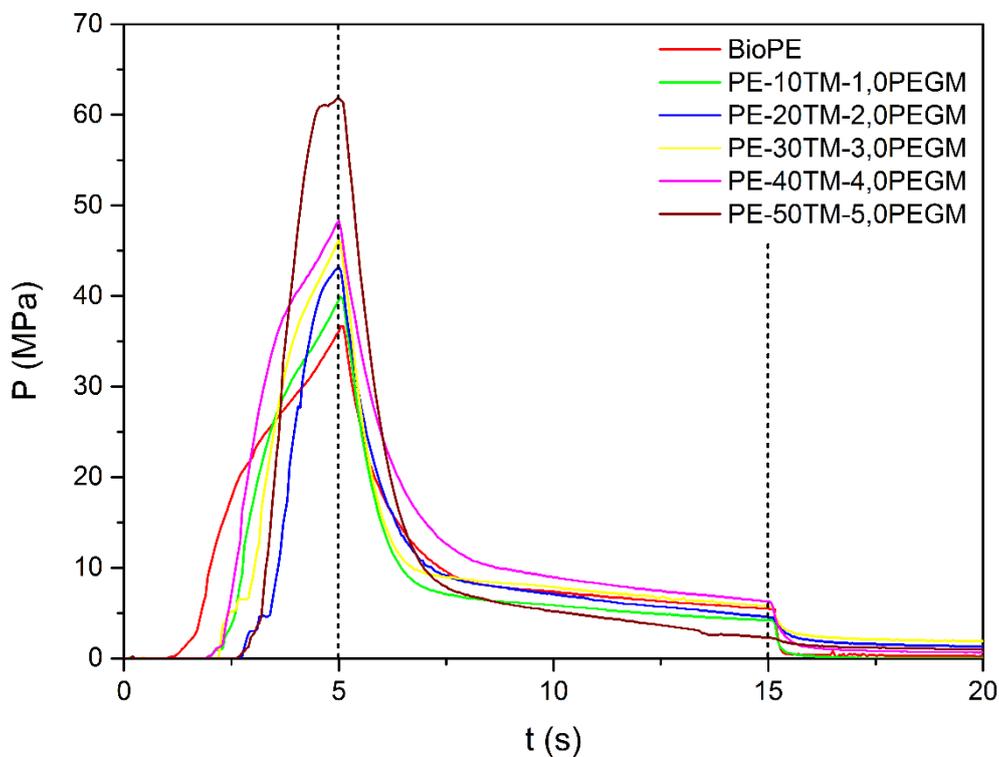


Figura 87.- Variación de la presión en la base del bebedero del BioPE y de los materiales compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

La medida de la temperatura en la entrada de la pieza se muestra en la Figura 88. Al inicio del proceso la temperatura registrada es de 50 °C, debido a que el molde se había atemperado a esa temperatura. Una vez llega el flujo de material, la temperatura sube rápidamente. Se observa una gran disminución de la temperatura máxima alcanzada en la entrada de la pieza, en comparación con la temperatura de inyección (200 °C), producida por la pérdida de calor que sufre el polímero. Por otro lado, se puede apreciar que la pérdida de temperatura es más acusada, cuanto más cantidad de matriz polimérica tiene el compuesto. Esto es debido a que el polímero es mejor conductor de la temperatura que la carga lignocelulósica. La carga de *Thymus* actúa como aislante y evita que disminuya rápidamente la temperatura.

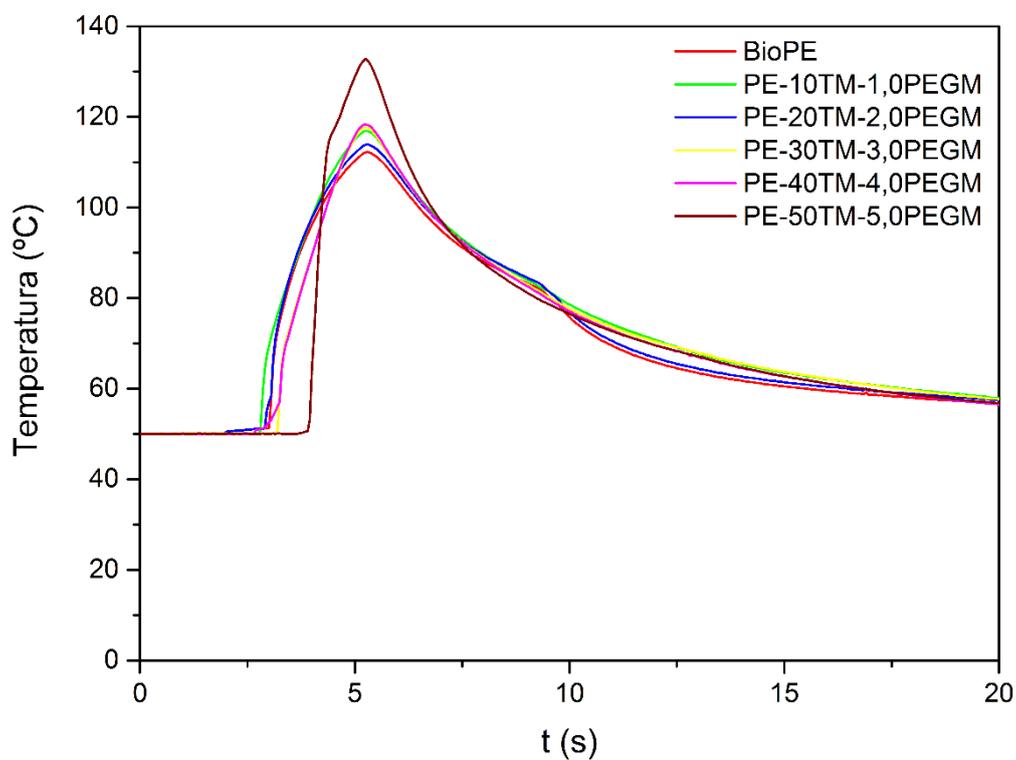


Figura 88.- Variación de la temperatura en la entrada de la pieza para el BioPE y para los materiales compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

Para la validación de los parámetros del modelo de Cross-WLF se han introducido en Moldflow® los valores de los parámetros obtenidos en el apartado anterior, para simular el llenado con las mismas condiciones aplicadas experimentalmente.

Posteriormente se ha comparado la evolución del llenado de la cavidad del molde obtenida por simulación, con el llenado real de la geometría en la máquina de inyección (Figura 89).

Tal y como se ha explicado anteriormente, el procedimiento de llenado está ajustado para llenar la cavidad con el material virgen sin carga, a la velocidad más baja que permite llenar el molde sin que el material solidifique durante el llenado. Se observa que a medida que aumenta la cantidad de carga en los biocompuestos, las piezas presentan un llenado más deficiente. Esto es producido por el aumento de viscosidad que sufren los materiales, con el incremento del porcentaje de carga de *Thymus Moroderi*. Las consecuencias del aumento de la viscosidad se ven ligeramente mejoradas por el efecto aislante de la temperatura que presenta la carga lignocelulósica, que provoca que los compuestos con mayor carga lleguen a la cavidad con temperaturas más altas.

La Figura 89 también sirve para confirmar la validez de los parámetros del modelo de Cross-WLF, ya que existe una gran similitud entre las predicciones de llenado obtenidas por simulación y los llenados obtenidos experimentalmente, hecho que se puede apreciar en dicha figura.

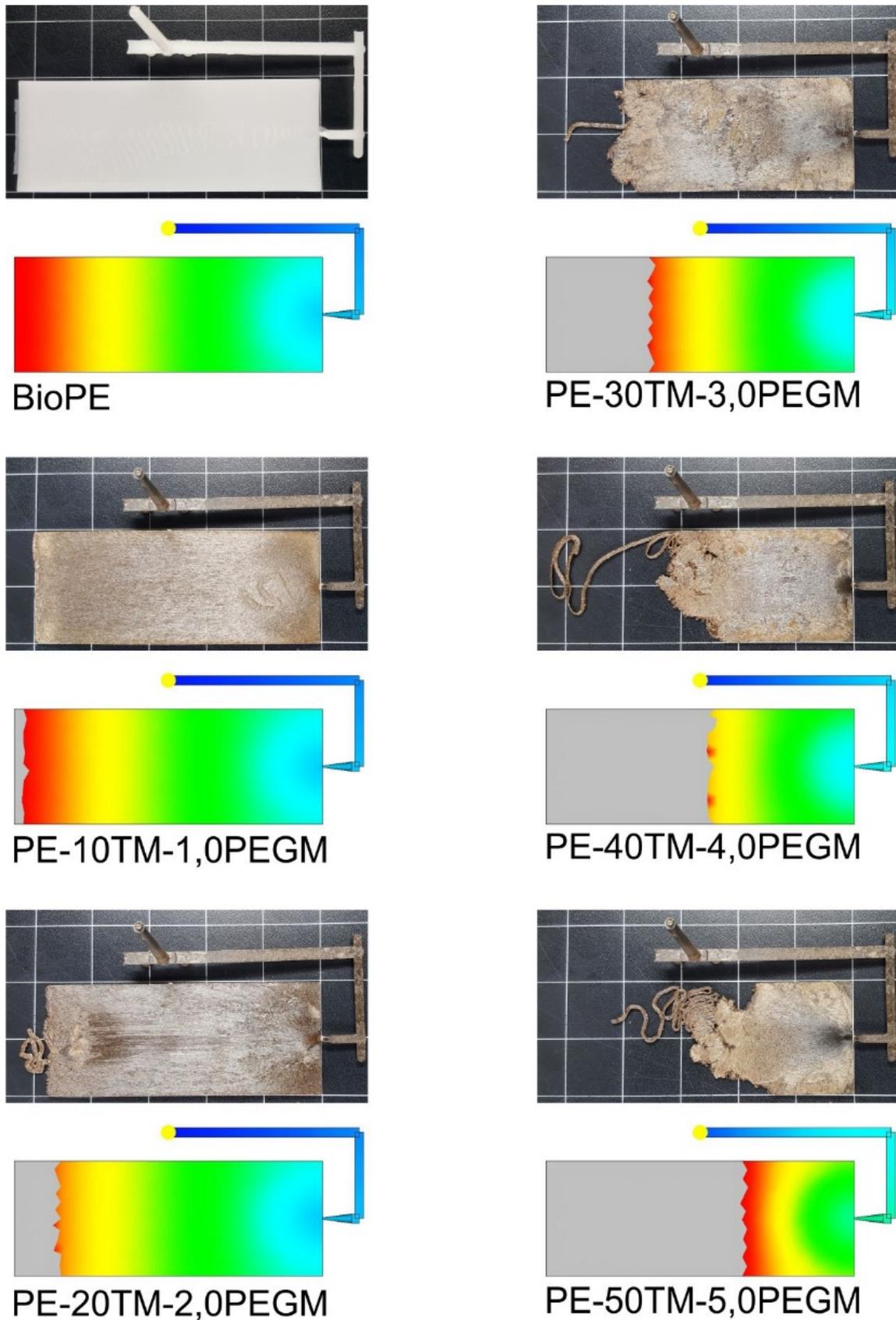


Figura 89.- Comparación del llenado experimental y por simulación.

2.3.3. Proceso de llenado completo de la cavidad.

En este apartado se ha realizado un estudio del procesado por inyección de la pieza en condiciones normales. Para analizar el procesado se han empleado los sensores de presión ubicados en la base del bebedero y en la entrada de la pieza. En la Figura 90 se muestra la evolución de la presión del BioPE sin carga para los dos sensores, tanto para las mediciones experimentales, como para los valores obtenidos por simulación. También se muestra la del compuesto BioPE/40% *Thymus*/PEGM.

Se ha estudiado el comportamiento de la presión, ya que su evolución está altamente influenciada por las condiciones de procesado. Es por ello que es un buen indicador para evaluar la calidad de las piezas poliméricas inyectadas. Además, su reproducibilidad es vital para producir piezas de plástico con tolerancias estrictas, tal y como indicó Kurt y col. ([151] Kurt y col., 2009).

La distancia entre el punto de entrada del material, hasta el punto de localización del sensor, influye en los valores de la presión. A medida que aumenta el recorrido que realiza el polímero, los valores de presión son menores. De este modo, los valores de presión en la entrada de la pieza muestran valores inferiores a los registrados en la parte inferior del bebedero.

Hay una gran similitud entre los resultados experimentales y los obtenidos por simulación, especialmente para los valores del bebedero. Pero sí que existen algunas diferencias entre los valores experimentales y de simulación, para las curvas de presión, en la entrada de la pieza. La curva de simulación en la entrada de la pieza muestra un pico producido por el llenado de la cavidad, pero este aumento de presión no aparece en las medidas experimentales. Como resultado de la presencia del pico, las medidas de simulación están desplazadas a la derecha en comparación a las experimentales. Por otro lado, las curvas experimentales presentan un comportamiento más suavizado que las obtenidas por simulación. El efecto de suavizado también se observa en la etapa de enfriamiento, sobre todo para las curvas en la entrada de la pieza. Al igual que ocurría en el apartado anterior, se alcanzan mayores valores de presión para el material compuesto con carga que para el material virgen, como consecuencia de la mayor viscosidad de los compuestos.

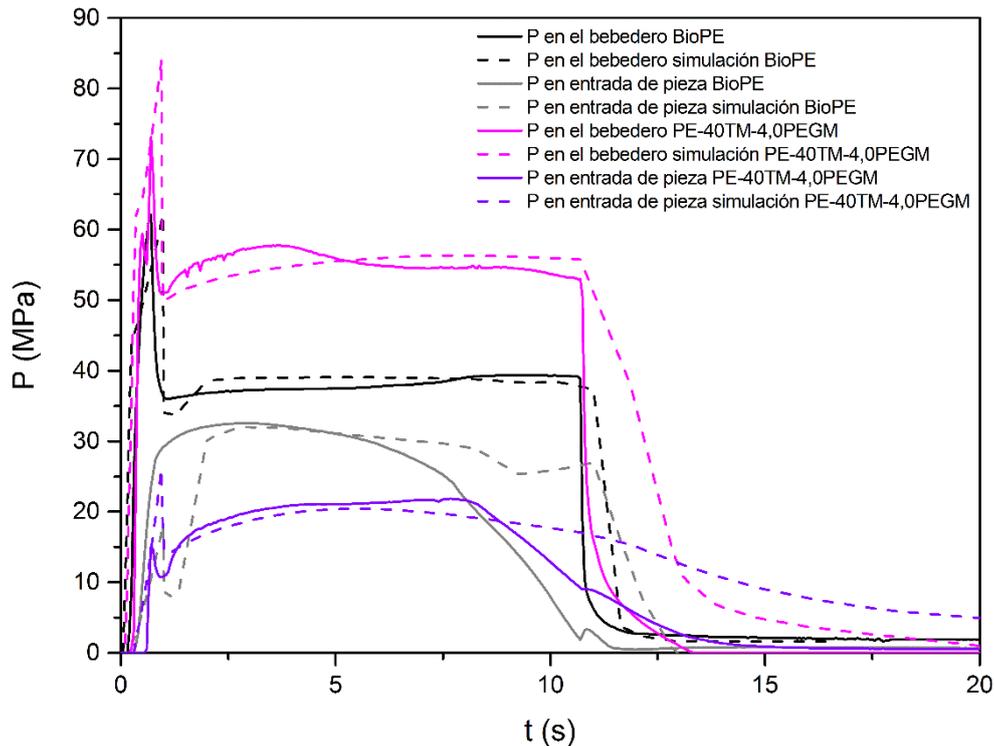


Figura 90.- Variación de la presión de inyección para el BioPE y para el BioPE/40% *Thymus Moroderi*/4,0% PEGM. Comparación de las curvas reales con las obtenidas por simulación.

2.4. CONCLUSIONES PARCIALES.

Los resultados obtenidos en esta segunda parte del estudio permiten concluir que es viable el procesado por inyección de los compuestos del sistema BioPE/*Thymus Moroderi*, incluso para porcentajes de carga importantes (un 50%), aunque con ciertas limitaciones.

Del estudio también se constata la gran influencia que presenta la cantidad de carga de residuo lignocelulósico adicionada sobre el comportamiento reológico de los compuestos. De este modo, a mayor cantidad de carga, más elevada es la viscosidad del compuesto y por lo tanto se requiere una presión más alta para poder introducir el material en la cavidad del molde. El aumento de la viscosidad como consecuencia de la carga introducida en el biocompuesto varía en función de la velocidad de cizalla a la que está siendo sometido el material. A bajas velocidades de cizalla, cuando el material presenta un comportamiento Newtoniano, el efecto de la carga sobre la viscosidad es más acusado. En cambio, cuando aumenta la velocidad de cizalla, y el material empieza a comportarse pseudoplásticamente, el incremento de viscosidad producido por la carga se diluye. Este fenómeno favorece la etapa de llenado del proceso de inyección, que se realiza a altas velocidades de cizalla. La presión de inyección requerida para compensar el

aumento de la viscosidad no es tan elevada, siempre que se trabaje con cizallas altas.

Por otro lado, se ha podido observar como la adición de carga de *Thymus Moroderi* también adelanta el comportamiento pseudoplástico del compuesto a velocidades de cizalla más bajas, lo que provoca disminuciones de viscosidad, lo que conlleva a su vez a que se deban aplicar menores valores de presión de trabajo para un llenado óptimo. Esto favorece el procesado a velocidades de cizalla intermedias. En cambio, a velocidades de cizalla muy bajas, al añadir cargas de *Thymus* a la matriz de biopolietileno, el aumento de la viscosidad es muy acusado. Esto provoca que los compuestos con porcentajes de carga elevados no sean factibles para ser utilizados en procesos como el rotomoldeo. En el proceso de inyección, este aumento de la viscosidad penaliza la transmisión de presión a través de los canales de alimentación, en la etapa de compactación, en la que se deben aplicar altas presiones para evitar rechupes.

Como era de esperar, la viscosidad de los biocompuestos analizados presenta una dependencia inversa con la temperatura, por lo que se es conveniente trabajar con temperaturas altas para conseguir valores de viscosidad bajos, pero siempre teniendo en cuenta que se trabaja con una carga lignocelulósica que puede degradarse.

Como ya se vio anteriormente, a medida que la cantidad de carga aumenta, el calor necesario para fundir el compuesto es menor como consecuencia del efecto de dilución que presenta la carga, lo que reduce los costes energéticos. Pero además, la carga se comporta como aislante térmico, lo que reduce la pérdida de temperatura del material durante el proceso, facilitando que el material se enfríe y solidifique durante el llenado de la cavidad del molde.

V. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha estudiado el uso potencial de residuos de *Thymus Moroderi* como material de relleno multifuncional en "Wood Plastic Composites", formulados a partir de una matriz de biopolietileno de alta densidad.

Las partículas lignocelulósicas de *Thymus Moroderi* se han incorporado de manera exitosa, en forma de harina, a la matriz de BioPE, mediante extrusión, llegando a adicionar hasta un 50% de carga. Los diferentes biocompuestos fueron posteriormente procesados, sin ningún inconveniente, mediante moldeo por inyección.

La investigación se ha llevado a cabo en dos partes o fases bien diferenciadas, divididas a su vez en diversas etapas. Una primera parte ha consistido en la formulación, caracterización y optimización de los biocompuestos. La segunda parte se ha centrado en el estudio de procesabilidad de los biocompuestos.

Dentro de la primera parte, tras una etapa previa de caracterización de los materiales base del nuevo WPC, en una segunda etapa ha quedado establecido cual es el agente de compatibilización más óptimo para el sistema BioPE/*Thymus Moroderi* de entre los cuatro propuestos. El compatibilizante escogido ha sido el poli(etileno-co-glicidil metacrilato) – PEGM debido a que es el que presenta las mejores propiedades mecánicas resistentes, presentado al mismo tiempo un buen comportamiento dúctil. En la caracterización morfológica de las fracturas se ha podido observar que este agente da continuidad a la estructura interna del material compuesto, favoreciendo la formación de una interfase matriz-partícula. Por otro lado, si bien las propiedades térmicas del biocompuesto con PEGM como compatibilizante no destacan especialmente sobre los compuestos con los otros agentes de compatibilización, sí que se logra al igual que en los otros biocompuestos con otros agentes retrasar el proceso de degradación de la carga, hecho que facilitará su procesamiento, ya que se amplía el rango de temperaturas de trabajo. Pero además, el PEGM es el compatibilizante que más dificulta el proceso de cristalinización del BioPE favorecido por las partículas de carga lignocelulósica, lo que contribuye a la obtención del valor más bajo de entalpía de entre los diferentes agentes compatibilizantes estudiados, lo que implica que con este agente se ha de aplicar menos energía para fundir el material. Todo ello ha determinado su elección como el agente de compatibilización óptimo del sistema BioPE/*Thymus Moroderi*.

En la siguiente etapa se ha investigado el porcentaje más adecuado en el cual adicionar el compatibilizante escogido, el PEGM. Los resultados de esta etapa confirman que el agente de compatibilización PEGM mejora tanto las propiedades mecánicas, como las térmicas. La caracterización mecánica de los biocompuestos analizados en esta etapa confirma que la adición de PEGM mejora la transferencia de esfuerzos entre la matriz y las partículas de carga lignocelulósica, independientemente de la cantidad de PEGM adicionada. De hecho, con la finalidad de obtener esta mejoría, con bajos porcentajes de este compatibilizante se obtiene buenas características mecánicas. Cabe comentar que, si bien todos los resultados de la caracterización mecánica de esta etapa

son similares, el biocompuesto con un 10% de agente de compatibilización es el que presenta un comportamiento resistente ligeramente mejor respecto del resto de biocompuestos con otros porcentajes de PEGM. En cuanto a la caracterización térmica, los resultados nuevamente son bastante similares independientemente de la cantidad de PEGM adicionada, pero desde un punto de vista económico, es interesante obtener bajos valores de entalpía con el fin de aplicar menos energía para fundir el material. Por otro lado, se debe optimizar la cantidad adicionada de compatibilizante, ya que en general los agentes de compatibilización, y en particular el PEGM, son productos caros. Así pues, con el fin de obtener una solución equilibrada entre las características mecánicas/térmicas/económicas al final de esta etapa se concluye que un 10% de agente de compatibilización con respecto a la carga es la cantidad óptima.

En la última etapa de la parte de caracterización y optimización de los biocompuestos, se analiza la influencia de la cantidad de partículas lignocelulósicas sobre el comportamiento de este tipo de materiales biocompuestos. Los resultados de esta última etapa evidencian que el incremento del porcentaje de carga de *Thymus Moroderi* tiene una repercusión significativa sobre el comportamiento mecánico de los biocompuestos, ya que se produce un aumento del comportamiento resistente de los mismos a medida que crece la cantidad de partículas celulósicas adicionadas, en detrimento de las características dúctiles. Por otra parte, el estudio de la estructura interna de los materiales compuestos de esta etapa revela una muy buena adherencia entre el BioPE y las partículas de *Thymus*, siendo que en las micrografías no se observa "hueco" alrededor de las mismas, por lo que estos materiales no presentan un exceso de fragilidad como ocurre en los WPCs a los que no se les adiciona agente compatibilizante, o éste no es el adecuado, o no está en la cantidad óptima. En cuanto a la caracterización térmica de los diferentes biocompuestos de esta fase, varias son las ventajas que se producen cuanto mayor es la cantidad de residuo adicionada. Por un lado, cuanto mayor es la cantidad de *Thymus* incorporada, menor es la cantidad de BioPE, y siendo que es sólo la matriz la que se funde en los procesos de transformación, se produce un considerable ahorro en la energía necesaria para lograr la fusión del material. Por otro lado, siendo que el agente de compatibilización PEGM se aditiva en un 10% respecto de la carga, y que éste dificulta el proceso de cristalinización del BioPE, lo que contribuye a la obtención de bajos valores de entalpía, cuanto mayor sea el porcentaje de carga de *Thymus Moroderi* en los biocompuestos, mayor lo será el del PEGM, y más se intensificará este efecto. Además de todo ello cabe comentar que las cargas naturales de *Thymus*, debido a sus propiedades antioxidantes, contribuyen a un notable y muy interesante aumento de la estabilidad frente a los procesos termo-oxidativos. Es por ello que la temperatura de degradación de los diferentes materiales compuestos analizados se retrasa cuanto mayor es la cantidad de esta carga natural adicionada, incrementándose de esta forma el rango de temperaturas de trabajo. Por último, el análisis de la capacidad de absorción de agua ratifica la naturaleza hidrofílica de las partículas de *Thymus Moroderi*, lo cual puede suponer un cierto inconveniente en los biocompuestos con porcentajes altos

de carga, ya que esta absorción de agua por parte de dichas partículas lignocelulósicas provoca por lo general un empeoramiento de las propiedades mecánicas.

En cuanto a la parte centrada en el estudio de procesabilidad de los biocompuestos, el objetivo principal ha sido determinar la influencia de la carga lignocelulósica de *Thymus Moroderi* sobre la viscosidad del BioPE matriz y, por lo tanto, sobre su procesabilidad por moldeo por inyección. Para ello, una caracterización reológica completa de los biocompuestos del sistema BioPE/*Thymus Moroderi* con diferentes porcentajes de carga ha sido efectuada, y ha servido como estudio base para validar datos experimentales con resultados de simulación del software Moldflow®, empleando los parámetros del modelo Cross-WLF como valores de entrada de dicho software. Las conclusiones obtenidas en esta segunda parte han sido:

- El comportamiento reológico es altamente sensible al porcentaje en peso del contenido de carga.
- La viscosidad de los compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM aumenta progresivamente con la cantidad creciente de *Thymus*, especialmente a bajas velocidades de cizallamiento, ya que, con el aumento de la velocidad de cizalla, el material empieza a comportarse pseudoplásticamente, por lo que el incremento de viscosidad producido por la carga se diluye.
- La adición de carga de *Thymus Moroderi* adelanta el comportamiento pseudoplástico del compuesto a velocidades de cizalla más bajas, lo que provoca disminuciones de viscosidad, lo que conlleva a su vez a que se deban aplicar menores valores de presión de trabajo para un llenado óptimo. Esto favorece el procesado a velocidades de cizalla intermedias.
- Por otra parte, a velocidades de cizalla muy bajas, al añadir cargas de *Thymus* a la matriz de BioPE, el aumento de la viscosidad es muy acusado. Esto provoca que los compuestos con porcentajes de carga elevados no sean factibles para ser utilizados en procesos como el rotomoldeo.
- Como era de esperar, la viscosidad depende también de la temperatura. Se obtuvieron valores de viscosidad más bajos con el aumento de la temperatura, pero no se pueden usar temperaturas excesivamente altas para evitar la degradación térmica de la carga lignocelulósica.
- Por otro lado, a medida que el contenido de *Thymus* aumenta, la cantidad de calor necesaria para fundir el compuesto disminuye, debido al efecto de dilución que proporciona la carga, lo que reduce los costes energéticos.

- Una ventaja es que la carga de *Thymus* se comporta como aislante térmico, lo que reduce la pérdida de temperatura del material durante el proceso, facilitando que el material se enfríe y solidifique durante el llenado de la cavidad del molde.
- Pero un inconveniente de los compuestos BioPE/*Thymus*/PEGM es que requieren presiones más altas para llenar completamente la cavidad de la pieza como consecuencia de una viscosidad en estado fundido más alta en función del porcentaje de carga. Esas altas viscosidades perjudican la transmisión de presión a través de los canales de alimentación.

CONCLUSIONES FINALES.

Como conclusión final se puede decir que los compuestos BioPE/*Thymus* con diferentes porcentajes de carga presentan un buen desempeño, siendo una alternativa altamente ecológica, ya que no solo se revaloriza un residuo industrial, sino que además la matriz proviene de recursos naturales.

Por su parte la carga de *Thymus Moroderi* mejora la resistencia global a la termo-oxidación, ofreciendo al mismo tiempo un efecto de refuerzo en el material compuesto, mediante el incremento de las interacciones polímero-partícula, gracias al agente compatibilizante empleado.

El procesado por inyección de los compuestos del sistema BioPE/*Thymus Moroderi* es viable, incluso para porcentajes de carga importantes (se ha llegado hasta un 50%), aunque con ciertas limitaciones.

VI. LÍNEAS FUTURAS

En la presente investigación se ha estudiado el uso potencial de residuos de *Thymus Moroderi* como material de relleno multifuncional en "*Wood Plastic Composites*", formulados a partir de una matriz de biopolietileno de alta densidad de origen natural. Con ello, no solo se ha dado provecho a un residuo industrial, sino que además el nuevo material compuesto presenta tanto la matriz, como la carga, de origen completamente natural.

Varias han sido las razones que han impulsado el desarrollo de este nuevo biocompuesto, como la reducción de costes mediante el empleo de cargas de relleno, el reforzamiento de la matriz polimérica por las mismas cargas, pero, sobre todo, tratar de contribuir a minimizar el impacto ambiental que los productos plásticos de origen petroquímico generan en nuestro planeta. Por otro lado, el *Thymus Moroderi* ha resultado ser una carga con características muy interesantes para el desarrollo de WPCs, por sus propiedades antioxidantes y antibacterianas. Se ha completado el trabajo estudiando también la posterior procesabilidad del nuevo biocompuesto en un ambiente industrial.

Sin embargo, del análisis de los diferentes resultados obtenidos, y de la labor realizada, se concluyen algunas líneas futuras de trabajo muy interesantes, que complementarían y completarían la presente investigación, las cuales se describen a continuación:

- Líneas de trabajo futuras ligadas al biocompuesto BioPE/*Thymus Moroderi*:
 - Elaboración de films y de láminas de termoconformado en vacío de BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM para el sector del envase y embalaje, aprovechando la capacidad antioxidante del *Thymus* para prolongar la conservación de los alimentos.
 - Estudio de las propiedades de viscoelasticidad de los compuestos BioPE/*Thymus Moroderi*/PEGM para la definición de modelos predictivos de comportamiento a largo plazo.
 - Desarrollo de nuevos agentes compatibilizantes, a partir de compuestos y materiales renovables, que permitan alcanzar mayores contenidos de cargas "bio" en las formulaciones.
 - Desarrollo de nuevos biocompuestos con los mismos residuos de *Thymus Moroderi* como carga, pero con matrices biodegradables de manera que se obtengan compuestos de gran rendimiento medioambiental.

- Líneas de trabajo futuras ligadas al *Thymus Moroderi*:
 - Extracción y caracterización de los compuestos y principios activos presentes en el *Thymus Moroderi*.
 - Encapsulación de los principios activos procedentes del *Thymus Moroderi* para su liberación controlada en envases activos.
 - Separación del residuo de *Thymus Moroderi* en sus componentes base, a saber, celulosa, hemicelulosa y lignina, para su incorporación como materiales de diversa naturaleza: nanocristales de celulosa, ligantes o resinas derivadas de la lignina, entre otros.

VII. APÉNDICES

1. ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.- Consumo en España de plásticos por tipos del 2009 al 2013. ...	24
Figura 2.- Estructura del polietileno.	25
Figura 3.- Estructura del HDPE vs el LDPE.	25
Figura 4.- Ejemplos de productos fabricados con polietileno.	26
Figura 5.- Representación esquemática del proceso de polimerización de un polímero lineal mediante poliadición.	27
Figura 6.- Planta de <i>Thymus Moroderi</i>	35
Figura 7.- Bebida espirituosa "Cantueso" de la empresa Licores Sinc, S.A.	36
Figura 8.- Estructura de los diferentes agentes compatibilizantes empleados.	39
Figura 9.- Posible mecanismo de compatibilización de polietileno y carga lignocelulósica mediante poli(etileno-co-ácido acrílico) – PEA.	40
Figura 10.- Posible mecanismo de compatibilización de polietileno y carga lignocelulósica mediante poli(acetato de vinilo-co-etileno) – PVAE.	41
Figura 11.- Posible mecanismo de compatibilización de polietileno y carga lignocelulósica mediante poli(etileno-co-glicidil metacrilato) – PEGM.	42
Figura 12.- Posible mecanismo de compatibilización de polietileno y carga lignocelulósica mediante poli(etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) – PEMAGM.	44
Figura 13.- Esquema de la planificación de la investigación: Primera Parte.	56
Figura 14.- Esquema de la planificación de la investigación: Segunda Parte.	57
Figura 15.- Molde de inyección de probetas normalizadas de tracción y de flexión-impacto.	69
Figura 16.- Geometría de la cavidad de estudio y disposición de los sensores.	70
Figura 17.- Termograma DSC de biopolietileno (BioPE) de alta densidad.	82
Figura 18.- Termograma TGA de biopolietileno (BioPE) de alta densidad.	83
Figura 19.- Variación de G' , G'' y $\tan \delta$ en función de la temperatura para el biopolietileno (BioPE) de alta densidad.	85
Figura 20.- Resido triturado de <i>Thymus Moroderi</i>	86
Figura 21.- Morfología de las partículas de <i>Thymus Moroderi</i> (50X).	87
Figura 22.- Morfología de las partículas de <i>Thymus Moroderi</i> (100X).	87
Figura 23.- Morfología de las partículas de <i>Thymus Moroderi</i> (50X).	88
Figura 24.- Termograma DSC del <i>Thymus Moroderi</i>	89
Figura 25.- Termograma TGA del <i>Thymus Moroderi</i>	91
Figura 26.- Variación de la energía absorbida en el ensayo de impacto Charpy ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$), respecto al BioPE sin carga, BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> y BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> con los distintos agentes de compatibilización.	97
Figura 27.- Variación de la dureza Shore D, respecto al BioPE sin carga, BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> y BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> con los distintos agentes de compatibilización.	98

Figura 28.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> , sin agente de compatibilización (500X).	99
Figura 29.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> , sin agente de compatibilización (1000X).	101
Figura 30.- Detalle de la zona de discontinuidad, de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> , sin agente de compatibilización (2500X).	101
Figura 31.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> , con PEA como agente de compatibilización (500X).	102
Figura 32.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> , con PEA como agente de compatibilización (1000X).	103
Figura 33.- Detalle de la zona de discontinuidad, de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> , con PEA como agente de compatibilización (2500X).	103
Figura 34.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> , con PVAE como agente de compatibilización (500X).	104
Figura 35.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> , con PVAE como agente de compatibilización (1000X).	105
Figura 36.- Detalle de la zona de discontinuidad, de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> , con PVAE como agente de compatibilización (2500X).	105
Figura 37.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> , con PEGM como agente de compatibilización (500X).	106
Figura 38.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> , con PEGM como agente de compatibilización (1000X).	107
Figura 39.- Detalle de la zona de unión matriz-partícula, de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> , con PEGM como agente de compatibilización (2500X).	107
Figura 40.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> , con PEMAGM como agente de compatibilización (500X).	108
Figura 41.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> , con PEMAGM como agente de compatibilización (1000X).	109
Figura 42.- Detalle de la zona de discontinuidad, de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> , con PEMAGM como agente de compatibilización (2500X).	109
Figura 43.- Termogramas DSC de los materiales compuestos BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> sin agente de compatibilización; BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> con PEA como agente de compatibilización; el mismo biocompuesto con PVAE como agente de compatibilización; con PEGM y con PEMAGM.	111

- Figura 44.-** Termogramas TGA de los materiales compuestos BioPE/30% *Thymus Moroderi* sin agente de compatibilización; BioPE/30% *Thymus Moroderi* con PEA como agente de compatibilización; el mismo biocompuesto con PVAE como agente de compatibilización; con PEGM y con PEMAGM y comparados con el BioPE y con el *Thymus Moroderi*. 114
- Figura 45.-** Variación del módulo de almacenamiento, G' , y del factor dinámico de pérdida, $\tan \delta$, para los materiales BioPE/30% *Thymus Moroderi* con y sin agentes de compatibilización, respecto a la temperatura. 117
- Figura 46.-** Variación de la energía absorbida en el ensayo de impacto Charpy ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$) para el BioPE/30% *Thymus Moroderi* en función de la cantidad de agente de compatibilización PEGM. 123
- Figura 47.-** Variación de la dureza Shore, HS_D , para el BioPE/30% *Thymus Moroderi* en función de la cantidad de agente de compatibilización PEGM. 124
- Figura 48.-** Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 1,5% de PEGM como agente de compatibilización (500X). 125
- Figura 49.-** Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 1,5% de PEGM como agente de compatibilización (1000X). 126
- Figura 50.-** Detalle de la interfase BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 1,5% de PEGM como agente de compatibilización (2500X). 126
- Figura 51.-** Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 3% de PEGM como agente de compatibilización (500X). 127
- Figura 52.-** Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 3% de PEGM como agente de compatibilización (1000X). 128
- Figura 53.-** Detalle de la interfase BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 3% de PEGM como agente de compatibilización (2500X). 128
- Figura 54.-** Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 4,5% de PEGM como agente de compatibilización (500X). 129
- Figura 55.-** Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 4,5% de PEGM como agente de compatibilización (1000X). 130
- Figura 56.-** Detalle de la interfase BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 4,5% de PEGM como agente de compatibilización (2500X). 130
- Figura 57.-** Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 6% de PEGM como agente de compatibilización (500X). 131
- Figura 58.-** Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 6% de PEGM como agente de compatibilización (1000X). 132
- Figura 59.-** Detalle de la interfase BioPE/30% *Thymus Moroderi*, con un 6% de PEGM como agente de compatibilización (2500X). 132

Figura 60.- Termogramas DSC de los materiales compuestos BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables de agente de compatibilización: 0%, 1,5%, 3%, 4,5% y 6% del peso total.	134
Figura 61.- Termogramas TGA de los materiales compuestos BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables de agente de compatibilización: 0%, 1,5%, 3%, 4,5% y 6% del peso total.	136
Figura 62.- Variación del módulo de almacenamiento, G' , y del factor dinámico de pérdida, $\tan \delta$, para los materiales BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> sin y con 1,5%, 3%, 4,5% y 6% de PEGM, respecto a la temperatura. ...	138
Figura 63.- Variación de la energía absorbida en el ensayo de impacto Charpy ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$) para los biocompuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /10% PEGM con distintas cantidades en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	145
Figura 64.- Variación de la dureza Shore, HS_D , para los biocompuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /10% PEGM con distintas cantidades en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	145
Figura 65.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/10% <i>Thymus Moroderi</i> /10% PEGM como agente de compatibilización (500X).	147
Figura 66.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/20% <i>Thymus Moroderi</i> /10% PEGM como agente de compatibilización (500X).	148
Figura 67.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> /10% PEGM como agente de compatibilización (500X).	148
Figura 68.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/40% <i>Thymus Moroderi</i> /10% PEGM como agente de compatibilización (500X).	149
Figura 69.- Morfología de la superficie de la rotura por impacto de la muestra BioPE/50% <i>Thymus Moroderi</i> /10% PEGM como agente de compatibilización (500X).	149
Figura 70.- Termogramas DSC de los materiales compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	151
Figura 71.- Termogramas TGA de los materiales compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	154
Figura 72.- Variación del módulo de almacenamiento, G' , y del factor dinámico de pérdida, $\tan \delta$, respecto a la temperatura, para los materiales compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	157
Figura 73.- Incremento de masa en función del tiempo de inmersión en agua destilada a 30 °C, para los compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	160
Figura 74.- Presiones medidas en ensayo reológico capilar del BioPE a 190 °C y 210 °C.	165

Figura 75.- Curvas de viscosidad aparente del BioPE a 190 °C y 210 °C.	167
Figura 76.- Representación de Bagley del BioPE a 190 °C.....	169
Figura 77.- Representación de Bagley del BioPE a 210 °C.....	169
Figura 78.- Ajuste polinómico para el cálculo de las pendientes (BioPE a 190 °C y 210 °C).	171
Figura 79.- Valores reales de la viscosidad para el BioPE a 190 °C y 210 °C.	173
Figura 80.- Valores reales de la viscosidad a 190 °C del BioPE y de los materiales compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	174
Figura 81.- Variación del módulo de almacenamiento, G' , y del factor dinámico de pérdida, $\tan \delta$, respecto a la temperatura, para el BioPE y para el BioPE/30% <i>Thymus</i> /10% PEGM.	178
Figura 82.- Comparación de los valores reológicos experimentales respecto a las curvas obtenidas con los parámetros del modelo de Cross-WLF a 190 °C, para el BioPE, y para los materiales compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	181
Figura 83.- Comparación de los valores reológicos experimentales respecto a las curvas obtenidas con los parámetros del modelo de Cross-WLF a 210 °C, para el BioPE, y para los materiales compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	181
Figura 84.- Curvas de viscosidad a 190 °C y 210 °C del BioPE y de los compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM con un 30% y un 50% en peso de partículas celulósicas.	184
Figura 85.- Geometría utilizada en el estudio.	186
Figura 86.- Variación del calor específico, c_p , respecto a la temperatura, del BioPE y de los materiales compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	188
Figura 87.- Variación de la presión en la base del bebedero del BioPE y de los materiales compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	189
Figura 88.- Variación de la temperatura en la entrada de la pieza para el BioPE y para los materiales compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	190
Figura 89.- Comparación del llenado experimental y por simulación.	192
Figura 90.- Variación de la presión de inyección para el BioPE y para el BioPE/40% <i>Thymus Moroderi</i> /4,0% PEGM. Comparación de las curvas reales con las obtenidas por simulación.	194

2. ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1.- Valores típicos de las principales propiedades de los tipos de polietileno con mayor demanda.	29
Tabla 2.- Principales características del BioPE grado SHA7260 de Braskem.	62
Tabla 3.- Nomenclatura y componentes en peso de las diferentes formulaciones de BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /Agente.	64
Tabla 4.- Características técnicas de la máquina de inyección Mateu & Solé Meteor 270/75.	68
Tabla 5.- Características técnicas de los sensores de presión, de presión-temperatura y de temperatura.	71
Tabla 6.- Características técnicas del equipo DSC Mettler-Toledo 821.	75
Tabla 7.- Características técnicas del equipo TGA Mettler-Toledo TGA/SDTA 851.	75
Tabla 8.- Características técnicas del reómetro Rheofliker.	77
Tabla 9.- Distribución del tamaño de partícula de <i>Thymus Moroderi</i> tras la molienda fina.	88
Tabla 10.- Capacidad antioxidante y contenido total en polifenoles de la muestra de <i>Thymus Moroderi</i> ($n = 3 \pm s$).	92
Tabla 11.- Parámetros de tracción para los biocompuestos BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> con distintos agentes de compatibilización.	94
Tabla 12.- Parámetros de flexión para los biocompuestos BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> con distintos agentes de compatibilización.	95
Tabla 13.- Caracterización térmica, DSC, del sistema BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> sin agente de compatibilización y con distintos agentes de compatibilización.	110
Tabla 14.- Caracterización termogravimétrica, TGA, del sistema BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> sin agente de compatibilización y con distintos agentes de compatibilización.	116
Tabla 15.- Valores de G' a 30 °C, 60 °C, 90 °C y 110 °C, para los compuestos BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> con y sin agentes de compatibilización.	118
Tabla 16.- Valores de $\tan \delta$ a 30 °C, 60 °C, 90 °C y 110 °C, para los compuestos BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> con y sin agentes de compatibilización.	118
Tabla 17.- Parámetros de tracción y flexión para los biocompuestos BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM con distintas cantidades de agente de compatibilización y BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i>	121
Tabla 18.- Caracterización térmica, DSC, del sistema BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables de agente de compatibilización: 0%, 1,5%, 3%, 4,5% y 6% del peso total.	135
Tabla 19.- Caracterización de la degradación térmica, TGA, del sistema BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables de agente de compatibilización: 0%, 1,5%, 3%, 4,5% y 6% del peso total.	137
Tabla 20.- Valores de G' a 30°, 60°, 90° y 110 °C, para los materiales BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> sin y con 1,5%, 3%, 4,5% y 6% de PEGM.	139

Tabla 21.- Valores de $\tan \delta$ a 30°, 60°, 90° y 110 °C, para los materiales BioPE/30% <i>Thymus Moroderi</i> sin y con 1,5%, 3%, 4,5% y 6% de PEGM en peso total.	139
Tabla 22.- Parámetros de tracción y flexión para los biocompuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /10% PEGM con distintas cantidades en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	142
Tabla 23.- Caracterización térmica, DSC, de los materiales compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	151
Tabla 24.- Caracterización de la degradación térmica, TGA, de los materiales compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	154
Tabla 25.- Valores de G' a 30°, 60°, 90° y 110 °C, para los compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	158
Tabla 26.- Valores de $\tan \delta$ a 30°, 60°, 90° y 110 °C, para los compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	158
Tabla 27.- Valores del parámetro "e" para el BioPE.	170
Tabla 28.- Valores del esfuerzo cortante corregido para el BioPE.	170
Tabla 29.- Ajuste de la velocidad de cizalla del BioPE a 190 °C (Corrección de Rabinowitch).....	171
Tabla 30.- Ajuste de la velocidad de cizalla del BioPE a 210 °C (Corrección de Rabinowitch).....	172
Tabla 31.- Valores de la velocidad de cizalla corregida para el BioPE.	172
Tabla 32.- Valores de presión en el reómetro a 190 °C para la boquilla L/D=10.	174
Tabla 33.- Parámetros dependientes del BioPE y de los materiales compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	180
Tabla 34.- Valores de la viscosidad en condiciones de cizalla nula (" η_0 "), a 190 °C, para el BioPE y para los materiales compuestos BioPE/ <i>Thymus Moroderi</i> /PEGM, con cantidades variables en peso de partículas celulósicas: 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.	185

3. LISTADO DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.

A_1	Constante del modelo que muestra la sensibilidad del polímero a la temperatura
\tilde{A}_2 (K)	Constante del modelo que depende de la tipología del material que está siendo considerado
BioPE	Biopolitileno
C_p	Calor específico
C_p^{SP}	Calor específico muestra
C_p^{cal}	Calor específico material de calibración
CPE	Polietileno clorado
D_1 (Pa·s)	Constante del modelo que determina la viscosidad del material, en condiciones de cizalla nula, a la temperatura de transición vítrea del material y a presión atmosférica
D_2 (K)	Constante del modelo que registra la temperatura de transición vítrea del material a presión atmosférica
D_3 (K·Pa ⁻¹)	Constante del modelo que simboliza la variación de la temperatura de transición vítrea del material en función de la presión
DMA	Análisis mecánico dinámico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
e (mm)	Longitud aparente adicional de capilar medida a una determinada velocidad de cizalla
FESEM	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo
γ (s ⁻¹)	Velocidad de cizalla
γ_{app} (s ⁻¹)	Velocidad de cizalla aparente
γ_{corr} (s ⁻¹)	Velocidad de cizalla corregida
G' (MPa)	Modulo de almacenamiento
G'' (MPa)	Modulo de pérdidas
η (Pa·s)	Viscosidad
η_{app} (Pa·s)	Viscosidad aparente
η_0 (Pa·s)	Viscosidad del material en condiciones de cizalla nula
HDPE	Polietileno de alta densidad
HDXLPE	Polietileno de alta densidad reticulado
HMWPE	Polietileno de alto peso molecular
L (mm)	Longitud de la boquilla del reómetro
LDPE	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Polietileno de baja densidad lineal
m (g)	Masa
M_{BioPE} (g)	Fracción de peso real de BioPE en el material compuesto
MDPE	Polietileno de media densidad
MFI	Indice de fluidez
n	Constante del modelo que simboliza, con la forma (1-n), la pendiente del comportamiento pseudoplástico del material
NFRPs	" <i>Natural fiber reinforced plastics</i> "

P (Pa)	Presión
PA	Poliamida
PE	Polietileno
PEA	Poli(etileno-co-ácido acrílico)
PEGM	Poli(etileno-co-glicidil metacrilato)
PEMAGM	Poli(etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato)
PET	Tereftalato de polietileno
PEX o XLPE	Polietileno reticulado
PLA	Ácido poliláctico
PMMA	Polimetil metacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Teflón
PVAE	Poli(acetato de vinilo-co-etileno)
PVC	Policloruro de vinilo
R (mm)	Radio de la boquilla del reómetro
T (°C)	Temperatura
\tilde{T} (K)	La temperatura de transición vítrea del material, dependiente de la presión
t (s)	Tiempo
τ (Pa)	Tensión de cizalla
τ_{app} (Pa)	Tensión de cizalla aparente
τ_{corr} (Pa)	Tensión de cizalla corregida
τ^* (Pa)	Constante del modelo que señala la tensión de cizalla a partir de la cual se inicia el comportamiento pseudoplástico del material
$\tan \delta$	Factor dinámico de pérdida
Td (°C)	Temperatura de degradación
Tg (°C)	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
TM	<i>Thymus Moroderi</i>
Tm (°C)	Temperatura de fusión
UHMWPE	Polietileno de ultra alto peso molecular
ULMWPE o PE-WAX	Polietileno de ultra bajo peso molecular
VLDPE	Polietileno de muy baja densidad
WLF	Williams-Landel-Ferry
WPCs	" <i>Wood plastic composites</i> "
ΔP (bar)	Variación de presión dentro de la boquilla
ΔH_m (J·g ⁻¹)	Entalpía normalizada de fusión
$\Delta H_{m100\%}$ (J·g ⁻¹)	Entalpía normalizada de fusión del BioPE 100% cristalino
% Xc (%)	Cristalinidad del polímero

VIII. REFERENCIAS

- [1] Satyanarayana, K. G., Arizaga, G. G. C. and Wypych, F. (2009). "Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview." *Progress in Polymer Science*, 34 (9), 982-1021.
- [2] Kord, B., Ravanfar, P. and Ayrilmis, N. (2016). "Influence of Organically Modified Nanoclay on Thermal and Combustion Properties of Bagasse Reinforced HDPE Nanocomposites." *Journal of Polymers and the Environment*, 1-10.
- [3] Boronat, T., Fombuena, V., Garcia-Sanoguera, D., Sanchez-Nacher, L. and Balart, R. (2015). "Development of a biocomposite based on green polyethylene biopolymer and eggshell." *Materials & Design*, 68, 177-185.
- [4] Carbonell-Verdú, A., García-García, D., Jordá, A., Samper, M. and Balart, R. (2015). "Development of slate fiber reinforced high density polyethylene composites for injection molding." *Composites Part B: Engineering*, 69, 460-466.
- [5] Araújo, A. P. M., Agrawal, P., Cavalcanti, S. N., Alves, A. M., Brito, G. F. and Mélo, T. J. A. (2014). "Bionanocomposite Obtained from Poly (lactic acid)/Biopolyethylene Blend and Clay." *Macromolecular Symposia*, 343 (1), 59-64.
- [6] Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M. and de Mélo, T. J. (2012). "Polylactide/biopolyethylene bioblends." *Polímeros*, 22 (5), 427-429.
- [7] Alves, C., Ferrão, P. M. C., Silva, A. J., Reis, L. G., Freitas, M., Rodrigues, L. B. and Alves, D. E. (2010). "Ecodesign of automotive components making use of natural jute fiber composites." *Journal of Cleaner Production*, 18 (4), 313-327.
- [8] Ashori, A. (2008). "Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!" *Bioresource Technology*, 99 (11), 4661-4667.
- [9] Shalwan, A. and Yousif, B. F. (2013). "In State of Art: Mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres." *Materials & Design*, 48, 14-24.
- [10] Farag, M. M. (2008). "Quantitative methods of materials substitution: Application to automotive components." *Materials & Design*, 29 (2), 374-380.
- [11] John, M. J. and Thomas, S. (2008). "Biofibres and biocomposites." *Carbohydrate Polymers*, 71 (3), 343-364.

- [12] Christian, S. and Billington, S. (2009). "Sustainable Biocomposites for Construction." *Composites and polycon*, 15-17.
- [13] Berthet, M.-A., Commandré, J.-M., Rouau, X., Gontard, N. and Angellier-Coussy, H. (2016). "Torrefaction treatment of lignocellulosic fibres for improving fibre/matrix adhesion in a biocomposite." *Materials & Design*, 92, 223-232.
- [14] Yang, H.-S., Kim, H.-J., Park, H.-J., Lee, B.-J. and Hwang, T.-S. (2006). "Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler–polyolefin bio-composites." *Composite Structures*, 72 (4), 429-437.
- [15] Syed, M. A., Akhtar, S., Siddaramaiah and Syed, A. A. (2011). "Studies on the Physico-Mechanical, Thermal, and Morphological Behaviors of High Density Polyethylene/Coleus Spent Green Composites." *Journal of Applied Polymer Science*, 119 (4), 1889-1895.
- [16] Fortunati, E., Luzi, F., Puglia, D. and Torre, L. (2016). "Extraction of Lignocellulosic Materials From Waste Products." Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements, D. Puglia, E. Fortunati, and J. M. Kenny, eds., Elsevier, Oxford, 408.
- [17] Ferrero, B., Boronat, T., Moriana, R., Fenollar, O. and Balart, R. (2013). "Green Composites Based on Wheat Gluten Matrix and Posidonia Oceanica Waste Fibers as Reinforcements." *Polymer Composites*, 34 (10), 1663-1669.
- [18] Matkó, S., Toldy, A., Keszei, S., Anna, P., Bertalan, G. and Marosi, G. (2005). "Flame retardancy of biodegradable polymers and biocomposites." *Polymer Degradation and Stability*, 88 (1), 138-145.
- [19] Thakur, M. K., Thakur, V. K., Gupta, R. K. and Pappu, A. (2016). "Synthesis and Applications of Biodegradable Soy Based Graft Copolymers: A Review." *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (1), 1-17.
- [20] Colom, X., Carrasco, F., Pages, P. and Canavate, J. (2003). "Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites." *Composites Science and Technology*, 63 (2), 161-169.
- [21] Habibi, Y., El-Zawawy, W. K., Ibrahim, M. M. and Dufresne, A. (2008). "Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues." *Composites Science and Technology*, 68 (7–8), 1877-1885.
- [22] Cicala, G., Latteri, A., Saccullo, G., Recca, G., Sciortino, L., Lebioda, S. and Saake, B. (2016). "Investigation on Structure and

- Thermomechanical Processing of Biobased Polymer Blends." *Journal of Polymers and the Environment*, 1-9.
- [23] Nourbakhsh, A. and Ashori, A. (2010). "Wood plastic composites from agro-waste materials: Analysis of mechanical properties." *Bioresource Technology*, 101 (7), 2525-2528.
- [24] Bourne, P. J., Bajwa, S. G. and Bajwa, D. S. (2007). "Evaluation of cotton gin waste as a lignocellulosic substitute in woodfiber plastic composites." *Forest products journal*, 57 (1/2), 127.
- [25] Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P. and Sain, M. (2012). "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010." *Progress in Polymer Science*, 37 (11), 1552-1596.
- [26] Avérous, L. and Le Digabel, F. (2006). "Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers." *Carbohydrate Polymers*, 66 (4), 480-493.
- [27] Satapathy, S. and Kothapalli, R. V. S. (2017). "Mechanical, Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Banana Fiber/Recycled High Density Polyethylene Biocomposites Filled with Flyash Cenospheres." *Journal of Polymers and the Environment*, 1-14.
- [28] Elkhaoulani, A., Arrakhiz, F. Z., Benmoussa, K., Bouhfid, R. and Qaiss, A. (2013). "Mechanical and thermal properties of polymer composite based on natural fibers: Moroccan hemp fibers/polypropylene." *Materials & Design*, 49, 203-208.
- [29] Arib, R. M. N., Sapuan, S. M., Ahmad, M. M. H. M., Paridah, M. T. and Zaman, H. M. D. K. (2006). "Mechanical properties of pineapple leaf fibre reinforced polypropylene composites." *Materials & Design*, 27 (5), 391-396.
- [30] Olumuyiwa, A. J., Isaac, T. S. and Samuel, S. O. (2012). "Study of mechanical behaviour of coconut shell reinforced polymer matrix composite." *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 11 (08), 774.
- [31] Yang, H.-S., Wolcott, M. P., Kim, H.-S., Kim, S. and Kim, H.-J. (2007). "Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites." *Composite Structures*, 79 (3), 369-375.
- [32] Horwath, A. B., Grayer, R. J., Keith-Lucas, D. M. and Simmonds, M. S. J. (2008). "Chemical characterisation of wild populations of *Thymus* from different climatic regions in southeast Spain." *Biochemical Systematics and Ecology*, 36 (2), 117-133.

- [33] Ruiz-Navajas, Y., Viuda-Martos, M., Sendra, E., Perez-Alvarez, J. A. and Fernández-López, J. (2012). "Chemical characterization and antibacterial activity of *Thymus moroderi* and *Thymus piperella* essential oils, two *Thymus* endemic species from southeast of Spain." *Food Control*, 27 (2), 294-299.
- [34] Ruiz-Navajas, Y., Viuda-Martos, M., Sendra, E., Perez-Alvarez, J. A. and Fernández-López, J. (2013). "In vitro antibacterial and antioxidant properties of chitosan edible films incorporated with *Thymus moroderi* or *Thymus piperella* essential oils." *Food Control*, 30 (2), 386-392.
- [35] Araujo, J. R., Waldman, W. R. and De Paoli, M. A. (2008). "Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect." *Polymer Degradation and Stability*, 93 (10), 1770-1775.
- [36] Wolcott, M. P. and Englund, K. "A technology review of wood-plastic composites." *33rd International particleboard/composite materials symposium*, 103-111.
- [37] Balart, R., López, J., García, D. and Parres, F. (2003). "Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros." *Universidad Politécnica de Valencia*.
- [38] Perinović, S., Andričić, B. and Erceg, M. (2010). "Thermal properties of poly(l-lactide)/olive stone flour composites." *Thermochimica Acta*, 510 (1-2), 97-102.
- [39] Zivkovic, I., Pavlovic, A. and Fragassa, C. (2016). "Improvements in wood thermoplastic matrix composite materials properties by physical and chemical treatments." *International Journal for Quality research*, 10 (1).
- [40] Kuo, P.-Y., Wang, S.-Y., Chen, J.-H., Hsueh, H.-C. and Tsai, M.-J. (2009). "Effects of material compositions on the mechanical properties of wood-plastic composites manufactured by injection molding." *Materials & Design*, 30 (9), 3489-3496.
- [41] CEP, C. E. d. P. (2014). "Estudio del Sector Plástico Edición 2014".
- [42] Adhikary, K. B., Pang, S. S. and Staiger, M. P. (2008). "Dimensional stability and mechanical behaviour of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE)." *Composites Part B-Engineering*, 39 (5), 807-815.
- [43] George, J., Bhagawan, S. S. and Thomas, S. (1998). "Effects of environment on the properties of low-density polyethylene composites

- reinforced with pineapple-leaf fibre." *Composites Science and Technology*, 58 (9), 1471-1485.
- [44] Manson, J. A. (2012). "Polymer blends and composites", Springer Science & Business Media.
- [45] Coutinho, F. M., Mello, I. L. and De Santa Maria, L. (2003). "Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações." *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 13 (1), 1-13.
- [46] Razavi, A. (2000). "Metallocene catalysts technology and environment." *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, 3 (7), 615-625.
- [47] Subramanian, M. N. (2017). "Polymer Blends and Composites." *Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology*, 113-151.
- [48] European-Bioplastics. (Fecha de acceso: Abril 2017). www.european-bioplastics.org.
- [49] Brito, G., Agrawal, P., Araújo, E. and Mélo, T. (2011). "Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes." *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 6 (2), 127-139.
- [50] Braskem. (Fecha de acceso: Abril 2017). <https://www.braskem.com.br/home-es>.
- [51] Rodrigues, J. A. R. (2011). "Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis." *Química Nova*, 4, 1242-1254.
- [52] Barquero, A. A. (2007). "Plantas sanadoras: pasado, presente y futuro." *Revista Química Viva*, 6 (2).
- [53] Díaz-Maroto, M., Pérez-Coello, M. S., González Viñas, M. and Cabezero, M. (2002). "Flavour components of Mediterranean spices." *Res. Adv. Food Sci*, 3, 101-120.
- [54] Viuda-Martos, M., Ruiz-Navajas, Y., Fernández-López, J. and Pérez-Álvarez, J. A. (2010). "Spices as Functional Foods." *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51 (1), 13-28.
- [55] Berdonces, J. L. (1998). "Gran enciclopedia de las plantas medicinales: el Dioscórides del tercer milenio", Tikal ediciones.

- [56] Seabrook Jr, S. G. and Craver III, W. E. (1999). "Polymers containing antimicrobial agents and methods for making and using same." Google Patents.
- [57] Karami, Z., Rezaeian, I., Zahedi, P. and Abdollahi, M. (2013). "Preparation and performance evaluations of electrospun poly (ϵ -caprolactone), poly (lactic acid), and their hybrid (50/50) nanofibrous mats containing thymol as an herbal drug for effective wound healing." *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (2), 756-766.
- [58] Khalili, S. T., Mohsenifar, A., Beyki, M., Zhavah, S., Rahmani-Cherati, T., Abdollahi, A., Bayat, M. and Tabatabaei, M. (2015). "Encapsulation of Thyme essential oils in chitosan-benzoic acid nanogel with enhanced antimicrobial activity against *Aspergillus flavus*." *LWT-Food Science and Technology*, 60 (1), 502-508.
- [59] Urbankova, M., Hrabalíková, M., Poljansek, I., Miskolczi, N. and Sedlarik, V. (2015). "Antibacterial polymer composites based on low-density polyethylene and essential oils immobilized on various solid carriers." *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (47).
- [60] Bhullar, S. K., Kaya, B. and Jun, M. B.-G. (2015). "Development of Bioactive Packaging Structure Using Melt Electrospinning." *Journal of Polymers and the Environment*, 23 (3), 416-423.
- [61] Valdes, A., Mellinas, A., Ramos, M., Burgos, N., Jimenez, A. and Garrigos, M. (2015). "Use of herbs, spices and their bioactive compounds in active food packaging." *RSC Advances*, 5 (50), 40324-40335.
- [62] Talón, E., Trifkovic, K. T., Nedovic, V. A., Bugarski, B. M., Vargas, M., Chiralt, A. and González-Martínez, C. (2017). "Antioxidant edible films based on chitosan and starch containing polyphenols from thyme extracts." *Carbohydrate Polymers*, 157, 1153-1161.
- [63] Díaz-García, M. C., Castellar, M. R., Obón, J. M., Obón, C., Alcaraz, F. and Rivera, D. (2015). "Production of an anthocyanin-rich food colourant from *Thymus moroderi* and its application in foods." *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95 (6), 1283-1293.
- [64] Tawakkal, I. S., Cran, M. J. and Bigger, S. W. (2014). "Effect of kenaf fibre loading and thymol concentration on the mechanical and thermal properties of PLA/kenaf/thymol composites." *Industrial Crops and Products*, 61, 74-83.
- [65] Perdonés, Á., Chiralt, A. and Vargas, M. (2016). "Properties of film-forming dispersions and films based on chitosan containing basil or thyme essential oil." *Food Hydrocolloids*, 57, 271-279.

- [66] Meybodi, N. M., Ebrahimi, M. T. and Mortazavian, A. M. (2016). "Ethnic Fermented Foods and Beverage of Iran." *Ethnic Fermented Foods and Alcoholic Beverages of Asia*, Springer, 309-322.
- [67] Arsenijević, J., Drobac, M., Šošarić, I., Ražić, S., Milenković, M., Couladis, M. and Maksimović, Z. (2016). "Bioactivity of herbal tea of Hungarian thyme based on the composition of volatiles and polyphenolics." *Industrial Crops and Products*, 89, 14-20.
- [68] Boutoial, K., García, V., Rovira, S., Ferrandini, E., Abdelkhalek, O. and López, M. B. (2013). "Effect of feeding goats with distilled and non-distilled thyme leaves (*Thymus zygis* subsp. *gracilis*) on milk and cheese properties." *Journal of dairy research*, 80 (04), 448-456.
- [69] Tserki, V., Matzinos, P., Kokkou, S. and Panayiotou, C. (2005). "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.
- [70] Sailaja, R. (2005). "Mechanical properties of esterified tapioca starch-LDPE blends using LDPE-co-glycidyl methacrylate as compatibilizer." *Polymer international*, 54 (2), 286-296.
- [71] Revert, A., Reig, M., Seguí, V., Boronat, T., Fombuena, V. and Balart, R. (2015). "Upgrading brewer's spent grain as functional filler in polypropylene matrix." *Polymer Composites*.
- [72] Zaaba, N. F., Ismail, H. and Jaafar, M. (2013). "Effect of peanut shell powder content on the properties of recycled polypropylene (RPP)/peanut shell powder (PSP) composites." *BioResources*, 8 (4), 5826-5841.
- [73] Halldén, Å., Ohlsson, B. and Wesslén, B. (2000). "Poly (ethylene-graft-ethylene oxide)(PE-PEO) and poly (ethylene-co-acrylic acid)(PEAA) as compatibilizers in blends of LDPE and polyamide-6." *Journal of applied polymer science*, 78 (13), 2416-2424.
- [74] Choi, Y.-H. and Lee, W.-K. (2009). "Effect of plasticizer on physical properties of poly (vinyl acetate-co-ethylene) emulsion." *Applied Chemistry for Engineering*, 20 (4), 459-463.
- [75] Dikobe, D. G. and Luyt, A. S. (2007). "Effect of poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) compatibilizer content on the morphology and physical properties of ethylene vinyl acetate-wood fiber composites." *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (5), 3206-3213.

- [76] Devi, R. R. and Maji, T. K. (2007). "Effect of glycidyl methacrylate on the physical properties of wood-polymer composites." *Polymer Composites*, 28 (1), 1-5.
- [77] Chang, Y.-W., Lee, D. and Bae, S.-Y. (2006). "Preparation of polyethylene-octene elastomer/clay nanocomposite and microcellular foam processed in supercritical carbon dioxide." *Polymer International*, 55 (2), 184-189.
- [78] Fanta, G. F., Swanson, C. L. and Shogren, R. L. (1992). "Starch-poly(ethylene-co-acrylic acid) composite films. Effect of processing conditions on morphology and properties." *Journal of Applied Polymer Science*, 44 (11), 2037-2042.
- [79] Crasto, A. S., Own, S. H. and Subramanian, R. V. (1988). "The influence of the interphase on composite properties: Poly(ethylene-co-acrylic acid) and poly(methyl vinyl ether-co-maleic anhydride) electrodeposited on graphite fibers." *Polymer Composites*, 9 (1), 78-92.
- [80] Pramanik, N., Bhargava, P., Alam, S. and Pramanik, P. (2006). "Processing and properties of nano- and macro-hydroxyapatite/poly(ethylene-co-acrylic acid) composites." *Polymer Composites*, 27 (6), 633-641.
- [81] Fanta, G. F., Swanson, C. L. and Doane, W. M. (1990). "Composites of starch and poly(ethylene-co-acrylic acid). Complexing between polymeric components." *Journal of Applied Polymer Science*, 40 (5-6), 811-821.
- [82] Lawton, J. W. and Fanta, G. F. (1994). "Glycerol-plasticized films prepared from starch-poly(vinyl alcohol) mixtures: effect of poly(ethylene-co-acrylic acid)." *Carbohydrate Polymers*, 23 (4), 275-280.
- [83] Shogren, R. L., Thompson, A. R., Felker, F. C., Harry-Ókuru, R. E., Gordon, S. H., Greene, R. V. and Gould, J. M. (1992). "Polymer compatibility and biodegradation of starch-poly(ethylene-co-acrylic acid)-polyethylene blends." *Journal of Applied Polymer Science*, 44 (11), 1971-1978.
- [84] Zha, W., Choi, S., Lee, K. M. and Han, C. D. (2005). "Dispersion characteristics of organoclay in nanocomposites based on end-functionalized homopolymer and block copolymer." *Macromolecules*, 38 (20), 8418-8429.
- [85] Boubekeur, B., Belhaneche-Bensemra, N. and Massardier, V. (2015). "Valorization of waste jute fibers in developing low-density

- polyethylene/poly lactic acid bio-based composites." *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 34 (8), 649-661.
- [86] Lee, J. B., Lee, Y. K., Choi, G. D., Na, S. W., Park, T. S. and Kim, W. N. (2011). "Compatibilizing effects for improving mechanical properties of biodegradable poly (lactic acid) and polycarbonate blends." *Polymer Degradation and Stability*, 96 (4), 553-560.
- [87] Kumar, B. N. R., Suresha, B., Sailaja, R. R. N. and Venkataramareddy, M. (2010). "Experimental investigation on the abrasive wear behavior of nanoclay-filled EVA/LDPE composites." *Polymer Composites*, 31 (3), 426-433.
- [88] Kurusu, R. S., Demarquette, N. R., Gauthier, C. and Chenal, J.-M. (2014). "Effect of ageing and annealing on the mechanical behaviour and biodegradability of a poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene-co-methyl-acrylate-co-glycidyl-methacrylate)blend." *Polymer International*, 63 (6), 1085-1093.
- [89] Sadi, R. K., Fachine, G. J. M. and Demarquette, N. R. (2013). "Effect of prior photodegradation on the biodegradation of polypropylene/poly(3-hydroxybutyrate) blends." *Polymer Engineering & Science*, 53 (10), 2109-2122.
- [90] Sadi, R. K., Kurusu, R. S., Fachine, G. J. M. and Demarquette, N. R. (2012). "Compatibilization of polypropylene / poly(3-hydroxybutyrate) blends." *Journal of Applied Polymer Science*, 123 (6), 3511-3519.
- [91] Wu, J.-H., Wu, C.-P., Kuo, M. C. and Tsai, Y. (2016). "Characterization and Properties of Reactive Poly (Lactic Acid)/Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer Blends with Chain-Extender." *Journal of Polymers and the Environment*, 24 (2), 129-138.
- [92] Liu, Q., Guyomar, D., Seveyrat, L. and Guiffard, B. (2013). "A study on a polyurethane-based blend with enhanced electromechanical properties." *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 15 (5-6), 475-480.
- [93] Yang, Z., Zhou, C., Cai, J., Yan, H., Huang, X., Yang, H. and Cheng, R. (2010). "Effects of Macromolecular Compatibilizers Containing Epoxy Groups on the Properties of Linear Low-Density Polyethylene/Magnesium Hydroxide Composites." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (14), 6291-6301.
- [94] Giraldi, A., Mei, L. and Sousa, J. "Mechanical Properties of Hybrid Composites of PET/Poly (ethylene-co-methyl acrylate-co-glycidyl methacrylate) Elastomer/Glass Fiber." *Proceedings 23rd. Annual Meeting of Polymer Processing Society (PPS-23 in CD-ROM)*, 9.

- [95] Tang, S. H., Tan, Y. J., Sapuan, S. M., Sulaiman, S., Ismail, N. and Samin, R. (2007). "The use of Taguchi method in the design of plastic injection mould for reducing warpage." *Journal of Materials Processing Technology*, 182 (1–3), 418-426.
- [96] García-Manrique, J. A., Hoto, R., Gascón, L. and Andrés, J. (2014). "A numerical simulation of woven/anionic polyamide 6 composite part manufacturing using structural reactive injection moulding process." *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 0892705714530746.
- [97] Haworth, B., Chadwick, D., Chen, L. and Ang, Y. (2016). "Thermoplastic composite beam structures from mixtures of recycled HDPE and rubber crumb for acoustic energy absorption." *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 0892705716681836.
- [98] Wan Abdul Rahman, W. A., Sin, L. T. and Rahmat, A. R. (2008). "Injection moulding simulation analysis of natural fiber composite window frame." *Journal of Materials Processing Technology*, 197 (1–3), 22-30.
- [99] Andrzejewski, J., Szostak, M., Bak, T. and Trzeciak, M. (2014). "The influence of processing conditions on the mechanical properties and structure of poly (ethylene terephthalate) self-reinforced composites." *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 0892705714563117.
- [100] Koszkuł, J. and Nabialek, J. (2004). "Viscosity models in simulation of the filling stage of the injection molding process." *Journal of Materials Processing Technology*, 157–158, 183-187.
- [101] Mazzanti, V. and Mollica, F. (2016). "In-Process Measurements of Flow Characteristics of Wood Plastic Composites." *Journal of Polymers and the Environment*, 1-7.
- [102] Cross, M. M. (1965). "Rheology of Non-Newtonian Fluids - a New Flow Equation for Pseudoplastic Systems." *Journal of Colloid Science*, 20 (5), 417-&.
- [103] "ISO 527-2:2012. Plastics - Determination of tensile properties - Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics."
- [104] "ISO 178:2011. Plastics - Determination of flexural properties."
- [105] "ISO 179-1:2010. Plastics - Determination of charpy impact properties - Part 1: Non-instrumented impact test."
- [106] "ISO 527-1:2012. Plastics - Determination of tensile properties - Part 1: General principles."

- [107] "ISO 868:2003. Plastics and ebonite - Determination of indentation hardness by means of durometer (Shore Hardness)."
- [108] Glauert, A. M. (1972). "Practical methods in electron microscopy", North-Holland Pub. Co.
- [109] Hobbs, S. and Watkins, V. (2000). "Morphology characterization by microscopy techniques." *Polymer Blends*, 1, 239-290.
- [110] "ISO 11357-4:2014. Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 4: Determination of specific heat capacity."
- [111] "ISO 11443:2014. Plastics - Determination of the fluidity of plastics using capillary and slit-die rheometers."
- [112] Bagley, E. (1957). "End corrections in the capillary flow of polyethylene." *Journal of Applied Physics*, 28 (5), 624-627.
- [113] Rabinowitsch, B. (1929). "Über die Viskosität und Elastizität von Solen." *Z. Physik. Chem.*, A 145, 1-26.
- [114] Agudo, L. (1989). "Técnicas para la determinación de compuestos antioxidante en alimentos." *Revista de la Educación en Extremadura DL ISSN*, 9041.
- [115] Sánchez-Moreno, C. (2002). "Review: Methods Used to Evaluate the Free Radical Scavenging Activity in Foods and Biological Systems." *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos*, 8 (3), 121-137.
- [116] Thaipong, K., Boonprakob, U., Crosby, K., Cisneros-Zevallos, L. and Hawkins Byrne, D. (2006). "Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts." *Journal of Food Composition and Analysis*, 19 (6-7), 669-675.
- [117] Kuskoski, E. M., Asuero, A. G., Troncoso, A. M., Mancini-Filho, J. and Fett, R. (2005). "Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos." *Food Science and Technology (Campinas)*, 25 (4), 726-732.
- [118] "ISO 62:2008. Plastics - Determination of water absorption."
- [119] Castro, D. O., Ruvolo-Filho, A. and Frollini, E. (2012). "Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass." *Polymer Testing*, 31 (7), 880-888.

- [120] Castro, D. O., Frollini, E., Ruvolo-Filho, A. and Dufresne, A. (2015). "Green Polyethylene" and Curauá Cellulose Nanocrystal Based Nanocomposites: Effect of Vegetable Oils as Coupling Agent and Processing Technique." *matrix (hydrophobic)*, 7, 8.
- [121] Li, S., Wang, C., Zhuang, X., Hu, Y. and Chu, F. (2011). "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.
- [122] Li, Y., Venkateshan, K. and Sun, X. S. (2010). "Mechanical and thermal properties, morphology and relaxation characteristics of poly (lactic acid) and soy flour/wood flour blends." *Polymer International*, 59 (8), 1099-1109.
- [123] Nowakowski, D. J., Jones, J. M., Brydson, R. M. D. and Ross, A. B. (2007). "Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice." *Fuel*, 86 (15), 2389-2402.
- [124] Gašparovič, L., Koreňová, Z. and Jelemenský, Ľ. (2010). "Kinetic study of wood chips decomposition by TGA." *Chemical Papers*, 64 (2), 174-181.
- [125] Matějka, V., Fu, Z., Kukutschová, J., Qi, S., Jiang, S., Zhang, X., Yun, R., Vaculík, M., Heliová, M. and Lu, Y. (2013). "Jute fibers and powderized hazelnut shells as natural fillers in non-asbestos organic non-metallic friction composites." *Materials & Design*, 51, 847-853.
- [126] Yussuf, A. A., Massoumi, I. and Hassan, A. (2010). "Comparison of Polylactic Acid/Kenaf and Polylactic 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.
- [127] Salasinska, K. and Ryszkowska, J. (2012). "Natural fibre composites from polyethylene waste and hazelnut shell: dimensional stability, physical, mechanical and thermal properties." *Composite Interfaces*, 19 (5), 321-332.
- [128] Barneto, A. G., Vila, C., Ariza, J. and Vidal, T. (2011). "Thermogravimetric measurement of amorphous cellulose content in flax fibre and flax pulp." *Cellulose*, 18 (1), 17-31.
- [129] Kim, K.-W., Lee, B.-H., Kim, H.-J., Ssiroth, K. and Dorgan, J. R. (2012). "Thermal and mechanical properties of cassava and pineapple flours-filled PLA bio-composites." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 108 (3), 1131-1139.

- [130]Hornsby, P. R., Hinrichsen, E. and Tarverdi, K. (1997). "Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres: Part I Fibre characterization." *Journal of Materials Science*, 32 (2), 443-449.
- [131]Xiong, C., Qi, R. and Wang, Y. (2009). "Wood-thermoplastic composites from wood flour and high-density polyethylene." *Journal of applied polymer science*, 114 (2), 1160-1168.
- [132]Fischer, E. W., Sterzel, H. J. and Wegner, G. (1973). "Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions." *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 251 (11), 980-990.
- [133]Ke, T. and Sun, X. (2001). "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.
- [134]Pilla, S., Gong, S., O'Neill, E., Rowell, R. M. and Krzysik, A. M. (2008). "Polylactide-pine wood flour composites." *Polymer Engineering & Science*, 48 (3), 578-587.
- [135]Părpăriță, E., Darie, R. N., Popescu, C.-M., Uddin, M. A. and Vasile, C. (2014). "Structure–morphology–mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites." *Materials & Design*, 56, 763-772.
- [136]Balart, J. F., Fombuena, V., Fenollar, O., Boronat, T. and Sánchez-Nacher, L. (2016). "Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO)." *Composites Part B: Engineering*, 86, 168-177.
- [137]Balart, J. F., García-Sanoguera, D., Balart, R., Boronat, T. and Sánchez-Nacher, L. (2016). "Manufacturing and properties of biobased thermoplastic composites from poly(lactid acid) and hazelnut shell wastes." *Polymer Composites*, n/a-n/a.
- [138]Sarasini, F., Puglia, D., Fortunati, E., Kenny, J. M. and Santulli, C. (2013). "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.
- [139]Prempeh, N., Li, J., Liu, D., Das, K., Maiti, S. and Zhang, Y. (2014). "Plasticizing effects of epoxidized sun flower oil on biodegradable polylactide films: A comparative study." *Polymer Science Series A*, 56 (6), 856-863.

- [140] Silverajah, V., Ibrahim, N. A., Yunus, W. M. Z. W., Hassan, H. A. and Woei, C. B. (2012). "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.
- [141] Gil-Castell, O., Badia, J. D., Kittikorn, T., Strömberg, E., Martínez-Felipe, A., Ek, M., Karlsson, S. and Ribes-Greus, A. (2014). "Hydrothermal ageing of polylactide/sisal biocomposites. Studies of water absorption behaviour and Physico-Chemical performance." *Polymer Degradation and Stability*, 108, 212-222.
- [142] Pfister, D. P. and Larock, R. C. (2010). "Thermophysical properties of conjugated soybean oil/corn stover biocomposites." *Bioresource Technology*, 101 (15), 6200-6206.
- [143] Tserki, V., Matzinos, P. and Panayiotou, C. (2006). "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.
- [144] Arbelaiz, A., Fernández, B., Ramos, J. A., Retegi, A., Llano-Ponte, R. and Mondragon, I. (2005). "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.
- [145] Thwe, M. M. and Liao, K. (2003). "Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites." *Composites Science and Technology*, 63 (3-4), 375-387.
- [146] Singh, B., Gupta, M. and Verma, A. (2000). "The durability of jute fibre-reinforced phenolic composites." *Composites Science and Technology*, 60 (4), 581-589.
- [147] Sreekala, M. S. and Thomas, S. (2003). "Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres." *Composites Science and Technology*, 63 (6), 861-869.
- [148] Espert, A., Vilaplana, F. and Karlsson, S. (2004). "Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35 (11), 1267-1276.
- [149] Cox, W. P. and Merz, E. H. (1959). "Rheology of Polymer Melts—A Correlation of Dynamic and Steady Flow Measurements." *J. Polym. Sci*, 619-622.

- [150]** Williams, M. L., Landel, R. F. and Ferry, J. D. (1955). "Mechanical properties of substances of high molecular weight. 19. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids." *Journal of the American Chemical Society*, 77 (14), 3701-3707.
- [151]** Kurt, M., Saban Kamber, O., Kaynak, Y., Atakok, G. and Girit, O. (2009). "Experimental investigation of plastic injection molding: Assessment of the effects of cavity pressure and mold temperature on the quality of the final products." *Materials & Design*, 30 (8), 3217-3224.