

# UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

ITM



INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES

## TESIS DOCTORAL

“Desarrollo de nuevos materiales ecológicos basados en matrices  
poliméricas de origen renovable y refuerzos de alga de *Posidonia  
oceanica*”

**Autor:**

Begoña Ferrero Penadés

**Dirigida por:**

Dr. Rafael Antonio Balart Gimeno

Dr. Vicent Fombuena Borrás

Julio 2017



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

**DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL**



**UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA**

**ITM**



**INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

**TESIS DOCTORAL**

“Desarrollo de nuevos materiales ecológicos basados en matrices  
poliméricas de origen renovable y refuerzos de alga de *Posidonia  
oceanica*”

**Begoña Ferrero Penadés**





**A mi familia, a Nabil**



## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo agradecer de manera especial al Dr. Rafael Balart Gimeno y al Dr. Vicent Fombuena por su magnífica labor como directores de este trabajo, por su apoyo incondicional, por la confianza y la paciencia demostrada en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas.

Al Dr. Rafael A. Balart Gimeno por sus indispensables consejos y amplios conocimientos. Muchas gracias por permitirme disfrutar de una experiencia tan importante para mi formación como investigadora.

A mis compañeros de laboratorio de la EPSA, Mado, Octavio, Dani, por la ayuda prestada y sus consejos durante la realización de la tesis.

A mis compañeros de AITEX, Eduardo, Óscar y María por su excelente apoyo y su colaboración durante estos años que hemos trabajado juntos, sois muy profesionales.

A mi familia, por su apoyo incondicional en todas y cada una de las aventuras en las que me adentro en las diferentes etapas de mi vida.

Y en general a todos aquellos que han hecho posible este trabajo



## **RESUMEN**

### **“Desarrollo de nuevos materiales ecológicos basados en matrices poliméricas de origen renovable y refuerzos de alga de *Posidonia oceanica*”**

El objetivo central de esta tesis doctoral es la revalorización de residuos de plantas acuáticas de *Posidonia oceanica* mediante su incorporación como material de refuerzo en combinación con diferentes matrices poliméricas de origen renovable.

La *Posidonia oceanica* es una especie endémica del mar Mediterráneo que contribuye, en gran medida, a la conservación del litoral ya que su anclaje en el lecho marino, impide la erosión del mismo. No obstante, las intensas condiciones que se dan en las tormentas, provocan el arranque total o parcial de estas plantas que debido a su ligereza son arrastradas hacia las playas donde se depositan en forma de residuos. Estos residuos generan un impacto visual importante. Considerando que el turismo es una de las industrias importantes en la costa Mediterránea, los organismos públicos se ven obligados a retirar estos residuos para conseguir sellos de calidad tales como la “Bandera Azul” que atraen turismo internacional. Actualmente, los residuos se retiran y se depositan en vertederos controlados, entre otras acciones.

Esta tesis ofrece diversas alternativas para revalorizar estos residuos a través de su incorporación en diversas matrices poliméricas para dar lugar a una serie de materiales de alto rendimiento medioambiental. La revalorización se aborda desde diversos puntos de vista. Por un lado, se trabaja en estructuras de paneles de alto contenido en residuo de *Posidonia oceanica* utilizando como adhesivos o ligantes, matrices de alto contenido renovable, entre las que se considera la proteína de gluten y las resinas de tipo epoxi derivadas de aceites vegetales. Con estos planteamientos, se consiguen tableros densos mediante procesos de termocompresión con altos contenidos en residuo (superior a 70% en peso). Otro de los planteamientos con los que se aborda la investigación es el desarrollo de compuestos que imitan la madera WPCs (*Wood Plastic composites*) o NFRP (*Natural Fiber Reinforced Plastics*) con la incorporación de fibras derivadas de estos residuos en matrices poliméricas obtenidas a partir de recursos renovables como es el caso del biopolietileno obtenido a partir del etanol

generado en la industria del biodiesel a partir de la caña de azúcar. El procesado por inyección de estos materiales es factible y permite contenidos en fibra en torno al 40% en peso con unos acabados superficiales interesantes para substituir a productos de madera. Finalmente, se realiza un cuarto planteamiento centrado en el desarrollo de estructuras basadas en residuos de *Posidonia oceanica* aglomerados con poliuretanos de origen renovable, procesados por termocompresión, para aplicaciones en aislamiento térmico y acústico.

Globalmente, los resultados obtenidos con los diversos materiales desarrollados, a nivel de propiedades mecánicas, térmicas, etc. abren las puertas a un nuevo grupo de productos, respetuosos con el medio ambiente, y con interesantes posibilidades en diversos sectores tecnológicos, al mismo tiempo que se da una solución alternativa en la gestión de estos residuos.

## **RESUM**

**“Desenvolupament de nous materials ecològics basats en matrius polimèriques d’origen renovable i reforços d’algues de *Posidonia oceanica*”**

L’objectiu central d’aquesta tesi doctoral és la revalorització de residus de plantes aquàtiques de *Posidonia oceanica* mitjançant la seua incorporació com a material de reforç amb combinació amb diferents matrius polimèriques d’origen renovable.

La *Posidonia oceanica* és una espècie endèmica de la Mediterrània que contribueix, en gran mesura, a la conservació del litoral ja que el seu ancoratge al llit marí, impedeix l’erosió d’aquest. No obstant això, les intenses condicions que es donen durant les tempestes, provoca l’arrancada total o parcial d’aquestes plantes que, com a conseqüència de la seua lleugeresa són arrossegades fins les platges on es depositen en forma de residus. Aquests residus generen un gran impacte visual. Si es considera que el turisme és una de les indústries més importants a la costa Mediterrània, els organismes públics, es veuen forçats a retirar aquests residus per tal d’aconseguir els segells de qualitat com ara la “Bandera Blava” que atrauen turisme internacional. Actualment, aquests residus es retiren i es depositen en abocadors controlats, entre d’altres opcions.

Aquesta tesi ofereix diverses alternatives per tal de revaloritzar aquests residus a través de la seua incorporació en diferents matrius polimèriques per tal de donar lloc a una sèrie de materials amb alt rendiment mediambiental. La revalorització s’aborda desde diferents punts de vista. Per un lloc, es treballa en estructures de panells amb un alt contingut en *Posidonia oceanica* utilitzant com adhesius o lligats, matrius d’alt contingut renovable, com ara la proteïna de gluten i les resines de tipus epoxi derivades d’olis vegetals. Amb aquests plantejaments, s’aconsegueixen taulells d’alta densitat fabricats per termocompressió amb alts continguts de residu (superior a 70% en pes). Altre dels plantejaments amb què s’aborda aquesta investigació és el desenvolupament de compostos que imiten la madera, WPC (*Wood Plastic composites*) o NFRP (*Natural Fiber Reinforced Plastics*) amb la incorporació de fibres derivades d’aquests residus en matrius polimèriques obtingudes de l’etanol generat en la

industria del biodiesel a partir de la canya de sucre. El processat per injecció d'aquests materials és factible i permet continguts de fibra al voltant del 40% en pes amb uns acabats superficials interessants per tal de substituir certs productes de maderes. Finalment, es realitza un quart plantejament basat en residus de *Posidonia oceanica* aglomerats amb poliuretans d'origen renovable, processats per termocompressió, per a aplicacions en aïllament tèrmic i acústic.

De forma global, els resultats obtinguts amb els diferents materials desenvolupats, a nivell de propietats mecàniques, tèrmiques, etc. obrin les portes a un nou grup de productes, respectuosos amb el medi ambient, i amb interessants possibilitats en diversos sectors tecnològics, al mateix temps que es dona una solució alternativa en la gestió d'aquests residus.



## **SUMMARY**

### **“Development of new ecologic materials from renewable polymer matrices and *Posidonia oceanica* seaweed reinforcements”**

The main focus of this doctoral thesis is upgrading of aquatic plant wastes from *Posidonia oceanica* by using them as reinforcement in combination with several polymer matrices from renewable resources.

*Posidonia oceanica* is an endemic aquatic plant from the Mediterranean Sea that contributes, in a great extent, to the conservation of the coast. *Posidonia oceanica* plants are anchored to the seabed and this protects it from the erosion effects. Nevertheless, the aggressive conditions typical of marine storms, cause the total or partial pull out of these plants that, due to their lightness, are dragged toward the beaches where they accumulate as organic waste. These wastes are responsible for a high visual impact. By taking into account that tourism is one of the most relevant industries in the Mediterranean coast, public organisms are forced to remove these wastes with the main aim of obtaining quality seals such as the “Blue Flag” that bring international tourism. Currently, these wastes are removed and deposited into controlled landfills, among other solutions.

This doctoral thesis offers several alternatives to upgrade these wastes by using them as reinforcement/fillers into different polymeric matrices. With this focus, a new series of high environmental efficiency materials are proposed. Upgrading is addressed from different standpoints. On one hand, high *Posidonia oceanica* panels are obtained by thermocompression with different biobased binders or adhesives such as gluten protein and epoxy resins derived from vegetable oils. With this approach, high density particleboards with high *Posidonia oceanica* content (over 70% by weight) are manufactured by hot press moulding. Another approach is the development of wood like composites, WPC (*Wood Plastic composites*) or NFRP (*Natural Fiber Reinforced Plastics*) by using these natural wastes as reinforcements in a biobased polyethylene matrix obtained from ethanol derived from sugarcane biodiesel industry. Manufacturing of these materials by conventional injection moulding is feasible and

allows a fiber content of about 40% by weight with interesting surface finish which are able to substitute wood in some applications. The last approach is based on the aggregation of *Posidonia oceanica* fibers with renewable polyurethane polymers, by using thermocompression processes with potential applications as thermal and sound insulation.

In general, the obtained results for the different materials in terms of mechanical, thermal, etc. properties, widens the use of these wastes with a new series of high environmental friendly products with interesting possibilities in several technological sectors. Simultaneously, the herein developed materials contribute to give a new solution to these wastes management.

# Tabla de contenidos

ABREVIATURAS Y TÉRMINOS.....	21
LISTADO DE FIGURAS.....	27
LISTADO DE TABLAS.....	37
<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>41</b>
<b>I.1. BIOPOLÍMEROS EN INGENIERÍA.....</b>	<b>43</b>
I.1.1. Polímeros termoplásticos ecológicos de origen petroquímico.....	46
I.1.2. Polímeros termoplásticos ecológicos de origen renovable.....	50
I.1.2.1. Polímeros derivados de polisacáridos.....	50
I.1.2.2. Polímeros derivados de fermentación bacteriana.....	57
I.1.2.3. Polímeros derivados de proteínas.....	59
<b>I.2. POLÍMEROS RETICULARES ECOLÓGICOS.....</b>	<b>63</b>
I.2.1. Resinas alquídicas de origen ecológico.....	68
I.2.2. Resinas epoxi de origen ecológico.....	70
I.2.3. Resinas de poliéster insaturado (UP) de origen ecológico.....	72
I.2.4. Resinas de poliuretano (PUR) de origen ecológico.....	75
I.2.5. Resinas fenólicas de origen ecológico.....	78
<b>I.3. MATERIALES COMPUESTOS CON FIBRAS NATURALES.....</b>	<b>82</b>
I.3.1. Materiales compuestos en ingeniería.....	82
I.3.2. Compuestos de matriz termoestable.....	83
I.3.3. Compuestos de matriz termoplástica.....	84
I.3.4. Plásticos reforzados con fibras naturales.....	86
<b>I.4. REVALORIZACIÓN DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS DERIVADOS     DE POSIDONIA OCEANICA.....</b>	<b>89</b>
I.4.1. Fibra de refuerzo en compuestos.....	92
I.4.2. Material adsorbente.....	94
I.4.3. Aprovechamiento de celulosa y derivados.....	95
I.4.4. Substrato para compost.....	96
I.4.5. Otros usos.....	96

I.5. MATRICES DE ORIGEN RENOVABLE PARA COMPUESTOS CON FIBRAS NATURALES.....	97
I.5.1. Polietileno bio.....	97
I.5.2. Proteína de gluten.....	100
I.5.3. Biopoliuretanos.....	103
I.5.3. Resinas epoxi derivadas de aceites vegetales. ....	105
<b>II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN.....</b>	<b>109</b>
II.1. OBJETIVOS.....	111
II.2. PLANIFICACIÓN.....	113
<b>III. EXPERIMENTAL.....</b>	<b>125</b>
III.1. MATERIALES.....	127
III.1.1. Residuos de fibra de <i>Posidonia oceanica</i> .....	127
III.1.2. Proteína de gluten.....	129
III.1.3. Biopolietileno de alta densidad.....	129
III.1.4. Resina de poliuretano.....	131
III.1.5. Resina epoxy bio.....	131
III.1.6. Hidróxido de sodio.....	133
III.1.7. Agentes de acoplamiento.....	134
III.2. PROCEDIMIENTOS.....	135
III.2.1. Materiales compuestos con residuo de fibra de <i>Posidonia oceanica</i> y matrices de proteína de gluten (gluten/PO).....	135
III.2.1.1. Preparación de los residuos de <i>Posidonia oceanica</i> .....	135
III.2.1.2. Obtención de planchas del material compuesto por termocompresión.....	137
III.2.2. Materiales compuestos con residuo de fibra de <i>Posidonia oceanica</i> y matrices de biopolietileno procesados por inyección (BioPE/PO).....	141
III.2.2.1. Preparación de los residuos de fibra de <i>Posidonia oceanica</i> .....	141
III.2.2.2. Extrusión compounding <i>Posidonia oceanica</i> y biopolietileno.....	142
III.2.3. Materiales compuestos con residuos de fibra de <i>Posidonia oceanica</i> y aglomerantes de poliuretano de origen renovable (BioPUR/PO).....	143
III.2.4. Materiales compuestos con residuos de fibra de <i>Posidonia oceanica</i> y aglomerantes de resinas epoxy bio (BioEpoxi/PO).....	149
III.2.4.1. Preparación y tratamiento de los residuos de <i>Posidonia oceanica</i> .....	149

III.2.4.2. Obtención de planchas de biocomposite BioEpoxi/PO mediante termocompresión.....	151
<b>III.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>155</b>
<b>III.3.1. Caracterización térmica. ....</b>	<b>155</b>
III.3.1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	155
III.3.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA). ....	157
<b>III.3.2. Caracterización microscópica.....</b>	<b>159</b>
III.3.2.1. Análisis morfológico mediante lupa estereomicroscópica.....	159
III.3.2.2. Análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). ...	159
<b>III.3.3. Caracterización mecánica. ....</b>	<b>160</b>
III.3.3.1. Propiedades mecánicas a tracción.....	160
III.3.3.2. Propiedades mecánicas a flexión.....	161
III.3.3.3. Ensayo de compresión.....	162
III.3.3.4. Ensayo de impacto Charpy.....	162
III.3.3.5. Ensayo de dureza Shore. ....	162
<b>III.3.4. Otras caracterizaciones. ....</b>	<b>163</b>
III.3.4.1. Caracterización de la temperatura de flexión térmica - HDT. ....	163
III.3.4.2. Ensayo temperatura de reblandecimiento Vicat (VST). ....	164
III.3.4.3. Caracterización térmico-mecánico dinámica (DMTA).....	165
III.3.4.4. Caracterización de la estabilidad dimensional.....	166
III.3.4.5. Caracterización de la fluidez. ....	167
III.3.4.6. Caracterización de la absorción de humedad.....	168
III.3.4.7. Caracterización de la capacidad de aislamiento acústico.....	168
III.3.4.8. Caracterización de la capacidad de aislamiento térmico.....	169
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>171</b>
RESUMEN .....	173
<b>Capítulo IV.1.....</b>	<b>175</b>
Capítulo IV.1. Materiales compuestos con residuo de fibra de <i>Posidonia oceanica</i> y matrices de proteína de gluten (gluten/PO).....	175
IV.1.1. Introducción. ....	177
IV.1.2. Caracterización previa de materiales de partida.....	177
IV.1.3. Propiedades mecánicas de compuestos gluten/PO. ....	180

IV.1.3.1. Propiedades mecánicas a flexión. ....	180
IV.1.3.2. Propiedades mecánicas a impacto.....	182
<b>IV.1.4. Morfología fractura compuestos gluten/PO.....</b>	<b>184</b>
<b>IV.1.5. Propiedades termo-mecánicas. ....</b>	<b>190</b>
IV.1.5.1. Propiedades de flexión bajo carga, HDT.....	190
IV.1.5.2. Propiedades térmicas mecánico-dinámicas (DMTA).....	191
<b>IV.1.6. Propiedades de absorción de agua. ....</b>	<b>193</b>
<b>IV.1.7. Conclusiones parciales. ....</b>	<b>195</b>

## **Capítulo IV.2..... 197**

### **Capítulo IV.2. Materiales compuestos con residuo de fibra de *Posidonia oceanica* con matrices de biopolietileno procesados por inyección (BioPE/PO).....197**

IV.2.1. Introducción. ....	199
IV.2.2. Caracterización previa de materiales de partida.....	199
<b>IV.2.3. Propiedades térmicas de compuestos BioPE/PO. ....</b>	<b>203</b>
IV.2.3.1. Propiedades térmicas obtenidas mediante DSC. ....	203
IV.2.3.2. Propiedades térmicas obtenidas mediante TGA. ....	205
<b>IV.2.4. Propiedades mecánicas de compuestos BioPE/PO. ....</b>	<b>207</b>
IV.2.4.1. Propiedades mecánicas a flexión. ....	207
IV.1.3.2. Propiedades mecánicas a tracción. ....	210
IV.1.3.3. Propiedades mecánicas a dureza. ....	213
IV.1.3.3. Propiedades mecánicas a impacto.....	214
<b>IV.2.4. Morfología fractura compuestos BioPE/PO. ....</b>	<b>217</b>
IV.2.4.1. Morfología fracturas compuestos mediante lupa estereomicroscópica.....	217
IV.2.4.2. Morfología fractura compuestos mediante SEM.....	219
<b>IV.2.5. Propiedades termo-mecánicas. ....</b>	<b>223</b>
IV.2.5.1. Propiedades de flexión bajo carga, HDT.....	224
IV.2.5.2. Propiedades térmicas mecánico-dinámicas (DMTA).....	225
IV.2.5.3. Propiedades termo-mecánicas (TMA). ....	231
IV.2.5.4. Índice de fluidez (MFI).....	233
<b>IV.2.6. Estudio de absorción de agua (<i>water uptake</i>). ....</b>	<b>235</b>
<b>IV.2.7. Conclusiones parciales. ....</b>	<b>237</b>

**Capítulo IV.3..... 239**

**Capítulo IV.3. Materiales compuestos con residuos de fibra de *Posidonia oceanica* y aglomerantes de poliuretano de origen renovable (BioPUR/PO). .....239**

IV.3.1. Introducción. .... 241

IV.3.2. Propiedades mecánicas de compuestos BioPUR/PO. .... 241

IV.3.2.1. Propiedades mecánicas a flexión. .... 241

IV.3.2.2. Propiedades mecánicas a compresión. .... 244

IV.3.2.3. Propiedades mecánicas a dureza. .... 246

IV.3.3. Morfología fractura compuestos PO/poliuretano..... 248

IV.3.3.1. Morfología fracturas compuestos mediante lupa óptica..... 249

IV.3.4. Capacidad de aislamiento acústico compuestos BioPUR/PO..... 251

IV.3.5. Capacidad de aislamiento térmico compuestos BioPur/PO. .... 256

IV.3.6. Desarrollo industrial de materiales compuestos con residuos de fibra de *Posidonia oceanica* y aglomerantes de resina de poliuretano (PUR/PO-X). .... 261

IV.3.7. Capacidad de aislamiento térmico de materiales compuestos con fibra de *Posidonia oceanica* y aglomerantes de resina de poliuretano (PUR/PO-X). .... 272

IV.3.8. Conclusiones parciales. .... 277

**Capítulo IV.4..... 279**

**Capítulo IV.4. Materiales compuestos con residuos de fibra de *Posidonia oceanica* y aglomerantes de resinas epoxy bio (BioEpoxi/PO). .....279**

IV.4.1. Introducción. .... 281

IV.4.2. Propiedades mecánicas de compuestos BioEpoxi/PO..... 281

IV.4.2.1. Propiedades mecánicas a flexión. .... 282

IV.4.2.2. Propiedades mecánicas a impacto..... 286

IV.4.2.3. Propiedades mecánicas a dureza. .... 287

IV.4.3. Morfología fractura compuestos BioEpoxi/PO. .... 289

IV.4.3.1. Morfología fractura compuestos mediante lupa estereomicroscópica. .... 289

IV.4.3.2. Morfología de las fracturas de compuestos mediante a SEM. .... 292

IV.4.3.2. Morfología de la criofractura de los compuestos mediante a SEM. .... 298

IV.4.4. Conclusiones parciales. .... 303

**V. CONCLUSIONES..... 305**

V.1. CONCLUSIONES GENERALES.....307

V.2. CONCLUSIONES PARTICULARES.....	309
V.2.1. Respecto a los materiales compuestos gluten/PO.....	309
V.2.2. Respecto a los materiales compuestos BioPE/PO.....	310
V.2.3. Respecto a los materiales compuestos BioPUR/PO.....	311
V.2.4. Respecto a los materiales compuestos BioEpoxy/PO.....	312
<b>VI. REFERENCIAS .....</b>	<b>313</b>
<b>VII. APÉNDICES .....</b>	<b>340</b>
<b>Apéndice 1 .....</b>	<b>342</b>
Apéndice 1. Estructura aminoácidos.....	342



## **ABREVIATURAS Y TÉRMINOS.**

AEVO	aceite vegetal epoxidado acrilado
AF	fibra de aramida
APTMS	3-aminopropiltrimetoxisilano
BF	fibra de basalto
BioPAs	biopoli(amidas)
BioPCs	biopoli(carbonatos)
BioPE	bio(polietileno)
BioPET	biopoli(etilen tereftalato)
BioPUR	bio(poliuretano)
BPA	bisfenol A
BPH	N-benzilpirazinio
CA	acetato de celulosa
CAB	acetobutirato de celulosa
CDTE	coeficiente térmico de dilación lineal
CF	fibra de carbono
CN	nitrato de celulosa
CNCs	nanocristales de celulosa
CNSL	resina líquida derivada de las vainas del anacardo
CMC	carboximetil celulosa
CMCs	materiales compuestos de matriz cerámica
CO	aceite de ricino
cp	centipoise
DETA	dietilén triamina
DGEBA	diglicidil éter del bisfenol A
DGEBF	diglicidil éter del bisfenol F
DGEI	diglicidil éter de isosorbida
DMDA	1,10-decametilén diamina

DMTA	análisis térmico dinámico-mecánico
DSC	calorimetría diferencial de barrido
DTG	derivada de la masa frente a la temperatura
DVB	divinilbenceno
E	módulo elástico o de Young
ECO	aceite de ricino epoxidado
EG	etilén glicol
ELO	aceite de linaza epoxidado
EP	epoxi
ESBO (ESO)	aceite de soja epoxidado
EVOs	aceites vegetales epoxidados
f	funcionalidad de monómero
FDCA	ácido furan-dicarboxílico
FESEM	microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
FTIR	espectroscopía infrarroja por transformada de fourier
G*	módulo complejo
G'	módulo de almacenamiento
G''	módulo de pérdidas
GAC	carbón activado en forma de granulado
GF	fibra de vidrio
GLYMO	3-glicidoxipropil trimetoxisilano
GPE	glicerol poli(glicidil éter)
HA	hidroxiapatita
HDPE	polietileno de alta densidad
HDT	temperatura de flexión bajo carga
LDPE	polietileno de baja densidad
LLDPE	polietileno lineal de baja densidad
LO	aceite de linaza
MDI	metil diisocianato

MFI	índice de fluidez
MMCs	materiales compuestos de matriz metálica
MPa	megapascales
OH	grupo hidroxilo
P3HB	poli(3-hidroxibutirato)
P4HB	poli(4-hidroxibutirato)
PA	poli(amida)
PA6	poli(amida) 6
PA66	poli(amida) 66
PA610	poli(amida) 610
PA1010	poli(amida) 1010
PA1012	poli(amida) 1012
PAC	carbones activados en forma de polvo
PBAT	poli(butileno adipato-co-tereftalato)
PBEG	poli(butilén éter glicol)
PBS	poli(butileno succinato)
PBSA	poli(butileno succinato-co-adipato)
PBT	poli(butileno tereftalato)
PGPE	poli(glicerol) poli (glicidil éter)
PC	policarbonato
PCL	poli( $\epsilon$ -caprolactona)
PE	poli(etileno)
PEEK	poli(éter éter cetona)
PEF	poli(etileno furanoato)
PEG	poli(etilenglicol)
PET	poli(etileno tereftalato)
PF	resina de fenol-formaldheído
PGA	poli(ácido glicólico)
PHAs	poli(hidroxialcanoatos)

PHB	poli(hidroxibutirato)
PHV	poli(hidroxivalerato)
PHBV	poli(hidroxibutirato-valerato)
PLA	poli(ácido láctico)
PMCs	materiales compuestos de matriz polimérica
PO	<i>Posidonia oceanica</i>
POM	poli(óxido de metileno)
PP	poli(propileno)
PPG	poli(propilén glicol)
PS	poli(estireno)
PUR	poli(uretano)
PVA	poli(vinil alcohol)
PVC	poli(cloruro de vinilo)
PVOH	poli(vinil alcohol)
ROP	polimerización por apertura de anillo
RTM	moldeo por transferencia de resina
SEM	microscopía electrónica de barrido
SH	sulfhidrilo libre
SF	fibra de pizarra
St	estireno
tan ( $\delta$ )	tangente de la relación entre ( $G''$ ) y ( $G'$ )
T	temperatura
TA	ácido tereftálico
TETA	trietilén tetramina
TGA	análisis termogravimétrico
TMA	análisis termomecánico
TPS	almidón termoplástico
$T_g$	temperatura de transición vítrea
UP	poliéster insaturado

VE	viniléster
VISCO	viscoelástica de poliuretano
VOs	aceites vegetales
VOCs	compuestos orgánicos volátiles
VST	temperatura de reblandecimiento Vicat
w	fracción en peso



## LISTADO DE FIGURAS.

Figura I.1.1. Clasificación de polímeros termoplásticos desde un punto de vista medioambiental, según su origen (petroquímico o renovable) y al final de su ciclo de vida (biodegradable o no biodegradable). .....	45
Figura I.1.2. Representación esquemática de la estructura de diferentes tipos de polímeros petroquímicos (PET y PC) y alternativas de origen renovable (isoPC y PEF). .....	47
Figura I.1.3. Representación esquemática de diferentes tipos de poliamidas obtenidas a partir de recursos renovables.....	48
Figura I.1.4. Representación esquemática de la unidad monomérica de diversos poliésteres de origen petroquímico potencialmente biodegradables. ....	49
Figura I.1.5. Representación esquemática de la unidad monomérica de la celulosa y de diversos polímeros derivados de la celulosa.....	52
Figura I.1.6. Representación esquemática de las cadenas poliméricas lineales (amilosa) y ramificadas (amilopectina) que constituyen el almidón.....	53
Figura I.1.7. Representación esquemática de las diferencias estructurales entre el almidón, el glucógeno y la celulosa. ....	54
Figura I.1.8. Representación esquemática de las cadenas poliméricas de pectina.....	54
Figura I.1.9. Representación esquemática de las unidades monoméricas de la quitina y del quitosano. ....	55
Figura I.1.10. Representación esquemática de la obtención de ácido poliláctico a partir de almidones.....	56
Figura I.1.11. Representación esquemática de la unidad básica general de la estructura de los polihidroxicanoatos (PHAs) y las diferentes posibilidades en función de la unidad de repetición “m” y del radical o grupo lateral “R”. ....	57
Figura I.1.12. Acumulación de granos de poli(3HB-co-94 mol% 3HV) en células de bacterias <i>Delftia acidovorans</i> . Imagen adaptada de Lay-Koon Goh et al. [App Biochem Biotechnol (2014) 172:1585-1598].....	58
Figura I.1.13. Representación esquemática de la unidad monomérica de diversos polímeros de tipo poliéster obtenidos mediante fermentación bacteriana. ....	59
Figura I.1.14. Representación esquemática de la formación de un enlace peptídico entre aminoácidos.....	61
Figura I.1.15. Representación esquemática de los distintos niveles de organización de las estructuras proteicas. ....	61
Figura I.2.1. Representación esquemática de la formación de una estructura de red tridimensional de naturaleza termoestable. ....	63

Figura I.2.2. Representación esquemática de las estructuras químicas de diversos tipos de resinas termoestables ampliamente utilizadas en la fabricación de materiales compuestos. ....	65
Figura I.2.3. Representación de la estructura de diferentes ácidos grasos que forman parte de las estructuras de los aceites vegetales. ....	67
Figura I.2.4. Representación de las estructuras químicas de una formulación de una resina alquídica. ....	69
Figura I.2.5. Obtención de epíclorhidrina a partir de la reacción de glicerol como reactivo inicial. ....	70
Figura I.2.6. Esquema de la producción de epíclorhidrina y de resinas epoxi derivadas del bisfenol A (diclicidil éter del bisfenol A, DGEBA). ....	70
Figura I.2.7. Representación esquemática de la estructura química de una resina epoxi derivada de la isosorbida. ....	71
Figura I.2.8. Representación esquemática de diversos componentes que intervienen en las reacciones de síntesis de resinas de poliéster insaturado (UP). ....	72
Figura I.2.9. Formulación para entrecruzamiento de resina de poliéster insaturado con monómeros vinílicos. ....	73
Figura I.2.10. Representación esquemática de la estructura química de diversos monómeros empleados en la obtención de resinas UP ecológicas. ....	74
Figura I.2.11. Representación esquemática de la formación de un grupo uretano a partir de la reacción de un grupo isocianato y un grupo hidroxilo. ....	75
Figura I.2.12. Representación esquemática de la formación de una cadena línea del poliuretano por reacción de polibutilén éter glicol (PBEG) y difenilmetil diisocianato (MDI). ..	76
Figura I.2.13. Representación esquemática de la estructura química de diversos diisocianatos de origen petroquímico empleados en la obtención de poliuretanos. ....	77
Figura I.2.14. Representación esquemática de la estructura química de diversos diisocianatos y polioles de origen renovable para la obtención de poliuretanos "bio". ....	78
Figura I.2.15. Representación esquemática de la estructura de una resina de fenol-formaldehído (PF). ....	79
Figura I.2.16. Representación esquemática de las estructuras químicas de los principales componentes de los residuos líquidos de la industria del anacardo (CNSL). ....	80
Figura I.4.1. Fotografías de <i>Posidonia oceanica</i> en forma a) acumulación de "bolas o pelotas de mar" y b) acumulación en forma de "arribazones". ....	90
Figura I.4.2. Estructura química de algunos compuestos fenólicos presentes en la estructura de la <i>Posidonia oceanica</i> . ....	92
Figura I.5.1. Representación esquemática de la unidad monomérica de polietileno (PE) y proceso de polimerización mediante adición. ....	98



Figura I.5.2. Esquema de deshidratación de bio-etanol para la obtención de etileno. ....	99
Figura I.5.3. Representación esquemática de la estructura química de la prolina, base de las prolaminas. ....	101
Figura I.5.4. Representación esquemática de la estructura agregada del gluten, formada por unidades de gliadina y glutenina. ....	101
Figura I.5.5. Representación esquemática de la estructura química de la cisteína, responsable de las uniones S-S relacionadas con las propiedades adhesivas del gluten. ....	102
Figura I.5.6. Representación esquemática del proceso de entrecruzamiento entre residuos de cisteína. ....	102
Figura I.5.7. Representación esquemática de la estructura del aceite de ricino. ....	104
Figura I.5.8. Representación esquemática de la estructura del aceite de vernonia con ácido vernólico que presenta grupos epóxido de forma natural sin modificación química. ....	105
Figura I.5.9. Representación esquemática del proceso de epoxidación mediante el empleo de peroxiácidos. ....	106
Figura II.2.1. Esquema de planificación de la investigación a nivel de procesado y caracterización de los materiales desarrollados. ....	124
Figura III.1.1. Fotografía de bolas de <i>Posidonia oceanica</i> obtenidas de la costa del Levante. ....	127
Figura III.1.2. Fotografía del aspecto macroscópico de la fibra corta de <i>Posidonia oceanica</i> después de proceso de lavado, trituración y secado. ....	128
Figura III.1.3. Imágenes SEM de la fibra de <i>Posidonia oceanica</i> sin tratar a 500x (izquierda) y 1500x (derecha). ....	129
Figura III.1.4. Ilustración de molécula con un 55% procedente de biomasa, según ficha técnica de resina GreenPoxy 55. ....	131
Figura III.1.5. Representación esquemática de la estructura química de los agentes de acoplamiento empleados, a) 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) y b) 3-glycidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO). ....	134
Figura III.2.1. Fotografía de los diversos componentes del molde de aluminio empleado en la fabricación de compuestos gluten/PO. ....	139
Figura III.2.2. Prototipos de biocomposites gluten/PO obtenidos mediante termocompresión: a) 10% gluten-90% PO, b) 20% gluten-80% PO, c) 30% gluten-70% PO y d) 40% gluten-60% PO. ....	140
Figura III.2.3. Molde empleado en la fabricación de los biocomposites BioPUR/PO con acabado de teflón para facilitar la extracción de los compuestos. ....	144
Figura III.2.4. Aspecto de los prototipos de compuestos BioPUR/PO en proporciones 10/90 (derecha/descartado) y 15/85 (izquierda). ....	145

Figura III.2.5. Aspecto de los prototipos de compuestos BioPUR/PO en proporciones 20/80 (derecha) y 25/75 (izquierda).....	145
Figura III.2.6. Aspecto de los prototipos de compuestos BioPUR/PO en proporciones 30/70 (derecha) y 40/60 (izquierda).....	146
Figura III.2.7. Aspecto de los prototipos de compuestos BioPUR/PO en proporción 50/50. ....	146
Figura III.2.8. Molde utilizado para hacer las planchas de <i>posidonia</i> para la caracterización térmica y acústica. ....	148
Figura III.2.9. Aspecto de los prototipos de compuestos BioPUR/PO para caracterización térmica y acústica, a) 20% PUR-80% PO, b) 30% PUR-70% PO y c) 40% PUR-60% PO.....	148
Figura III.2.10. Imágenes SEM de la fibra de <i>Posidonia oceanica</i> tratada con NaOH y 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) a 500x (izquierda) y 1500x (derecha). ....	151
Figura III.2.11. Imágenes SEM de la fibra de <i>Posidonia oceanica</i> tratada con NaOH y 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO) a 500x (izquierda) y 1500x (derecha). ...	151
Figura III.2.12. Imágenes de los prototipos de biocomposites BioEpoxi/PO obtenidos mediante termocompresión con diferentes tipos de tratamientos, a) PO sin tratar, b) PO tratada con NaOH, c) PO tratada con NaOH + APTMS y d) PO tratada con NaOH + GLYMO. ....	154
Figura IV.1.1. Gráfico calorimétrico DSC de proteína de gluten sometida a programa térmico de calentamiento dinámico.....	178
Figura IV.1.2. Gráfico termogravimétrico TGA de proteína de gluten sometida a programa térmico de calentamiento dinámico hasta descomposición. ....	178
Figura IV.1.3. Representación gráfica de los valores de resistencia a rotura de los compuestos gluten/PO sometidos a flexión. ....	181
Figura IV.1.4. Representación gráfica de los valores de módulo de flexión de los compuestos gluten/PO sometidos a flexión. ....	182
Figura IV.1.5. Representación gráfica de los valores energía de impacto de los compuestos gluten/PO sometidos a impacto Charpy.....	184
Figura IV.1.6. Imágenes SEM correspondientes a la fractura de compuestos gluten/PO con un 10% en peso de gluten, a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x, c) 750x, d) 1500x y e) 2000x. ....	185
Figura IV.1.7. Imágenes SEM correspondientes a la fractura de compuestos gluten/PO con un 20% en peso de gluten, a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x, c) 750x, d) 1000x, e) 1500x y f) 2000x. ....	186
Figura IV.1.8. Imágenes SEM correspondientes a la fractura de compuestos gluten/PO con un 30% en peso de gluten, a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x, c) 750x, d) 1000x, e) 1500x y f) 2000x. ....	187

Figura IV.1.9. Imágenes SEM correspondientes a la fractura de compuestos PO/gluten con un 40% en peso de gluten, a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x, c) 750x, d) 1000x, e) 1500x y f) 2000x. ....	188
Figura IV.1.10. Imágenes SEM correspondientes a la fractura de compuestos PO/gluten con un 50% en peso de gluten, a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x, c) 750x, d) 1000x, e) 1500x y f) 2000x. ....	189
Figura IV.1.11. Variación del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en función de la temperatura para compuestos gluten/PO con diferentes contenidos en gluten. ....	192
Figura IV.1.12. Incremento porcentual de absorción de agua en compuestos gluten/PO con diferentes contenidos en gluten, para diferentes tiempos de inmersión en agua. .	194
Figura IV.2.1. Gráfico calorimétrico DSC del BioPE sometido a programa térmico de calentamiento dinámico.....	200
Figura IV.2.2. Gráfico termogravimétrico TGA de BioPE sometido a programa térmico de calentamiento dinámico hasta descomposición.....	201
Figura IV.2.3. Gráfico termogravimétrico TGA de <i>Posidonia oceanica</i> sometida a programa térmico de calentamiento dinámico hasta descomposición .....	202
Figura IV.2.4. Gráficos DSC de compuestos BioPE/PO sometidos a programa térmico de calentamiento dinámico.....	203
Figura IV.2.5. Termogravimetrías de BioPE y compuestos BioPE/PO sometidos a programa térmico de calentamiento dinámico hasta su descomposición. ....	205
Figura IV.2.6. Representación gráfica de los valores de resistencia a rotura de los compuestos BioPE/PO sometidos a flexión.....	209
Figura IV.2.7. Representación gráfica de los valores de módulo de flexión de los compuestos BioPE/PO sometidos a flexión.....	209
Figura IV.2.8. Representación gráfica de los valores de módulo de tracción de los compuestos BioPE/PO. ....	211
Figura IV.2.9. Representación gráfica de los valores de resistencia máxima de los compuestos BioPE/PO. ....	212
Figura IV.2.10. Representación gráfica de los valores de porcentaje de alargamiento de los compuestos BioPE/PO. ....	213
Figura IV.2.11. Representación gráfica de los valores de dureza Shore D de los compuestos BioPE/PO. ....	214
Figura IV.2.12. Representación gráfica de los valores energía de impacto de los compuestos BioPE/PO sometidos a impacto Charpy. ....	216
Figura IV.2.13. Imágenes de microscopía óptica a 8x, 16x y 25x para la muestra de biopolietileno.....	218
Figura IV.2.14. Imágenes de microscopía óptica a 8x, 16x y 25x para el compuesto BioPE/PO con un 5% de fibra de PO. ....	218

Figura IV.2.15. Imágenes de microscopía óptica a 8x, 16x y 25x para el compuesto BioPE/PO con un 10% de fibra de PO.....	218
Figura IV.2.16. Imágenes de microscopía óptica a 8x, 16x y 25x para el compuesto BioPE/PO con un 20% de fibra de PO.....	218
Figura IV.2.17. Imágenes de microscopía óptica a 8x, 16x y 25x para el compuesto BioPE/PO con un 30% de fibra de PO.....	219
Figura IV.2.18. Imágenes de microscopía óptica a 8x, 16x y 25x para el compuesto BioPE/PO con un 40% de fibra de PO.....	219
Figura IV.2.19. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para la muestra de BioPE a diferentes aumentos, a) 500x, b) 1000x y c) 2000x. ....	220
Figura IV.2.20. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el compuesto BioPE/PO con un 5% de fibra de PO a diferentes aumentos a) 500x, b) 1000x y c) 2000x. ....	220
Figura IV.2.21. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el compuesto BioPE/PO con un 10% de fibra de PO a diferentes aumentos a) 500x, b) 1000x y c) 2000x. ....	221
Figura IV.2.22. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el compuesto BioPE/PO con un 20% de fibra de PO a diferentes aumentos a) 500x, b) 1000x y c) 2000x. ....	221
Figura IV.2.23. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el compuesto de biopolietileno y un 30% de fibra de PO a diferentes aumentos a) 500x, b) 1000x y c) 2000x. ....	222
Figura IV.2.24. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el compuesto de biopolietileno y un 40% de fibra de PO a diferentes aumentos a) 500x, b) 1000x y c) 2000x. ....	223
Figura IV.2.25. Representación gráfica de los valores de temperatura de flexión térmica (HDT) para los diferentes compuestos BioPE/PO.....	225
Figura IV.2.26. Representación gráfica de la variación de $G'$ , $G''$ y ángulo de desfase ( $\delta$ ) en función de la temperatura para BioPE.....	226
Figura IV.2.27. Representación gráfica de la variación de $G'$ , $G''$ y ángulo de desfase ( $\delta$ ) en un compuesto BioPE/PO con un 5% de PO. ....	227
Figura IV.2.28. Representación gráfica de la variación de $G'$ , $G''$ y ángulo de desfase ( $\delta$ ) en un compuesto BioPE/PO con un 10% de PO. ....	228
Figura IV.2.29. Representación gráfica de la variación de $G'$ , $G''$ y ángulo de desfase ( $\delta$ ) en un compuesto BioPE/PO con un 20% de PO. ....	228
Figura IV.2.30. Representación gráfica de la variación de $G'$ , $G''$ y ángulo de desfase ( $\delta$ ) en un compuesto BioPE/PO con un 30% de PO. ....	229

Figura IV.2.31. Representación gráfica de la variación de $G'$ , $G''$ y ángulo de desfase ( $\delta$ ) en un compuesto BioPE/PO con un 40% de PO. ....	229
Figura IV.2.32. Representación gráfica de la variación del módulo de almacenamiento, $G'$ para los diferentes materiales compuestos BioPE/PO.....	230
Figura IV.2.33. Representación gráfica del coeficiente de dilatación térmica para los diferentes materiales compuestos BioPE/PO. ....	232
Figura IV.2.34. Representación gráfica del índice de fluidez para los diferentes materiales compuestos BioPE/PO. ....	234
Figura IV.2.35. Evolución de la absorción de agua para los diferentes materiales compuestos BioPE/PO en función del tiempo de inmersión.....	235
Figura IV.3.1. Representación gráfica de los valores de resistencia a rotura de los compuestos BioPur/PO sometidos a flexión. ....	242
Figura IV.3.2. Representación gráfica de los valores de módulo de flexión de los compuestos BioPur/PO.....	243
Figura IV.3.3. Representación gráfica de los valores de resistencia a compresión de los compuestos BioPur/PO.....	245
Figura IV.3.4. Representación gráfica de los valores de módulo de compresión de los compuestos BioPur/PO.....	246
Figura IV.3.5. Representación gráfica de los valores de dureza Shore A de los compuestos BioPur/PO.....	248
Figura IV.3.6. Imágenes de microscopía óptica a 8x y 20x para el compuesto de poliuretano y un 50% de fibra de PO (BioPUR/PO).....	249
Figura IV.3.7. Imágenes de microscopía óptica a 8x y 20x para el compuesto formado por un 40% de poliuretano y un 60% de fibra de PO (BioPUR/PO).....	250
Figura IV.3.8. Imágenes de microscopía óptica a 8x y 20x para el compuesto formado por un 30% de poliuretano y un 70% de fibra de PO (BioPUR/PO).....	250
Figura IV.3.9. Imágenes de microscopía óptica a 8x y 20x para el compuesto formado por un 25% de poliuretano y un 75% de fibra de PO (BioPUR/PO).....	250
Figura IV.3.10. Imágenes de microscopía óptica a 8x y 20x para el compuesto formado por un 20% de poliuretano y un 80% de fibra de PO (BioPUR/PO).....	251
Figura IV.3.11. Gráfica de valores de absorción acústica para la muestra de compuesto BioPUR/PO con un 60% de fibra de PO.....	252
Figura IV.3.12. Gráfica de valores de absorción acústica para la muestra de compuesto (BioPUR/PO) con un 70% de fibra de PO. ....	253
Figura IV.3.13. Gráfica de valores de absorción acústica para la muestra de compuesto (BioPUR/PO) con un 80% de fibra de PO. ....	253
Figura IV.3.14. Gráfico representativo de los coeficientes de absorción de las clases.....	255

Figura IV.3.15. Gráfico que representa los resultados de conductividad térmica obtenidos de las muestras de compuestos BioPUR/PO.....	257
Figura IV.3.16. Gráfico que representa los resultados de resistencia térmica obtenidos de las muestras de compuestos BioPUR/PO.....	257
Figura IV.3.17. Gráfico comparativo de los resultados de conductividad térmica de las muestras BioPUR/PO con otros materiales ampliamente empleados en el sector de la construcción como materiales aislantes.....	259
Figura IV.3.18. Gráfico comparativo de los resultados de resistencia térmica de las muestras BioPUR/PO con otros materiales ampliamente empleados en el sector de la construcción como materiales aislantes.....	260
Figura IV.3.19. Preparación y pesado inicial de las materias primas de partida.....	261
Figura IV.3.20. Diferentes imágenes de la mezcladora disponible en empresa, Esfyr para el mezclado de las materias primas.....	262
Figura IV.3.21. Muestra de la mezcla de las materias primas tras la incorporación de la resina de bioPUR.....	263
Figura IV.3.22. Diversas etapas en el proceso de llenado del molde de termocompresión de láminas con la mezcla de materiales.....	264
Figura IV.3.23. Imágenes de la apertura del molde y extracción de la lámina de material compuesto termoconformada.....	265
Figura IV.3.24. Aspecto de las fibras de <i>posidonia oceanica</i> trituradas empleadas para la fabricación del composite prototipo 1 (PUR/PO).....	266
Figura IV.3.25. Llenado del molde de termocompresión con la mezcla de fibra de PO y resina de poliuretano (izquierda) y aspecto de la plancha de compuesto PUR/PO fabricada con fibra de PO y resina de biopoliuretano (derecha).....	266
Figura IV.3.26. Aspecto de la mezcla de fibras de <i>Posidonia oceanica</i> trituradas con resina de poliuretano con resistencial al fuego (PUR-FR).....	267
Figura IV.3.27. Llenado del molde de termocompresión con la mezcla (izquierda) y aspecto del panel compuesto PUR-FR/PO obtenida con fibra de <i>Posidonia oceanica</i> y resina de poliuretano FR (derecha).....	268
Figura IV.3.28. Aspecto de la espuma viscoelástica blanca PU (izquierda) y aspecto de la mezcla de fibra de <i>Posidonia oceanica</i> , espuma viscoelástica blanca de PU y resina de poliuretano (derecha).....	269
Figura IV.3.29. Aspecto de la lámina formada por fibra de <i>Posidonia oceanica</i> , espuma blanca de PU (viscoelástica) y resina de poliuretano, PUR/PO+VISCO.....	269
Figura IV.3.30. Aspecto de la mezcla de fibra de <i>Posidonia oceanica</i> , corcho triturado y resina de poliuretano.....	270
Figura IV.3.31. Aspecto de la lámina formada por fibra de <i>posidonia oceanica</i> , corcho triturado y resina de poliuretano.....	271

Figura IV.4.1. Imágenes tomadas de las probetas de los paneles de compuestos BioEpoxi/PO (izquierda) y detalle del aspecto superficial de los compuestos (derecha). a) compuestos con APTMS y b) compuestos con GLYMO.....	282
Figura IV.4.2. Representación gráfica de los valores de resistencia a rotura de los compuestos BioEpoxi/PO sometidos a flexión.....	284
Figura IV.4.3. Representación gráfica de los valores de módulo de flexión de los compuestos BioEpoxi/PO sometidos a flexión.....	285
Figura IV.4.4. Representación gráfica de los valores energía de impacto de los compuestos BioEpoxi/PO sometidos a impacto Charpy.....	287
Figura IV.4.5. Representación gráfica de la dureza Shore D de los compuestos BioEpoxi/PO con diferentes tipos de tratamientos.....	288
Figura IV.4.6. Fotografías de la fractura del compuesto BioEpoxi/PO con PO sin tratamiento a 8x (izquierda) y sección transversal de la fractura a 12,5x (superior derecha) y a 20x (inferior derecha).....	290
Figura IV.4.7. Fotografías de la fractura del compuesto BioEpoxi/PO con PO tratadas con NaOH a 8x (izquierda) y sección transversal de la fractura a 12,5x (superior derecha) y a 20x (inferior derecha).....	291
Figura IV.4.8. Fotografías de la fractura del compuesto BioEpoxi/PO con PO tratadas con NaOH+APTMS a 8x (izquierda) y sección transversal de la fractura a 12,5x (superior derecha) y a 20x (inferior derecha). ....	291
Figura IV.4.9. Fotografías de la fractura del compuesto BioEpoxi/PO con PO tratadas con NaOH+GLYMO a 8x (izquierda) y sección transversal de la fractura a 12,5x (superior derecha) y a 20x (inferior derecha). ....	291
Figura IV.4.10. Imágenes SEM de la fractura del compuesto BioEpoxi/PO con fibras de PO sin tratamiento, a diferentes aumentos a) 250x, b) 500x, c) 1000x y d) 1500x.....	293
Figura IV.4.11. Imágenes SEM de la fractura del compuesto BioEpoxi/PO con fibras de PO tratadas con NaOH, a diferentes aumentos a) 250x, b) 500x, c) 1000x y d) 1500x..	295
Figura IV.4.12. Imágenes SEM de la fractura del compuesto BioEpoxi/PO con fibras de PO tratadas con NaOH y silano tipo APTMS, a diferentes aumentos a) 250x, b) 500x, c) 1000x y d) 1500x. ....	296
Figura IV.4.13. Imágenes SEM de la fractura del compuesto BioEpoxi/PO con fibras de PO tratadas con NaOH y silano tipo GLYMO, a diferentes aumentos a) 250x, b) 500x, c) 1000x y d) 1500x. ....	297
Figura IV.4.14. Imágenes SEM de la criofractura del compuesto BioEpoxi/PO con fibras de PO sin tratamiento a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x y c) 1000x.....	299
Figura IV.4.15. Imágenes SEM de la criofractura del compuesto BioEpoxi/PO con fibras de PO tratadas con NaOH, a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x y c) 1000x.....	300

Figura IV.4.16. Imágenes SEM de la criofractura del compuesto BioEpoxi/PO con fibras de PO tratadas con NaOH + APTMS, a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x y c) 1000x. .....	301
Figura IV.4.17. Imágenes SEM de la criofractura del compuesto BioEpoxi/PO con fibras de PO tratadas con NaOH + GLYMO, a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x y c) 1000x. .....	302



## **LISTADO DE TABLAS.**

Tabla I.2.1. Resumen de composición en ácidos grasos de los principales tipos de aceites empleados en la obtención de polímeros para aplicaciones en Ingeniería.....	66
Tabla III.1.1. Propiedades de control y típicas del biopolietileno Green HDPE SHA 7260. ....	130
Tabla III.1.2. Propiedades de la resina Greenpoxy 55 según ficha técnica de proveedor. ....	132
Tabla III.1.3. Propiedades del endurecedor GP 505 según ficha técnica de proveedor.....	132
Tabla III.1.4. Propiedades de la mezcla resina Greenpoxy 55 y endurecedor GP 505 para curado en condiciones óptimas.....	133
Tabla III.2.1. Cantidad utilizada de materia prima para cada uno de los prototipos de compuestos de gluten/PO.....	138
Tabla III.2.2. Tabla de datos de las cantidades en gramos empleadas de cada material en la matriz de composites definitiva, para la fabricación de compuestos BioPUR/PO. ....	143
Tabla III.2.3. Tabla de datos de las cantidades en gramos empleadas de cada material para la fabricación de compuestos BioPUR/PO.....	147
Tabla III.3.1. Características técnicas del equipo DSC empleado en la determinación de las transiciones térmicas.....	157
Tabla III.3.2. Características técnicas del equipo de análisis termogravimétrico TGA. ....	158
Tabla III.3.3. Características técnicas del equipo de reometría oscilatoria para la realización de ensayos DMTA con sistema de acople de muestras sólidas.....	166
Tabla IV.1.1. Resumen de las propiedades mecánicas a flexión de compuestos gluten/PO en función del contenido en peso de gluten.....	180
Tabla IV.1.2. Resumen de las propiedades mecánicas a impacto Charpy de compuestos gluten/PO en función del contenido en peso de gluten.....	183
Tabla IV.1.3. Resumen de las propiedades mecánicas a impacto Charpy de compuestos gluten/PO en función del contenido en peso de gluten.....	190
Tabla IV.1.4. Evolución de la ganancia en peso en compuestos de gluten/PO sumergidos en agua en función del tiempo de inmersión. ....	193
Tabla IV.2.1. Resumen de las propiedades térmicas obtenidas mediante DSC para el biopolitileno y los diferentes materiales compuestos BioPE/PO. ....	204
Tabla IV.2.2. Resumen de las propiedades térmicas obtenidas en el primer escalón de degradación del TGA para el BioPE y los diferentes materiales compuestos BioPE/PO. ....	206

Tabla IV.2.3. Resumen de las propiedades térmicas obtenidas en el primer escalón de degradación del TGA para el BioPE y los diferentes materiales compuestos BioPE/PO. ....	206
Tabla IV.2.4. Resumen de las propiedades mecánicas a flexión de compuestos BioPE/PO en función del contenido en peso de PO. ....	208
Tabla IV.2.5. Resumen de las propiedades mecánicas a tracción de compuestos BioPE/PO en función del contenido en peso de PO. ....	210
Tabla IV.2.6. Resumen de la dureza Shore D de compuestos BioPE/PO en función del contenido en peso de PO. ....	214
Tabla IV.2.7. Resumen de la absorción de energía en el ensayo de impacto Charpy de compuestos BioPE/PO en función del contenido en peso de PO. ....	215
Tabla IV.2.8. Resumen de la temperatura de flexión térmica (HDT) de compuestos BioPE/PO en función del contenido en peso de PO. ....	224
Tabla IV.2.9. Resumen del coeficiente de dilatación térmica de compuestos BioPE/PO en función del contenido en peso de PO. ....	232
Tabla IV.2.10. Índice de Fluidéz (IMF) de compuestos BioPE/PO en función del contenido en peso de PO. ....	234
Tabla IV.3.1. Resumen de las propiedades mecánicas a flexión de compuestos BioPUR/PO en función del contenido en peso de PO. ....	242
Tabla IV.3.2. Resumen de las propiedades mecánicas a compresión de compuestos BioPur/PO en función del contenido en peso de PO. ....	244
Tabla IV.3.3. Valores resumen de la dureza Shore A de compuestos BioPur/PO en función del contenido en peso de PO. ....	247
Tabla IV.3.4. Clases de absorción acústica según el coeficiente de absorción acústica. ....	254
Tabla IV.3.5. Resultados de conductividad y resistencia térmica de las muestras de BioPur/PO caracterizadas mediante el ensayo de conductividad térmica. ....	256
Tabla IV.3.6. Prototipos de material compuesto con fibra de <i>posidonia</i> fabricados a escala industrial. ....	265
Tabla IV.3.7. Condiciones de procesado a escala industrial del prototipo 1 - PUR/PO. ....	267
Tabla IV.3.8. Condiciones de procesado a escala industrial del prototipo 1 con resina PUR-FR, PUR-FR/PO. ....	268
Tabla IV.3.9. Condiciones de procesado a escala industrial del prototipo 2 con resina PUR convencional, PUR/PO-VISCO. ....	270
Tabla IV.3.10. Condiciones de procesado a escala industrial del prototipo 3 con resina PUR, PUR/PO-CORCHO. ....	271
Tabla IV.4.1. Resumen de las propiedades mecánicas a flexión de compuestos BioEpoxi/PO en función del tipo de tratamiento de fibra. ....	283

Tabla IV.4.2. Resumen de la absorción de energía en el ensayo de impacto Charpy de compuestos BioEpoxi/PO en función del tipo de tratamiento de fibra. ....	286
Tabla IV.4.3. Resumen de la dureza Shore D de compuestos BioEpoxi/PO en función del tipo de tratamiento de fibra.....	288
Tabla VII.1. Estructura y propiedades de diferentes aminoácidos con carga eléctrica. ....	342
Tabla VII.2. Estructura y propiedades de diferentes aminoácidos con cadenas laterales hidrofóbicas. ....	343
Tabla VII.3. Estructura y propiedades de diferentes aminoácidos neutros y especiales. ....	344



# **I. INTRODUCCIÓN**

# INTRODUCCIÓN



### I.1. BIOPOLÍMEROS EN INGENIERÍA.

En los últimos años se ha detectado una mayor concienciación de la sociedad en temas medioambientales. Aspectos como la “huella de carbono” y el desarrollo sostenible han calado fuertemente en nuestra sociedad y ello actúa como fuerza impulsora en el desarrollo de nuevos materiales bajo el marco de la “sostenibilidad”. Si bien este marco se está haciendo extensivo a cualquier grupo de materiales, lo cierto es que en el ámbito de los materiales poliméricos y los compuestos de matriz polimérica o plásticos reforzados con fibra, este cambio es más intenso ya que se trata de materiales con una fuerte dependencia del petróleo. En el campo de los polímeros termoplásticos los avances han sido remarcables, ya que representan más del 80% del consumo total de polímeros. Así, en los últimos años hemos asistido a un creciente desarrollo y uso de “polímeros sostenibles” en diferentes campos de la industria. Entre estos polímeros, destacan los siguientes grupos con mayor o menor connotación medioambiental:

- Polímeros derivados de estructuras de las proteínas como la soja, gluten, caseína, ovoalbúmina, etc.
- Polímeros derivados de los polisacáridos (celulosa, almidón, quitosano, etc.).
- Polímeros biodegradables (desintegrables) de origen petroquímico, entre los que se incluye la  $\epsilon$ -poli(caprolactona)-PCL, el polibutilén succinato-PBS, etc.
- Polímeros biodegradables de origen renovable como el ácido poliláctico-PLA derivado de procesos de fermentación de almidones o los polímeros obtenidos por fermentación bacteriana como el poli(hidroxibutirato)-PHB y sus copolímeros.

Junto a estos polímeros, destacan también las iniciativas ligadas al desarrollo de plásticos o polímeros no biodegradables, pero con cierto contenido renovable. Si bien estos no ofrecen la ventaja de la biodegradación o desintegración en condiciones de compost, lo cierto es que representan un esfuerzo por parte de la industria en aumentar el contenido renovable en los plásticos de amplio uso. En la **Figura I.1.1** se muestra un esquema con una clasificación de los polímeros termoplásticos en función de su

## **I. Introducción**

---

connotación medioambiental. Esta connotación abarca dos frentes claramente diferenciados.

### **Naturaleza ecológica según origen.**

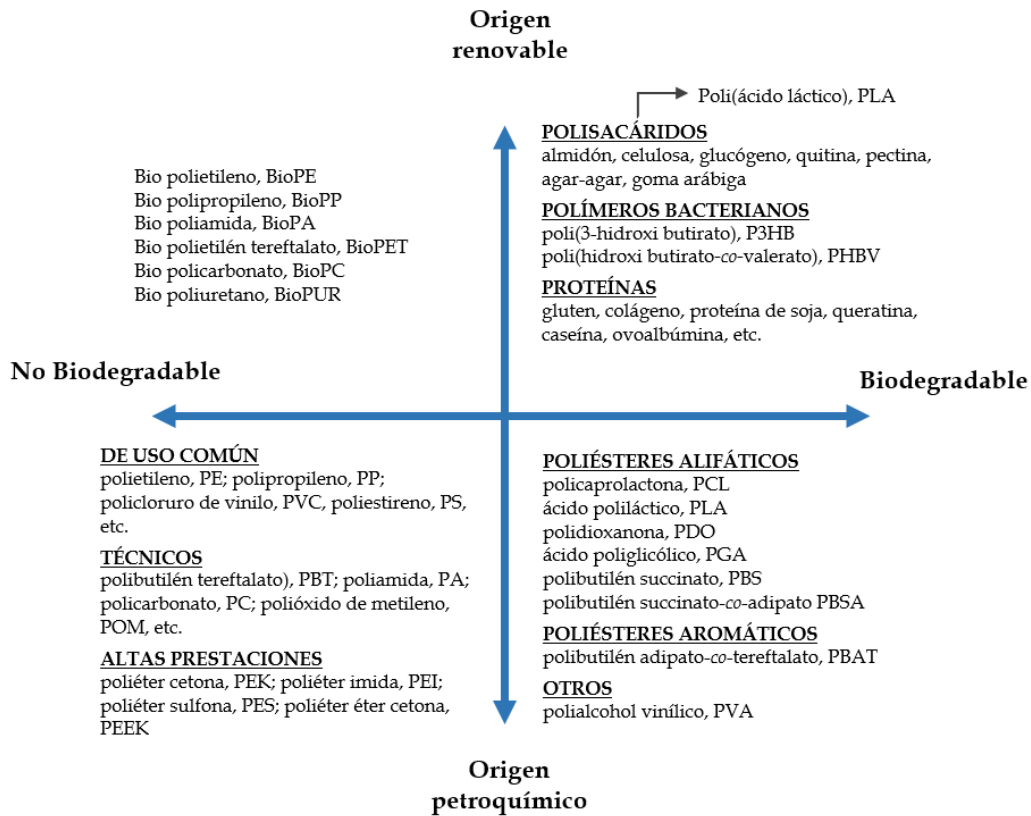
Por un lado, se tiene en cuenta el origen. Un origen petroquímico contribuye al agotamiento de los recursos fósiles y a un notable aumento de la huella de carbono. Así pues, bajo este punto de vista, la clasificación se lleva a cabo en polímeros de *origen petroquímico* y, en el extremo opuesto, se encuentran los polímeros de *origen renovable*.

### **Naturaleza ecológica según final de Ciclo de Vida.**

El otro punto de vista medioambiental está ligado al final del ciclo de vida del producto. En general, las macromoléculas de los polímeros no son biodegradables debido a su extremadamente larga longitud de cadena. Si bien es cierto que se ha mejorado la desintegración de algunos polímeros (fundamentalmente empleados en el sector envase-embalaje) a través de la incorporación de aditivos oxobiodegradables [1-3], lo cierto es que la desintegración de prácticamente la totalidad de los polímeros es extremadamente lenta, generando graves problemas de acumulación de residuos [4]. No obstante, ciertos polímeros naturales ofrecen la capacidad de la biodegradabilidad (o más bien, desintegración en condiciones de compost). Por otro lado, ciertos polímeros de origen petroquímico, por su particular estructura (generalmente poliésteres) son susceptibles de procesos de hidrólisis conducentes a la desintegración [5, 6]. Teniendo en cuenta estas consideraciones, los polímeros se pueden clasificar en “biodegradables” y “no biodegradables”.



# I. Introducción



**Figura I.1.1.** Clasificación de polímeros termoplásticos desde un punto de vista medioambiental, según su origen (petroquímico o renovable) y al final de su ciclo de vida (biodegradable o no biodegradable).

Como se puede apreciar, destaca la extensa gama de polímeros que ofrecen un bajo impacto medioambiental tanto en origen como en final de ciclo de vida a través de biodegradación o biocompostaje. En la actualidad, el grupo de polímeros que mayor uso tiene a escala industrial es correspondiente a origen “petroquímico” y “no biodegradable” entre los que se encuentran los plásticos de uso común o “*commodities*”, los plásticos técnicos y los de altas prestaciones. La principal ventaja que aportan estos materiales es su coste (fundamentalmente en los plásticos de uso común) y la amplia variedad de propiedades que se pueden conseguir. Cualquiera de las iniciativas representadas por los otros cuadrantes en la **Figura I.1.1**, presenta mejor rendimiento medioambiental.

### **I.1.1. Polímeros termoplásticos ecológicos de origen petroquímico.**

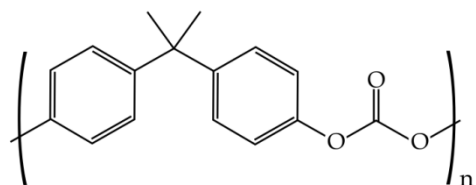
A nivel industrial, destaca el empleo de polímeros con estructuras similares (o incluso idénticas) a polímeros de origen petroquímico pero obtenidos, en mayor o menor medida, a partir de recursos renovables. Se trata de polímeros que ofrecen propiedades similares a algunos de los polímeros de origen petroquímico, pero con la particularidad de presentar un origen total o parcial renovable. Entre estos, destaca el polietileno obtenido a partir del etanol generado en la industria del biodiesel a partir de la caña de azúcar. Este polietileno, denominado “green PE”, desarrollado por la empresa Brascem, posee la misma estructura y propiedades que su correspondiente grado petroquímico.

En la **Figura I.1.2** se muestran ejemplos de diversos polímeros de origen parcialmente renovable entre los que se encuentran el BioPET, BioPC, BioPUR, etc. En el caso del policarbonato, este se obtiene por ruta petroquímica a partir del bisfenol A (BPA) y es, precisamente esta estructura con anillos la que le confiere propiedades de ingeniería. En los últimos años se han conseguido avances importantes en el desarrollo de policarbonatos a partir de la isosorbida, compuesto heterocíclico derivado de la glucosa. La estructura en forma de doble anillo, también contribuye a materiales con propiedades similares a los policarbonatos derivados de BPA [7-9]. Otro grupo de polímeros de gran interés por un uso masivo en el sector envase-embalaje es el de los poliésteres termoplásticos, entre los cuales, el polietilén tereftalato (PET), representa el mayor consumo. Este se obtiene por reacción de condensación del etilén glicol, EG (de origen petroquímico o bio-derivado) con el ácido tereftálico (TA). De nuevo, es la estructura de anillo la que confiere las excelentes propiedades al PET. En los últimos años, se ha propuesto y comercializado un poliéster termoplástico con propiedades y usos similares al PET. Es el caso del polietilén furanoato (PEF), resultado de la reacción de condensación lineal entre el ácido furan dicarboxílico (FDCA) y el EG, abriendo posibilidades a materiales de origen 100% renovable. El PEF se comercializa por la

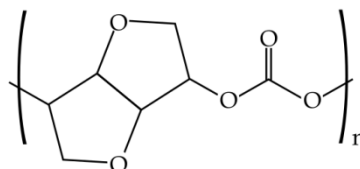
## I. Introducción

---

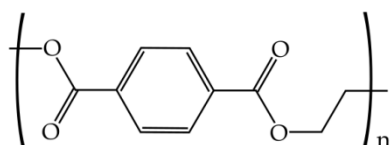
empresa Avantium bajo la marca comercial YXY PEF con aplicaciones en la fabricación de botellas, fibras y films, entre otros productos.



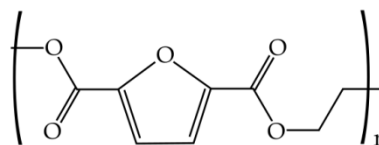
poli carbonato (PC) derivado de bisfenol A (BPA)



poli carbonato (PC) derivado de isosorbida



polietilén tereftalato (PET)



polietilén furanoato (PEF)

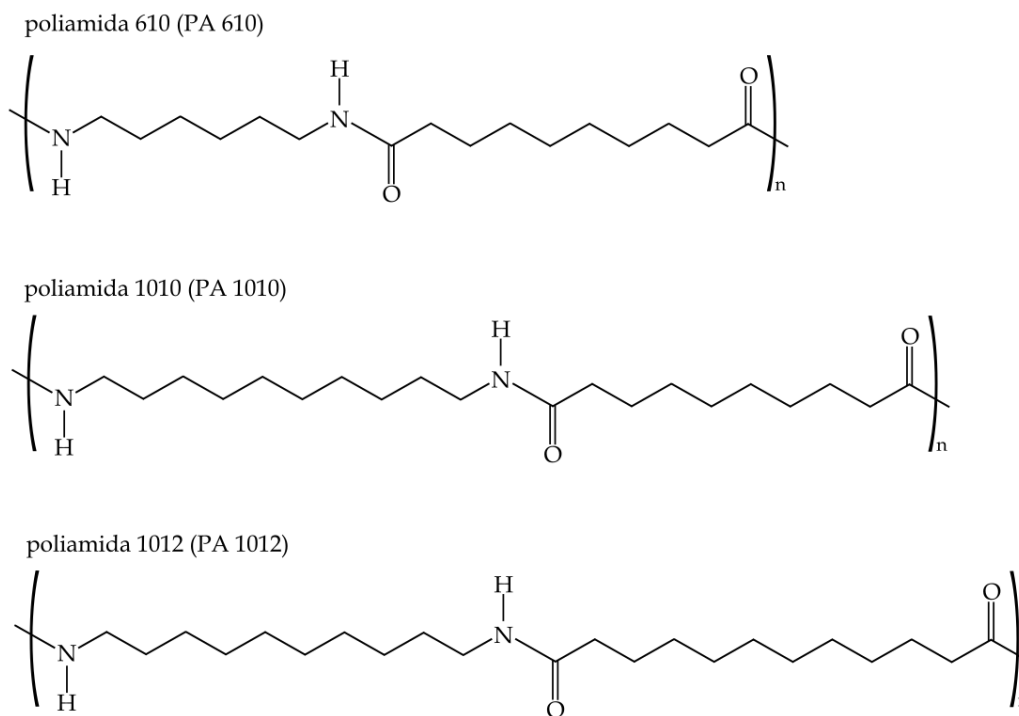
**Figura I.1.2.** Representación esquemática de la estructura de diferentes tipos de polímeros petroquímicos (PET y PC) y alternativas de origen renovable (isoPC y PEF).

Otro grupo relevante de polímeros obtenidos parcial o totalmente de recursos renovables lo constituyen la familia de poliamidas **Figura I.1.3**. El aceite de ricino (CO) es la base para la obtención de estos materiales. En particular, el ácido sebácico se obtiene al calentar el ácido ricinoleico a altas temperaturas. El ácido sebácico, con 10 átomos de carbono (C10) puede reaccionar con 1,6 hexametildiamina para dar lugar a la PA610 que se caracteriza por más de un 60% de origen renovable. También es posible la reacción de condensación de ácido sebácico con 1,10-decametilén diamina (DMDA) para dar lugar a la PA1010. Aún resulta más interesante el hecho de que la DMDA también se puede obtener a partir de la reacción del ácido sebácico con amoníaco seguida de deshidratación e hidrogenación. En consecuencia, es posible una ruta química para la obtención de PA1010 a partir de recursos naturales 100%. Otra de las PAs con interesantes propiedades es la obtenida por la policondensación lineal de la DMDA con ácido 1,12-dodecanoico, dando lugar a las conocidas como PA1012. Si

## I. Introducción

---

bien el ácido 1,12-dodecanoico se sintetiza típicamente a partir de una ruta petroquímica, su síntesis a partir de aceite de semilla es perfectamente viable [10-12].



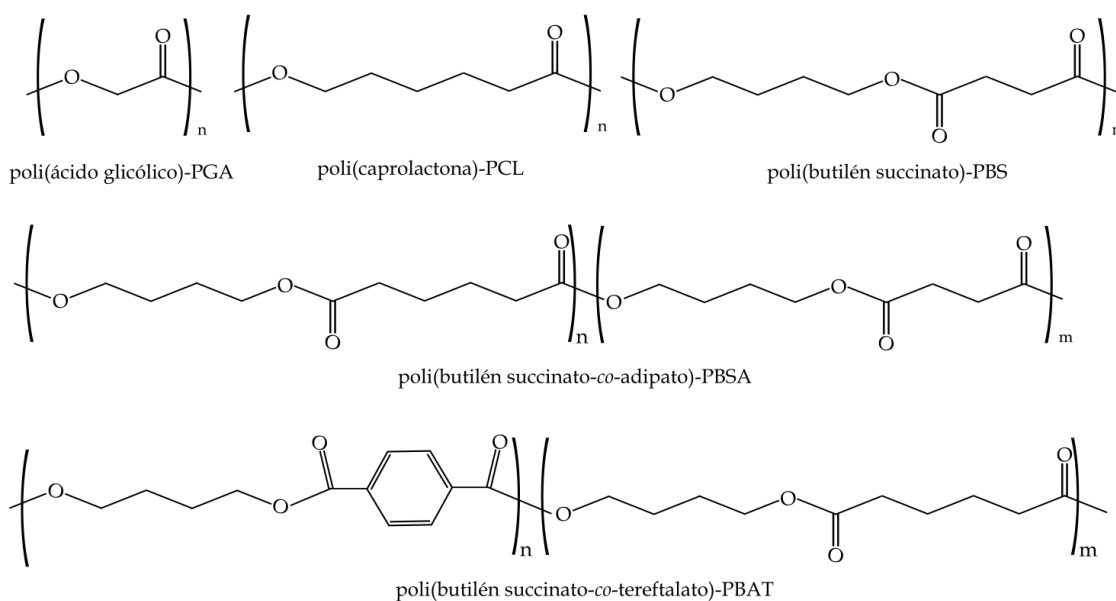
**Figura I.1.3.** Representación esquemática de diferentes tipos de poliamidas obtenidas a partir de recursos renovables.

Este tipo de polímeros presentan la particularidad del origen renovable pero no son biodegradables. Es por ello que también se han intensificado los desarrollos en polímeros de origen petroquímico, pero con la posibilidad de la biodegradabilidad (más correctamente, biocompostabilidad o desintegración en condiciones controladas). Este grupo incluye numerosos poliésteres, fundamentalmente alifáticos, ya que el grupo éster es fácilmente hidrolizable y, en consecuencia, contribuye en gran medida a la biodegradabilidad y/o compostabilidad [13, 14].

Entre estos poliésteres alifáticos, destaca el uso creciente de la poli- $\epsilon$ -caprolactona, PCL, el ácido poliglicólico, PGA y el ácido poliláctico, PLA así como sus mezclas y copolímeros [15, 16]. Además de ser biodesintegrables, estos poliésteres ofrecen una completa biocompatibilidad y son reabsorbibles por el organismo. Por ello muchas

## I. Introducción

de las aplicaciones iniciales de estos materiales se centraron en el sector médico: suturas, placas fijación, catéteres, etc. [17, 18]. Si bien los grados médicos de estos poliésteres son extremadamente caros, las diferentes empresas fabricantes, ofrecen actualmente un amplio rango de grados comerciales que permiten el empleo de estos, en aplicaciones industriales en forma de barras, films, fibras, tejidos, etc. [19-23] Merece la pena destacar que diversos poliésteres alifáticos como la  $\epsilon$ -policaprolactona, PCL, el poli(butilén succinato), PBS [24-26] o algunos copoliésteres que incorporan componentes tanto alifáticos como aromáticos, como el poli(butilén succinato-*co*-adipato)-PBSA [27, 28] o el poli(butilén adipato-*co*-tereftalato)-PBAT [29, 30], etc. entre otros, están empezando a utilizarse de forma creciente en el sector envase-embalaje reduciendo, en gran medida la problemática ligada a la generación de residuos en dicho sector. En la **Figura I.1.4** se muestran las estructuras químicas de algunos de estos poliésteres.



**Figura I.1.4.** Representación esquemática de la unidad monomérica de diversos poliésteres de origen petroquímico potencialmente biodegradables.

### **I.1.2. Polímeros termoplásticos ecológicos de origen renovable.**

No obstante, todos los polímeros que se han descrito previamente presentan un origen petroquímico y contribuyen de forma negativa a incrementar la huella de carbono. Por otro lado, con estos polímeros se mantiene una fuerte dependencia del petróleo y, en general, de los recursos fósiles cuyas existencias son, evidentemente, limitadas.

Es por ello, que además de estos desarrollos, de gran atractivo medioambiental, como se ha descrito previamente, se están llevando a cabo investigaciones en el desarrollo de nuevos polímeros con aplicaciones industriales procedentes de recursos renovables y biodegradables, dando lugar a materiales que cierran completamente el Ciclo de Vida de un producto en tanto en cuanto el origen es renovable y, al final del Ciclo de Vida, el producto desaparece (desintegración en condiciones de compost controladas) para servir de alimento a nuevos recursos naturales. Si bien el rendimiento medioambiental de estos polímeros es muy superior al resto de polímeros, lo cierto es que a nivel de propiedades no llegan a cubrir todo el espectro que ofrecen el resto de polímeros y ello limita, en cierta medida, su utilización masiva. Entre estos materiales, merece la pena destacar los polímeros derivados de polisacáridos, los derivados de estructuras proteicas y, finalmente, los obtenidos mediante fermentación bacteriana.

#### **I.1.2.1. Polímeros derivados de polisacáridos.**

Los polisacáridos se consideran como polímeros de tipo carbohidrato cuyos monosacáridos se encuentran unidos mediante enlaces de tipo glicosídico. Su estructura es muy variable y pueden ser desde polímeros altamente lineales (caso de la celulosa) hasta polímeros altamente ramificados como es el caso del glucógeno. Las funciones habituales de los polisacáridos son dos.

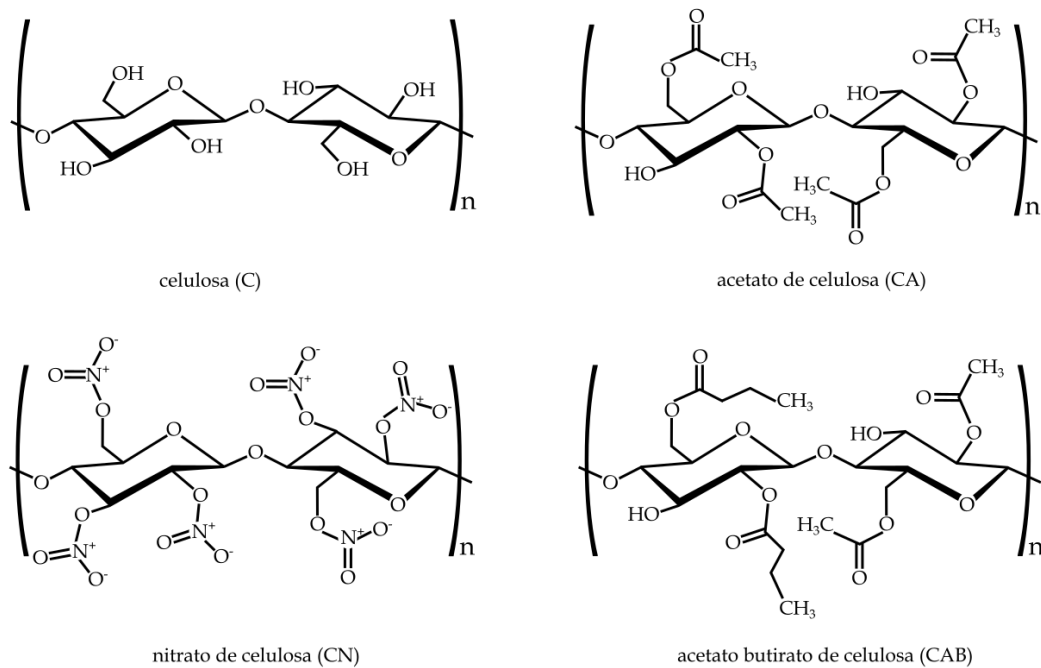
## I. Introducción

---

- Material estructural.
- Material de almacenamiento de energía.

Entre los polisacáridos con funciones estructurales, destacan la celulosa y la quitina. La celulosa **Figura I.1.5** desempeña un papel estructural en las plantas y árboles. Se trata de un polímero lineal formado por el ensamblaje de unidades de D-glucosa unidas mediante enlaces de tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) glicosídico. Su uso a nivel industrial es amplio, fundamentalmente en la industria textil en forma de fibra. Además, es uno de los principales componentes, junto con las hemicelulosas y la lignina, de la mayoría de las fibras naturales como lino, yute, cáñamo, sisal, etc. [31-33] Junto con las aplicaciones textiles, la celulosa o, más bien, los derivados de la celulosa se han utilizado ampliamente como polímeros en diferentes aplicaciones, destacando el acetato de celulosa (CA), el acetato-butirato de celulosa (CAB) y el nitrato de celulosa (CN). Entre otras aplicaciones, el nitrato de celulosa (CN), parcialmente nitrado se ha empleado en la fabricación de películas finas, ampliamente utilizado en películas fotográficas con plastificantes derivados del alcanfor. El acetato de celulosa (CA) se ha utilizado en la fabricación de base de películas de fotografía, barnices, componente de adhesivos, etc. Entre los usos más frecuentes del acetato-butirato de celulosa (CAB) destacan los recubrimientos para plásticos, lacas, tintas de impresión, etc. En los últimos años, con el desarrollo de las nanotecnologías, se está trabajando intensamente en la obtención de nanocristales de celulosa (CNCs) para la mejora de las propiedades barrera en films poliméricos de diversa naturaleza [34-38].

## I. Introducción

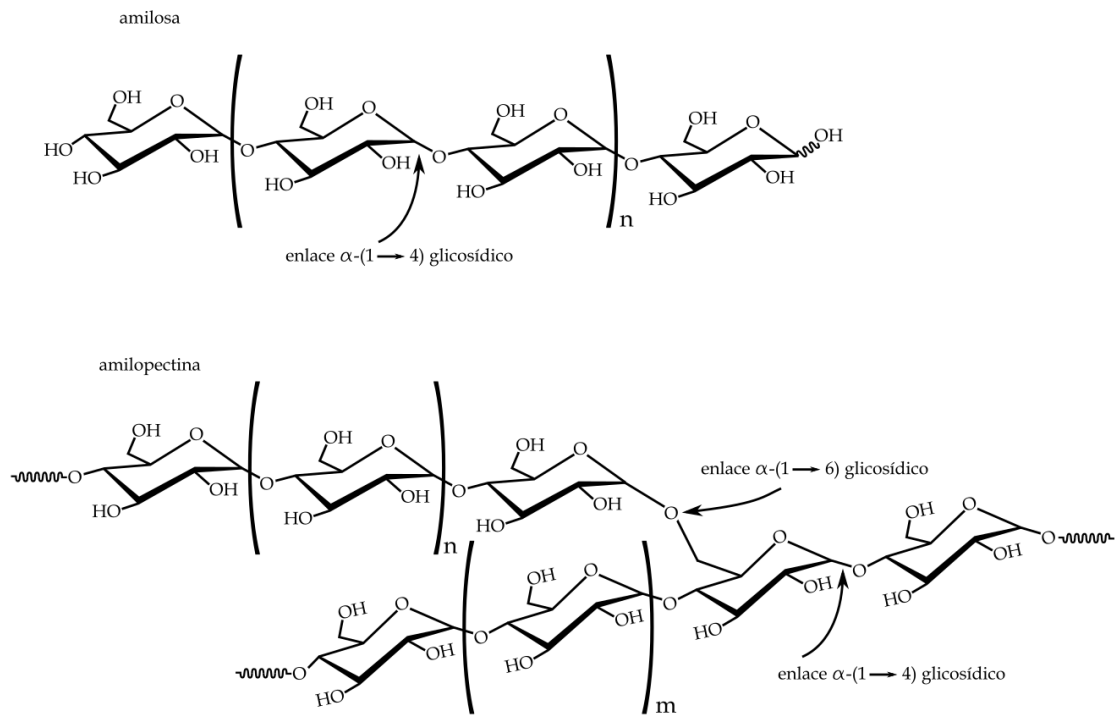


**Figura I.1.5.** Representación esquemática de la unidad monomérica de la celulosa y de diversos polímeros derivados de la celulosa.

El almidón es otro de los polímeros de origen natural que utilizan muchas plantas como forma de almacenamiento de energía. La principal diferencia con la celulosa radica en los tipos de enlaces. Si bien en la celulosa la unión de las unidades de D-glucosa se lleva a cabo mediante enlaces  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) glicosídico, en el caso del almidón, los enlaces son de dos tipos: enlaces  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) glicosídico para la formación de cadenas altamente lineales de amilosa y enlaces de tipo  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6) glicosídico que dan lugar a la ramificación de las cadenas de amilosa, constituyendo macromoléculas de amilopectina **Figura I.1.6**. El almidón encuentra interesantes aplicaciones en el campo de los materiales plásticos en su forma plastificada. Las formulaciones industriales de almidón, utilizan diversos tipos de plastificantes (agua, glicerol, sorbitol, etilén glicol, urea, formamide, etc.) para convertir estos materiales en polímeros termoplásticos, denominados, genéricamente como almidón termoplástico (TPS) con interesantes aplicaciones en el sector envase-embalaje, fabricación de productos desechables (cubiertos, platos, bandejas, etc.), etc. [39-42]



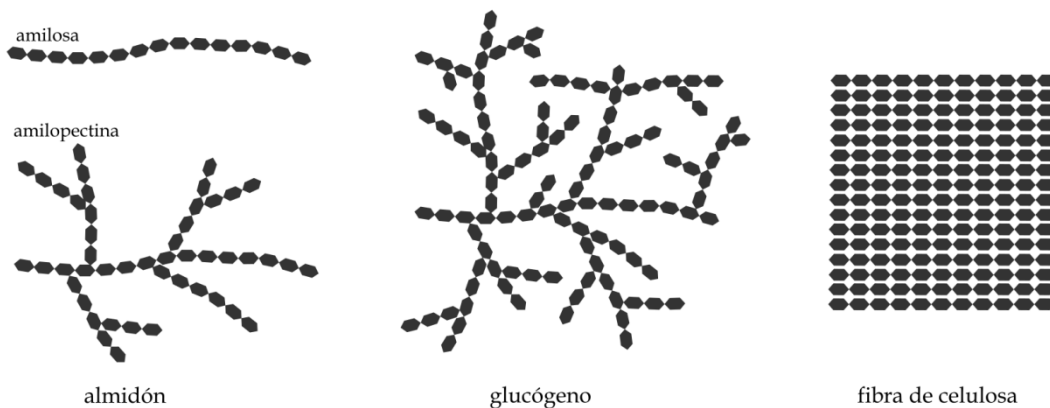
## I. Introducción



**Figura I.1.6.** Representación esquemática de las cadenas poliméricas lineales (amilosa) y ramificadas (amilopectina) que constituyen el almidón.

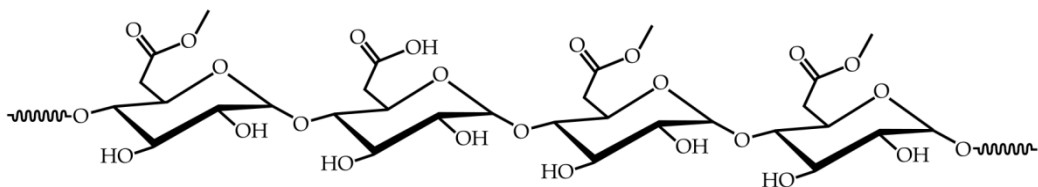
El glucógeno es otro polisacárido derivado de la glucosa que sirve de almacenamiento de energía en humanos, ciertos animales y hongos, realizando la función equivalente al almidón en las plantas. La estructura es muy similar a la del almidón, fundamentalmente a la amilopectina, pero con mucho mayor grado de ramificación, lo que le confiere mayor compacidad. En la **Figura I.1.7** se muestra la diferencia estructural entre diversos polisacáridos derivados de la D-glucosa. Se aprecia claramente, la mayor ramificación en el glucógeno, en relación al almidón. Su principal aplicación como polímero se centra en la fabricación de films, bien individualmente o en mezclas con diversos polímeros como PVA [43, 44].

## I. Introducción



**Figura I.1.7.** Representación esquemática de las diferencias estructurales entre el almidón, el glucógeno y la celulosa.

La pectina **Figura I.1.8** es un heteropolisacárido estructural habitualmente presente en las plantas terrestres y su principal uso es como agente gelificante, espesante y estabilizante en la industria de la alimentación. Las propiedades de los polímeros derivados de la pectina son relativamente bajas en comparación a los materiales habituales empleados en el sector envase-embalaje. Sin embargo, su naturaleza hidrofóbica o parcialmente hidrofóbica y el hecho de que sea digerible por el organismo humano ha hecho que se investigue en el campo de los films comestibles en combinación con otros polímeros naturales como la cutina (capa externa o cutícula formada por ácidos grasos de cadena larga unidos mediante enlaces tipo éster) <sup>[45]</sup>, o incluso con quitosano <sup>[46]</sup>. También se ha trabajado en el uso médico de las mezclas de pectina con alginato para la cicatrización de heridas <sup>[47, 48]</sup>.

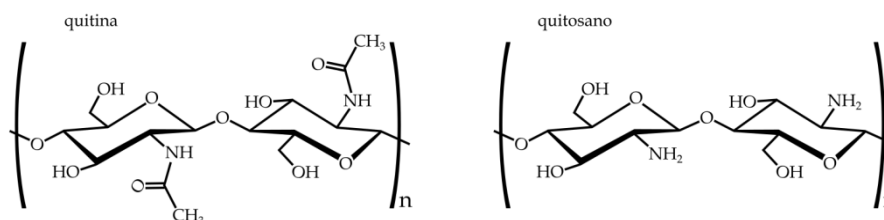


**Figura I.1.8.** Representación esquemática de las cadenas poliméricas de pectina.

## I. Introducción

---

Otro de los polisacáridos estructurales es la quitina que constituye el exoesqueleto de los artrópodos como los crustáceos, los arácnidos y algunos insectos. Es el segundo polímero natural más abundante en la naturaleza, después de la celulosa. De hecho, comparte mucha similitud con la estructura química de la celulosa, pero uno de los grupos hidroxilo en cada anillo hexagonal, se substituye por un grupo acetilamina **Figura I.1.9**. Lógicamente es altamente insoluble en agua debido a los fuertes enlaces de hidrógeno presentes en la estructura polimérica, que además le confieren buena rigidez y resistencia. Su uso ha sido generalizado en la industria de la alimentación como espesante, agente de cicatrización, estabilizador, etc. [49, 50] Su particular estructura lo hace ideal en la fabricación de films para el sector envase, así como para aplicaciones médicas en forma de nanofibras [51-53]. Uno de los derivados más importantes de la quitina, es el quitosano que resulta de la desacetilación total o parcial de la quitina. Mantiene propiedades antibacterianas, de ahí su utilización en el sector médico y se trata de un polímero comestible, de tal manera que se ha investigado ampliamente en las propiedades de films basados en quitosano con diferentes componentes y aditivos como gelatina, almidón, alginatos, etc.



**Figura I.1.9.** Representación esquemática de las unidades monoméricas de la quitina y del quitosano.

Finalmente, destacar que en este grupo de polímeros, también se contempla el ácido poliláctico-PLA [54], ya que la fuente renovable para su obtención es a partir de la fermentación de almidones para su conversión en lactatos y posterior polimerización **Figura I.1.10**. El proceso de conversión del ácido láctico en ácido poliláctico (PLA) se puede llevar a cabo mediante polimerización directa o mediante polimerización por apertura de anillo (ROP). EL PLA es, con diferencia, el polímero de origen renovable y

# I. Introducción

biodegradable más utilizado a escala comercial en un amplio rango de sectores. Al ser totalmente biocompatible y reabsorbible, se utiliza en la fabricación de suturas, placas de fijación, tornillos de interferencia, etc. en combinación con otros polímeros, copolímeros y cargas minerales osteointegrables como la hidroxiapatita (HA), el fosfato  $\beta$ -tricalcico ( $\beta$ -TCP), etc. [55, 56] Sus propiedades mecánicas, unidas a la transparencia y un cierto equilibrio de propiedades barrera hacen que su uso en el sector envase-embalaje sea amplio y con mercados crecientes a ritmos importantes en la fabricación de bandejas, films, material desechable, etc. [57] El PLA también se ha incorporado a sectores tecnológicos entre los que destaca el sector del automóvil y de la construcción [58], y en los últimos años se ha posicionado como un material clave en la fabricación aditiva por impresión 3D.

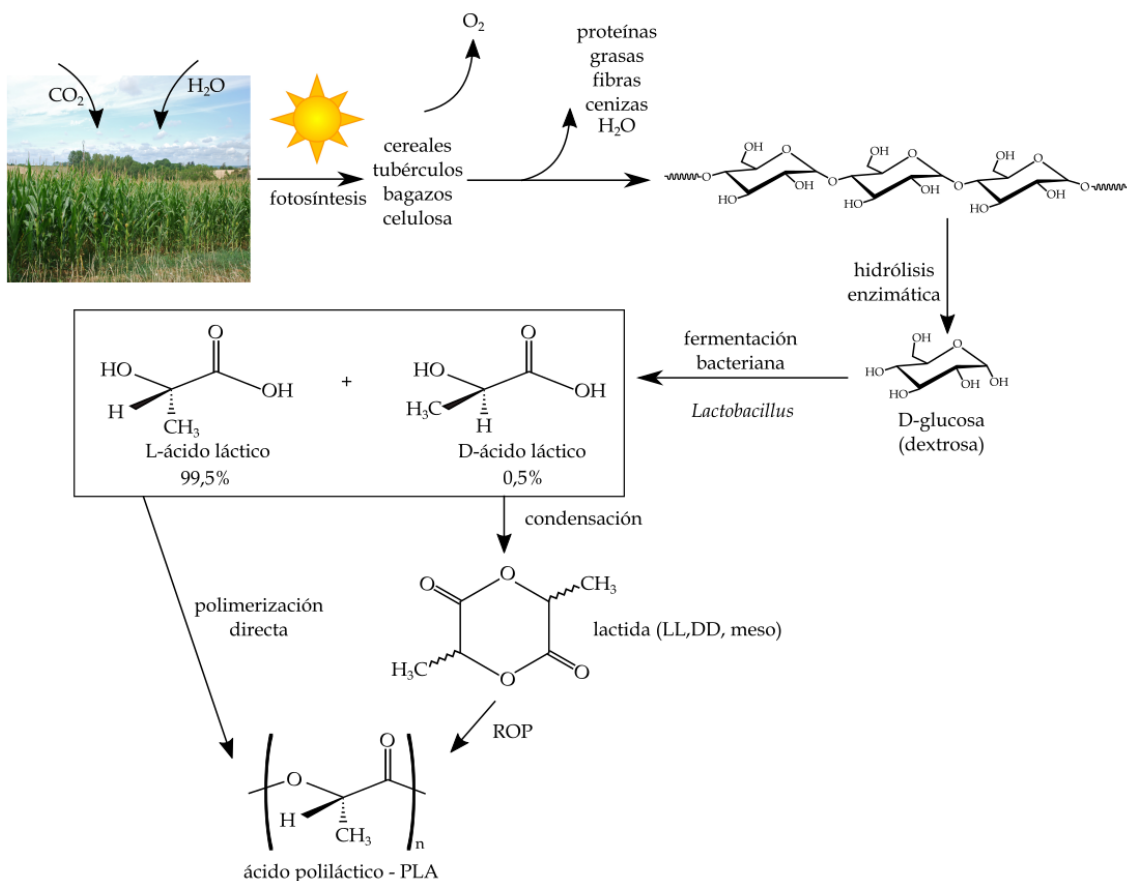
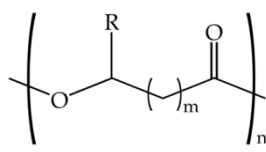


Figura I.1.10. Representación esquemática de la obtención de ácido poliláctico a partir de almidones.

### I.1.2.2. Polímeros derivados de fermentación bacteriana.

Otro grupo con amplias posibilidades en diversos sectores industriales engloba a los plásticos que se obtienen mediante fermentación bacteriana, correspondiente al grupo de los polihidroxicanoatos (PHAs). La **Figura I.1.11** muestra el esquema general de la estructura de los PHAs en función de diversos parámetros. Como puede intuirse, el número de posibilidades es muy elevado; en la actualidad, es posible encontrar más de 150 monómeros diferentes de polihidroxicanoatos (PHAs): de cadena corta, de cadena media, de cadena larga, copolímeros de cadena corta-larga, etc.



m	R	monómero	abreviatura
1	-H	ácido 3-hidroxipropiónico	3HP
1	-CH <sub>3</sub>	ácido 3-hidroxibutírico	3HB
1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	ácido 3-hidroxivalérico	3HV
1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	ácido 3-hidroxihexanoico	3HHx
1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	ácido 3-hidroxioctanoico	3HO
2	-H	ácido 4-hidroxibutírico	4HB
2	-CH <sub>3</sub>	ácido 4-hidroxivalérico	4HV

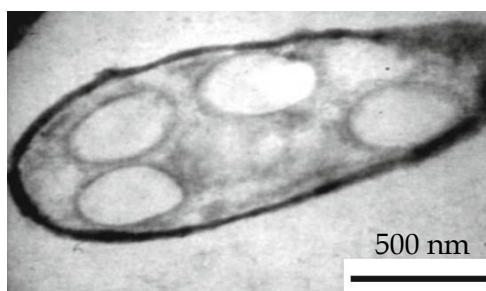
**Figura I.1.11.** Representación esquemática de la unidad básica general de la estructura de los polihidroxicanoatos (PHAs) y las diferentes posibilidades en función de la unidad de repetición “m” y del radical o grupo lateral “R”.

Estos polímeros se obtienen mediante un proceso de fermentación bacteriana. Si bien se conocen más de 75 tipos de bacterias tanto gram positivas como gram negativas, una de las más empleadas es *Alcaligenes eutrophus* [59]. Los polímeros de la familia de PHAs se acumulan en el citoplasma de una amplia variedad de bacterias (más de 75 tipos diferentes tanto Gram-positivas como Gram-negativas) cuando se limitan nutrientes de nitrógeno, fósforo, azufre, magnesio, etc. entre otros y, al mismo tiempo, se suministra un exceso de nutrientes con carbono. Estos gránulos insolubles en agua representan las reservas de energía de las células en estas condiciones. En la **Figura I.1.12** se muestra una imagen donde se observan los gránulos de copolímero

## I. Introducción

---

P(3HB-co-3HV) acumulados en el citoplasma de células de bacterias *Delftia acidovorans* [60]. El proceso de obtención industrial, se desarrolla en tres etapas: fermentación, extracción y, finalmente purificación. El precio final de estos materiales está directamente con el precio del substrato carbonoso empleado y el rendimiento en el proceso de extracción y purificación, encontrando grandes diferencias con el empleo de glucosa, sucrosa, metanol, ácido acético, etc. [59]



**Figura I.1.12.** Acumulación de granos de poli(3HB-co-94 mol% 3HV) en células de bacterias *Delftia acidovorans*. Imagen adaptada de Lay-Koon Goh et al. [App Biochem Biotechnol (2014) 172:1585-1598]

Este grupo de polímeros están llamados a ser los substitutos de los plásticos de uso común. Presentan elevados grados de polimerización, son altamente cristalinos, ópticamente activos, presentan propiedades de piezoelectricidad y son insolubles en agua. Además de estas propiedades, no son tóxicos, presentan total biocompatibilidad y son biodegradables (desintegrables) en condiciones de compost controladas. No obstante, deben superarse diversos retos ligados a su elevada cristalinidad y, fundamentalmente, los procesos de envejecimiento físico que tiene lugar a temperatura ambiente. Es importante destacar que muchos de los polímeros de la familia de PHAs presentan valores de  $T_g$  inferiores a la temperatura ambiente. Por ello, una vez procesados y enfriados a temperatura ambiente, experimentan un proceso de envejecimiento físico ligado a cristalizaciones secundarias en la estructura al encontrarse a una temperatura superior a su  $T_g$  [61, 62]. Otro de los elementos que juega en contra del uso masivo de estos polímeros es la rentabilidad de los procesos industriales de obtención. A nivel comercial son diversos los PHAs que se emplean en mayor o menor extensión [63-67]. Destaca, fundamentalment el poli(3-hidroxitirato),

## I. Introducción

---

P3HB [68-71] y el poli(hidroxi butirato-co-hidroxi valerato)-PHBV [72, 73], con aplicaciones en el sector médico, fabricación de películas finas o “films” y envases tipo botella

Figura I.1.13.

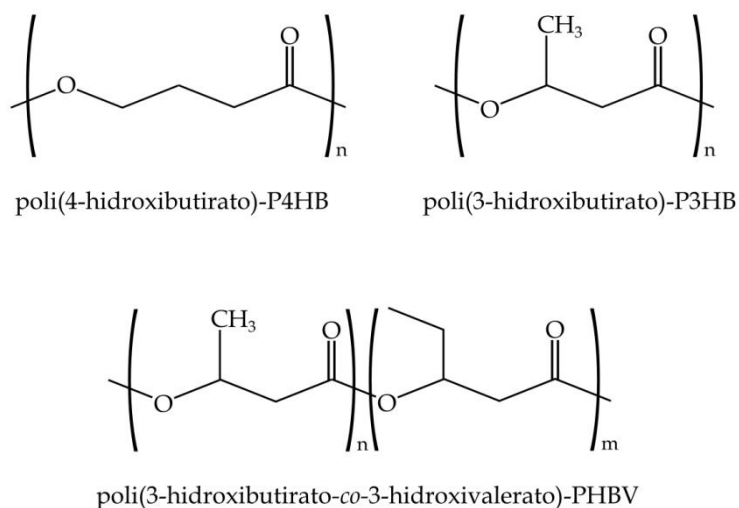


Figura I.1.13. Representación esquemática de la unidad monomérica de diversos polímeros de tipo poliéster obtenidos mediante fermentación bacteriana.

### I.1.2.3. Polímeros derivados de proteínas.

Las proteínas son macromoléculas naturales que presentan una sofisticada estructura química que conduce a un amplio rango de propiedades. La base de las estructuras proteínas es el enlace peptídico **Figura I.1.14** formado por la reacción de dos aminoácidos. Las proteínas presentan diferentes niveles de organización que les confieren estructuras muy complejas, con funciones muy diversas en los organismos vivos. El ensamblaje de varios aminoácidos da lugar a la estructura de los oligopéptidos y cuando el número de residuos de aminoácidos es alto, se consiguen estructuras de cadena lineal de polipéptidos **Figura I.1.15**. No obstante, las uniones e interacciones entre ellas da lugar a estructuras complejas que van desde cadenas lineales, cíclicas, planares, helicoidales, columnares, esféricas, etc. entre otras [74].

La estructura de las proteínas sigue diversos niveles de organización que abarcan los siguientes aspectos:

# **I. Introducción**

---

## **Estructura primaria**

La estructura primaria está definida por la secuencia de aminoácidos. A nivel químico, responde a la estructura de una poliamida, resultado de la reacción de condensación de grupos amino con grupos ácido.

## **Estructura secundaria**

La estructura secundaria viene definida a través de las interacciones por puentes de hidrógeno entre diversas zonas de las cadenas, dando lugar a diversas configuraciones como hélices- $\alpha$ , lámina- $\beta$ , etc.

## **Estructura terciaria**

Se produce entre las cadenas secundarias a través de diversos plegamientos originados por enlaces covalentes o interacciones fuertes entre aminoácidos de diferentes estructuras secundarias (hélices- $\alpha$ , láminas- $\beta$ , etc.). Cuando se pierden estas interacciones (enlaces por puentes de disulfuro en el caso de aminoácidos con azufre, puentes de hidrógeno, fuerzas de Van de Waals, interacciones iónicas), la estructura terciaria se pierde y se dice que la proteína está desnaturalizada. Se trata de una estructura compleja formada por superplegamientos y enrollamientos de las estructuras secundarias y, generalmente es la que aporta la funcionalidad particular a la proteína ya que, en definitiva, esta estructura compleja, generalmente de tipo globular, deja algunos grupos funcionales con mayor capacidad de reacción o interacción, aspecto que define la funcionalidad. Entre el extenso grupo de proteínas, la mioglobina, presenta una estructura terciaria globular.

Es importante destacar que no todas las proteínas llegan a adquirir la estructura terciaria. Se denominan proteínas filamentosas y se caracterizan por ser insolubles en agua. Es por ello, que se trate de proteínas con funciones estructurales. Entre estas, destaca el colágeno, la queratina y la fibroína.

## **Estructura cuaternaria**

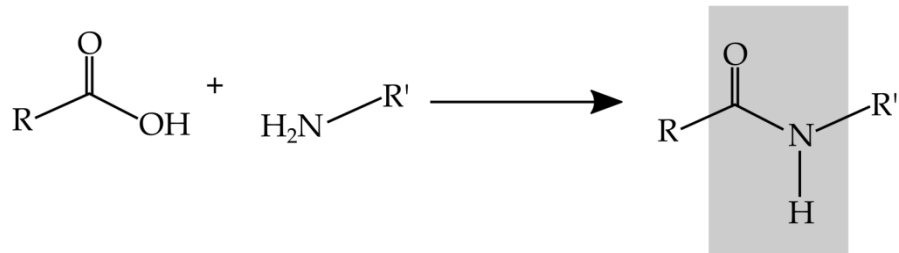
Algunas proteínas, llegan a alcanzar un nivel superior de ordenación, denominado estructura cuaternaria que se caracteriza por el ensamblaje de varias



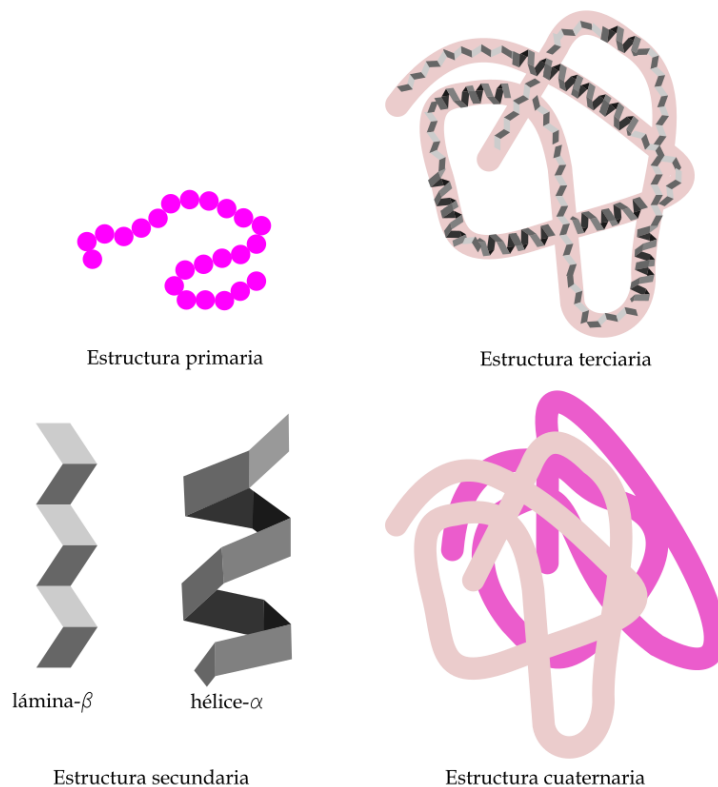
## I. Introducción

---

cadena de polipéptidos con diversas estructuras terciarias mediante el establecimiento de interacciones débiles. Entre las proteínas que presentan una estructura cuaternaria, destaca la hemoglobina.



**Figura I.1.14.** Representación esquemática de la formación de un enlace peptídico entre aminoácidos.



**Figura I.1.15.** Representación esquemática de los distintos niveles de organización de las estructuras proteicas.

El uso de estructuras proteicas en el ámbito de la industria de la alimentación es extensivo ya que representan complementos nutricionales de gran calidad. Además de

## I. Introducción

---

estas aplicaciones, en los últimos años se ha trabajado de forma intensa en uso industrial de diversas proteínas. Una de las aplicaciones más importantes que han tenido y tienen las proteínas, son en la industria de los adhesivos donde gracias a su estructura química, aportan propiedades adhesivas. De hecho, el término correspondiente a la proteína de gluten, procede del latín “*gluten*” que significa cola. De hecho, el término adhesivo en inglés es “*glue*” y en francés “*glu*”. Por otro lado, la proteína de colágeno, procede del griego “*κολλα*” que significa cola. Además del gluten [75, 76], la proteína de soja [77-79], proteína de suero [80], caseína [81], colágeno [82], etc.

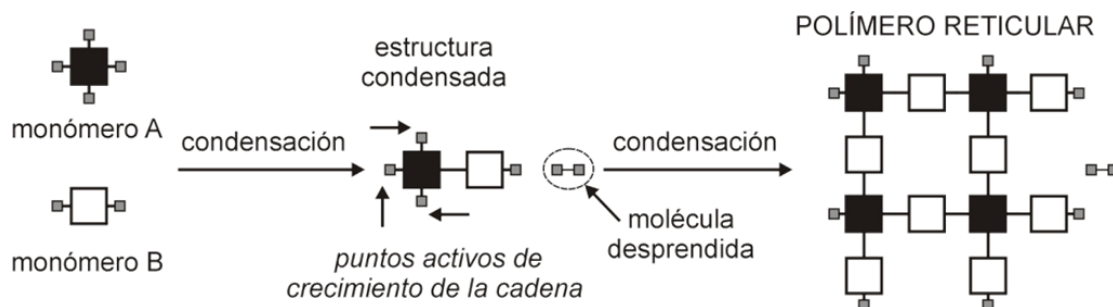
Otros usos de las proteínas abarcan la fabricación de películas finas o films para el sector envase embalaje, aportando, en muchos de los casos, la propiedad de comestible. Son muchas las proteínas con las que se ha trabajado intensamente en la fabricación de films comestibles [83, 84]. Destaca la zeína [85], keratina [86, 87], proteína de suero [88, 89], caseína [90, 91], etc.

### I.2. POLÍMEROS RETICULARES ECOLÓGICOS.

Si bien, los desarrollos en el campo de los polímeros termoplásticos “*bio*” o “*eco*” ya son una realidad, tal y como se ha descrito en los apartados anteriores, el campo de los polímeros termoestables ecológicos o “*bio*” no está tan desarrollado, sobre todo a nivel comercial debido a la naturaleza de estas resinas.

Se ha trabajado intensamente en los últimos años en el desarrollo de polímeros termoestables a partir de recursos renovables, pero a nivel comercial son escasas las iniciativas y, el coste de estos materiales, está todavía muy lejos de ofrecer precios competitivos. Los materiales termoestables se caracterizan por elevados grados de entrecruzamiento que se consiguen cuando la funcionalidad (*f*) de los monómeros es superior a 2, de tal manera que la estructura puede crecer en diferentes direcciones dando lugar a la formación de redes tridimensionales altamente tupidas.

En la **Figura I.2.1** se muestra de forma esquemática el proceso de formación de una red termoestable o plástico reticulado a partir de monómeros con funcionalidad superior a 2.



**Figura I.2.1.** Representación esquemática de la formación de una estructura de red tridimensional de naturaleza termoestable.

En general la formación de redes termoestables se basa en la reactividad de determinados grupos funcionales que en determinadas condiciones pueden dar lugar a reacciones químicas de condensación, adición y combinadas; teniendo en cuenta que se

## I. Introducción

---

trata de monómeros con funcionalidad superior a 2, el crecimiento de la estructura se lleva a cabo en las 3 dimensiones dando lugar a la típica red tridimensional altamente tupida mediante procesos de adición, de condensación y combinados.

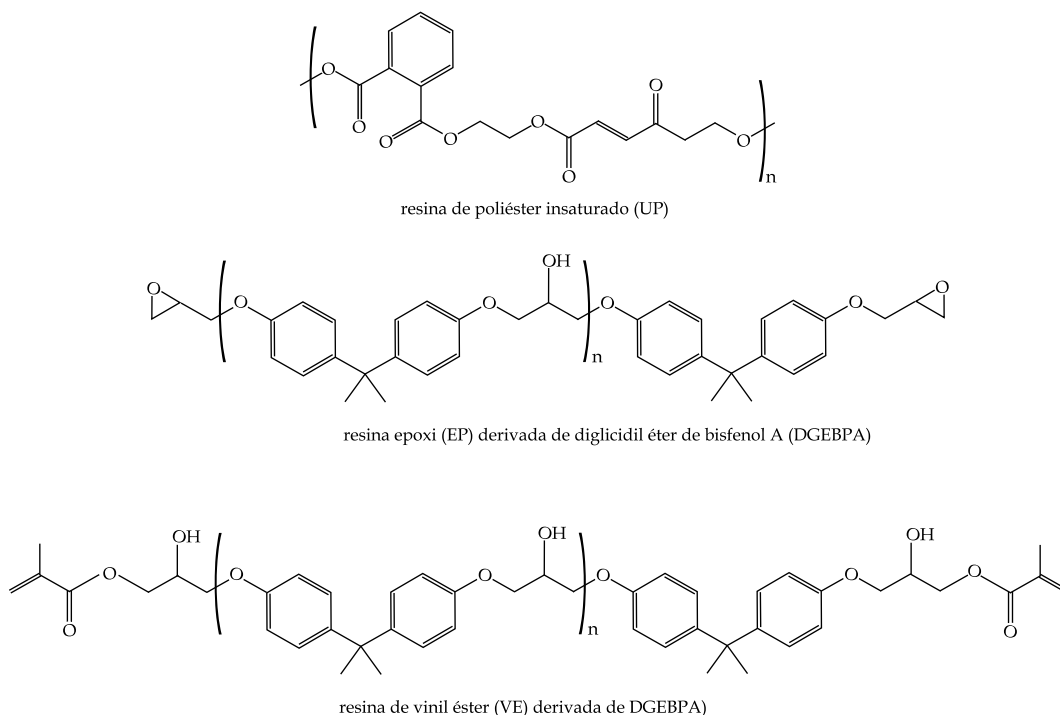
Desde un punto de vista industrial, las resinas termoestables que mayor aplicación encuentran a nivel industrial son las siguientes:

- Epoxi (EP).
- Poliéster insaturado (UP).
- Resinas de vinil-éster (VE).
- Fenol-formaldehído (PF).
- Melamina-formaldehído (MF).
- Urea-formaldehído (UF).
- Termoestables de poliuretano (PUR)

Muchas de estas resinas encuentran importantes usos como adhesivos, recubrimientos, barnices, lacas, aglomerantes o "*binders*", etc. No obstante, su versatilidad se ha ampliado de forma notable con el desarrollo de materiales compuestos con refuerzo de fibra, donde el empleo de resinas epoxídicas (EP), vinil-éster (VE) y poliéster insaturado (UP) está ampliamente extendido por la versatilidad en cuanto a procesado que ofrecen (resinas de colada a temperatura ambiente) y el equilibrio de propiedades que aportan **Figura I.2.2**. En general, las resinas de poliéster insaturado se emplean en aplicaciones corrientes ya que se trata de resinas con un buen equilibrio entre propiedades y coste. Por su parte, las resinas epoxídicas ofrecen mayor calidad y se emplean en aplicaciones donde se requiere mayor responsabilidad técnica; ahora bien, el coste de las resinas epoxi supera de forma importante el de las resinas de poliéster insaturado. Las resinas de vinil-éster son resinas con procesos de entrecruzamiento similares a los de las resinas de poliéster insaturado, pero no se sintetizan de la misma manera ya que proceden de la reacción de resinas epoxídicas con diversos tipos de ácidos acrílicos.

## I. Introducción

---



**Figura I.2.2.** Representación esquemática de las estructuras químicas de diversos tipos de resinas termoestables ampliamente utilizadas en la fabricación de materiales compuestos.

Los materiales termoestables representan un 14% del consumo total de materiales poliméricos (sin considerar los poliuretanos; si se consideran estos, el total asciende a un 18%). El resto, son materiales de tipo termoplástico. Por ello, la investigación se ha centrado fundamentalmente en los materiales termoplásticos de origen ecológico ya que las posibilidades en cuanto a mercado total, son más elevadas que en el caso de los termoestables. Entre las iniciativas que se han puesto en marcha para el desarrollo de termoestables de origen ecológico, merece la pena destacar las siguientes:

- Resinas alquídicas de origen ecológico.
- Resinas epoxídicas de origen ecológico.
- Resinas epoxídicas a partir de aceites vegetales.
- Resinas de poliéster con componentes ecológicos.
- Resinas convencionales con componentes ecológicos.

## I. Introducción

### Recursos renovables de aceites vegetales y triglicéridos.

Los aceites vegetales, constituidos por triglicéridos, representan una fuente natural para el desarrollo de resinas termoestables ecológicas. Los ácidos grasos son los componentes principales de los aceites vegetales. Estos ácidos grasos, no suelen aparecer libres, sino que se encuentran unidos a moléculas de glicerina formando las estructuras de los triglicéridos.

**Tabla I.2.1.** Resumen de composición en ácidos grasos de los principales tipos de aceites empleados en la obtención de polímeros para aplicaciones en Ingeniería.

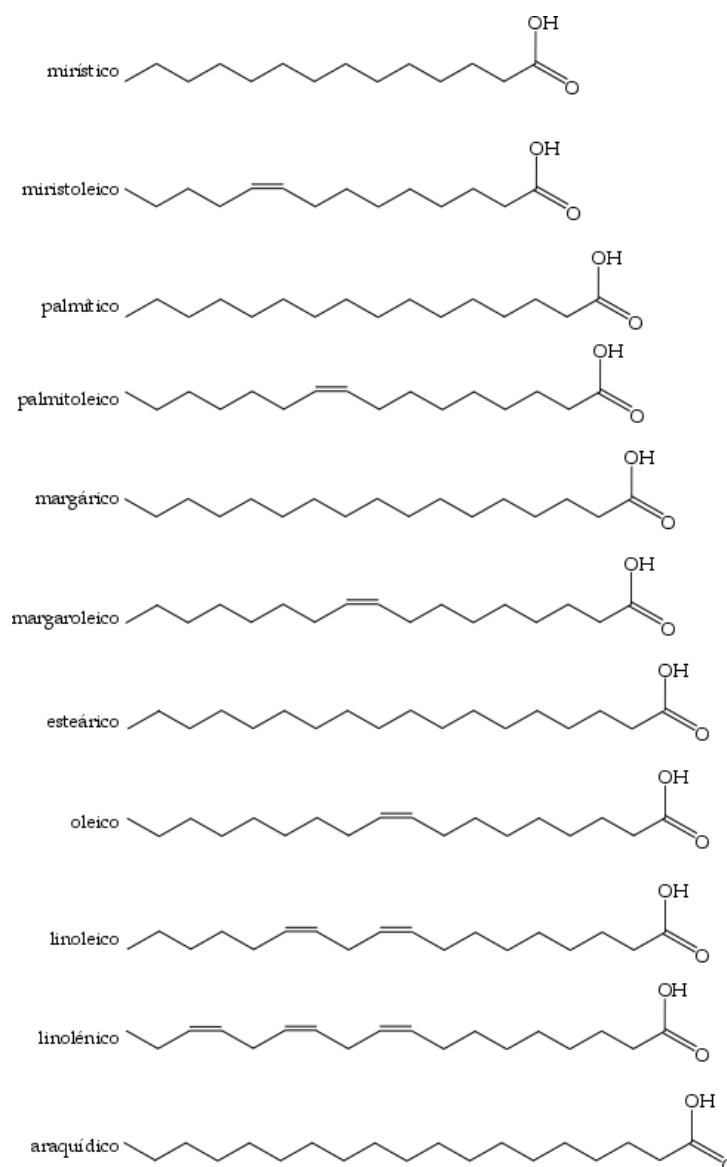
Ácido graso	Designación	canola	maíz	algodón	linaza	oliva	palma	colza	soja
	(C <sub>T</sub> :C=C)								
Mirístico	14:0	0,1	0,1	0,7	0,0	0,0	1,0	0,1	0,1
Miristoleico	14:1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Palmitico	16:0	4,1	10,9	21,6	5,5	13,7	44,0	3,0	11,0
Palmitoleico	16:1	0,3	0,2	0,6	0,0	1,2	0,2	0,2	0,1
Margárico	17:0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
Margaroleico	17:1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Esteárico	18:0	1,8	2,0	2,6	3,5	2,5	4,1	1,0	4,0
Oleico	18:1	60,9	25,4	18,6	19,1	71,1	39,3	13,2	23,4
Linoleico	18:2	21,0	59,6	54,4	15,3	10,0	10,0	13,2	53,2
Linolénico	18:3	8,8	1,2	0,7	56,6	0,6	0,4	9,0	7,8
Araquídico	20:0	0,7	0,4	0,3	0,0	0,9	0,3	0,5	0,3
Gadoleico	20:1	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,0	0,0
Eicosadienoico	20:2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0
Behénico	22:0	0,3	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,5	0,1
Erúcico	22:1	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	49,2	0,0
Lignocérico	22:0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0
<b>Media de C=C</b>		<b>3,9</b>	<b>4,5</b>	<b>3,9</b>	<b>6,6</b>	<b>2,8</b>	<b>1,8</b>	<b>3,8</b>	<b>3,0</b>

La mayoría de los ácidos grasos que forman parte de los aceites vegetales están constituidos por una cadena de hidrocarburo con enlaces sencillos y, en determinados ácidos grasos, aparecen uno o varios dobles enlaces carbono-carbono o insaturaciones. La presencia de estos dobles enlaces desempeña un papel vital en las posibilidades de

## I. Introducción

---

estos aceites vegetales en la obtención de resinas termoestables con aplicaciones en el campo de los materiales compuestos [92-96]. En la **Tabla I.2.1** se muestran los contenidos en diversos tipos de ácidos grasos de diferentes tipos de aceites (los más interesantes desde el punto de vista de la obtención de materiales poliméricos), debido a la presencia de insaturaciones. En la **Figura I.2.3** se muestra la representación gráfica de las cadenas de algunos de los ácidos grasos listados en la **Tabla I.2.1**.



**Figura I.2.3.** Representación de la estructura de diferentes ácidos grasos que forman parte de las estructuras de los aceites vegetales.

Desde el punto de vista químico, merece la pena destacar los ácidos grasos insaturados. Entre estos, el oleico, linoleico y linolénico con uno, dos y tres dobles enlaces respectivamente son los más habituales en los aceites vegetales comunes. Es precisamente la reactividad de estas insaturaciones la que permite un amplio abanico de reacciones de modificación que abren las puertas a los aceites vegetales como materiales base en la síntesis de polímeros. La proporción relativa de cada uno de los ácidos grasos determina el tipo de aceite y sus posibilidades en el campo de los materiales en la formación de resinas para matrices termoestables, aditivos, modificadores, lubricantes, agentes de entrecruzamiento, tintas de curado UV, etc. [97-103]

Teniendo en cuenta estas consideraciones y las posibilidades que ofrecen las estructuras de los aceites vegetales, las principales investigaciones en este campo van dirigidas al estudio de las posibilidades de algunos aceites vegetales sin modificar y otros modificados (fundamentalmente con ácido acrílico y anhídrido maleico) para entrecruzarse con estireno y dar lugar a resinas de tipo termoestable con propiedades muy similares a los poliésteres insaturados, UP. De hecho incluso este tipo de resinas se están modificando con nanoaditivos para conseguir propiedades más similares a las de poliéster insaturado convencionales [104, 105].

### **I.2.1. Resinas alquídicas de origen ecológico.**

Las resinas alquídicas representan una de las primeras opciones en la obtención de resinas termoestables de origen ecológico. Estas resultan de las reacciones de polimerización por condensación de los siguientes componentes:

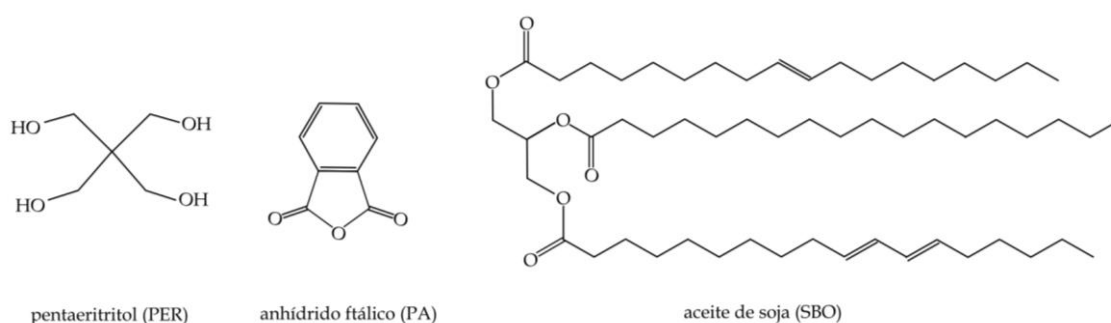
- Polioles.
- Ácidos orgánicos.
- Ácidos grasos o triglicéridos procedentes de aceites.



## I. Introducción

---

De hecho, el término alquídico procede de “*alkyd*” relativo a los principales componentes: alcoholes y ácidos. Teniendo en cuenta los componentes de las resinas alquídicas, es obvio que participan componentes ecológicos en su formulación: ácidos grasos o bien triglicéridos (lo interesante de estas estructuras es la presencia de dobles enlaces). En relación a los polioles, lo habitual es emplear glicoles o glicerol de origen sintético; no obstante, se están empezando a desarrollar acciones dirigidas a la sustitución de estos por otros de origen natural, derivados de la producción de biodiesel. En cuanto a los ácidos, destacar que el ácido ftálico y el ácido maleico son los más ampliamente utilizados en la formulación de resinas alquídicas.

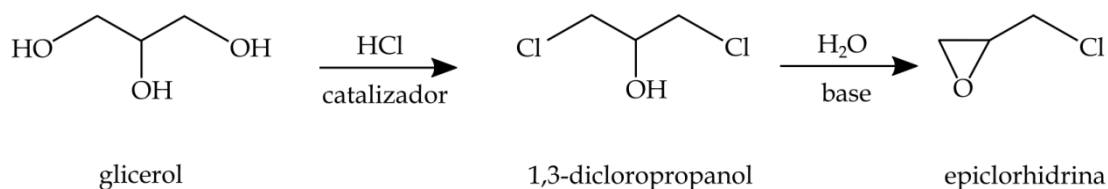


**Figura I.2.4.** Representación de las estructuras químicas de una formulación de una resina alquídica.

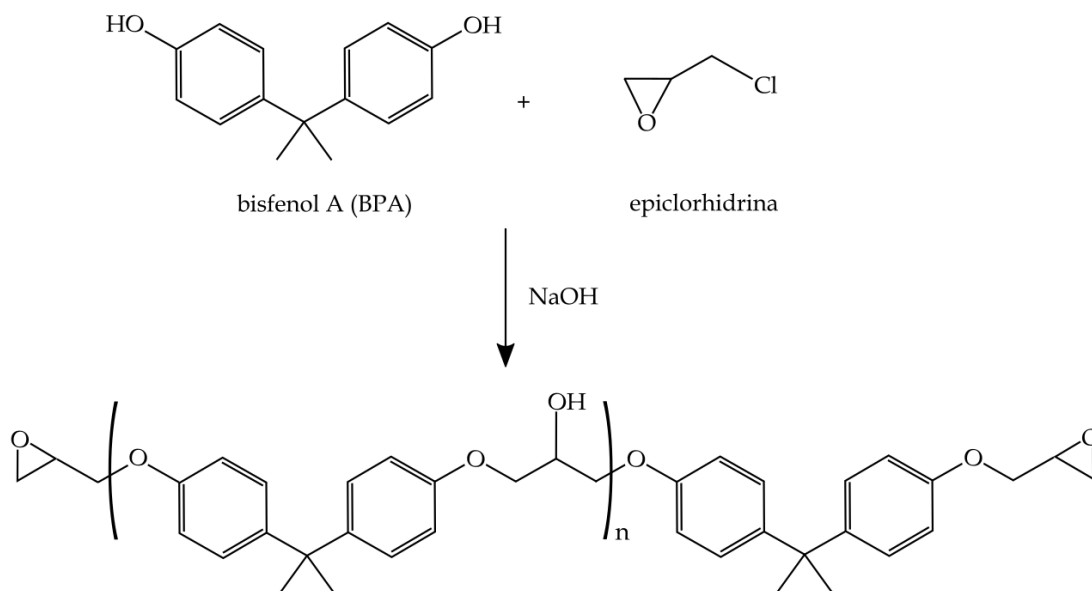
A pesar de que se trata de materiales de naturaleza termoestable, su principal aplicación se centra en el sector de los recubrimientos, adhesivos, etc. de tal manera que no es habitual su empleo en la fabricación de materiales compuestos [106]. En la **Figura I.2.4** se muestran los componentes habituales de una resina alquídica: 60% de ácidos grasos derivados del aceite de soja (C18), 21,5% de pentaeritritol y 24,4% de anhídrido ftálico (suma más de un 100% ya que el 6,9% es agua que se pierde durante la condensación).

### I.2.2. Resinas epoxi de origen ecológico.

Las resinas epoxídicas se obtienen a partir de la epíclorhidrina tal y como se muestra en la **Figura I.2.5** y **Figura I.2.6**. Uno de los componentes base es el glicerol. Es posible obtener la epíclorhidrina a partir de alcoholes derivados de recursos naturales. De esta manera se puede obtener un sustituto de la epíclorhidrina que puede hacerse reaccionar con el bisfenol A para obtener la estructura de la resina epoxi.



**Figura I.2.5.** Obtención de epíclorhidrina a partir de la reacción de glicerol como reactivo inicial.



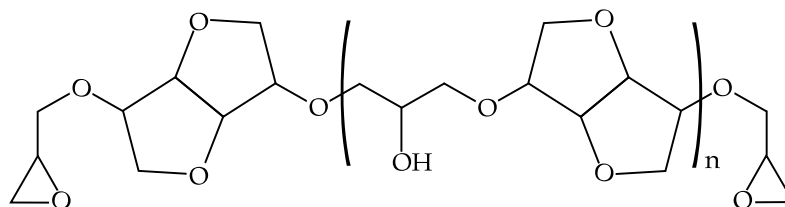
**Figura I.2.6.** Esquema de la producción de epíclorhidrina y de resinas epoxi derivadas del bisfenol A (diclicidil éter del bisfenol A, DGEBA).

## I. Introducción

---

Son algunas las iniciativas para la obtención de epiclorhidrina a partir de glicerina obtenida como subproducto en la industria del biodiesel y la industria oleoquímica; así pues, Solvay comercializa epiclorhidrina derivada de la industria del biodiesel bajo el nombre de Epicerol®. Aunque estas iniciativas son muy atractivas, las resinas derivadas de esta epiclorhidrina continúan teniendo un gran contenido en bisfenol A y otros compuestos químicos. Es por ello que se están buscando otras alternativas. Algunos autores han trabajado en el desarrollo de resinas epoxídicas a partir de otros compuestos de origen ecológico como el glicerol poli(glicidil éter)-GPE y poli(glicerol) poli(glicidil éter)-PGPE entrecruzado con poli(L-lisina) (PL)<sup>[107]</sup> así como con sorbitol<sup>[108]</sup>. La obtención de estos componentes de la resina epoxi es posible a través del glicerol que se obtiene también en los procesos de fabricación de biodiesel. De hecho, estas resinas ya se han empleado en industria textil y papelera como recubrimientos.

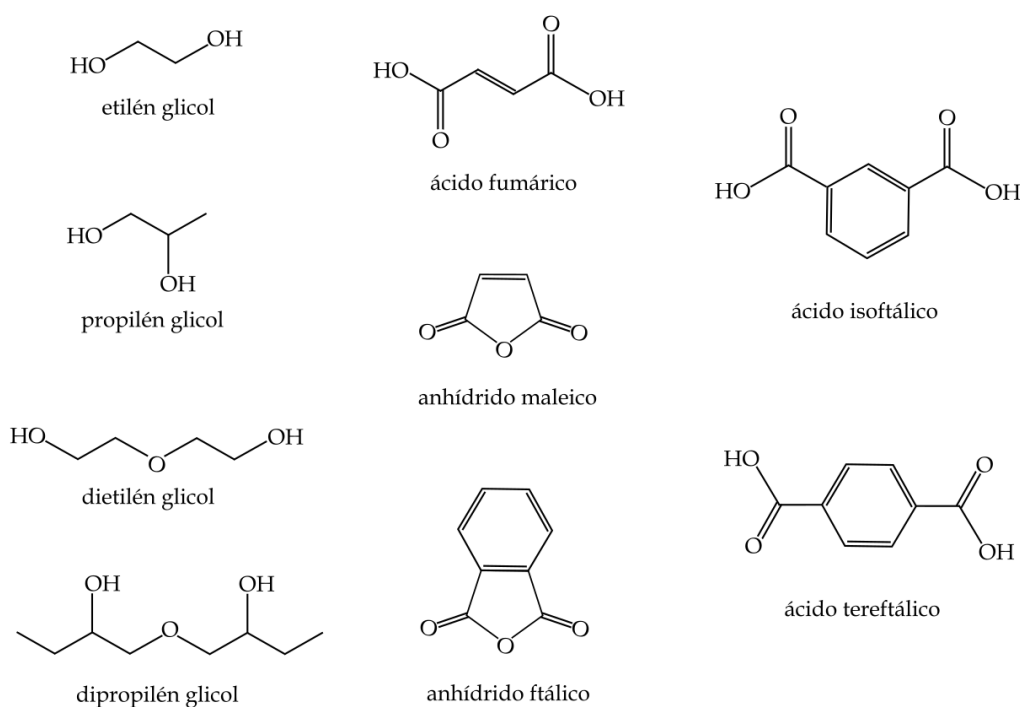
Otra línea de trabajo de gran interés en el campo de la síntesis de resinas epoxi es la sustitución del bisfenol A en el proceso de síntesis. En esta línea, se han obtenido resinas de gran atractivo a partir de la isosorbida. La **Figura I.2.7** muestra una representación esquemática de una resina de diglicidil éter de isosorbida (DGEI) que presenta una estructura similar a las derivadas del bisfenol A en tanto en cuanto, el grupo voluminoso bisfenol A se ha substituido por un grupo voluminoso isosorbida <sup>[109-112]</sup>. Los grupos isosorbida ofrecen un impedimento estérico similar a los grupos bisfenol A de tal manera que se obtienen resinas de comportamiento similar.



**Figura I.2.7.** Representación esquemática de la estructura química de una resina epoxi derivada de la isosorbida.

### I.2.3. Resinas de poliéster insaturado (UP) de origen ecológico.

Los principales componentes de las resinas de poliéster insaturado (UP) son: glicoles, ácidos dicarboxílicos y anhídridos cíclicos **Figura I.2.8**.

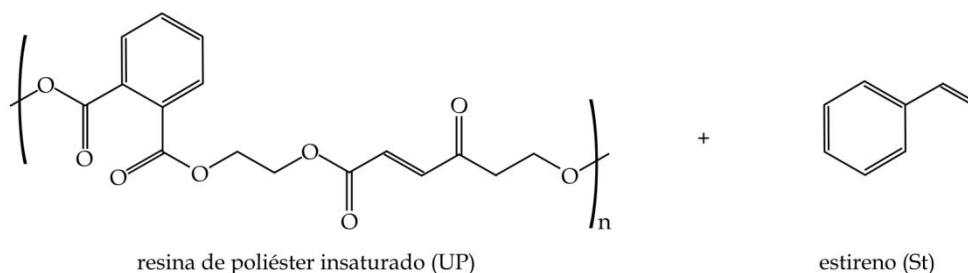


**Figura I.2.8.** Representación esquemática de diversos componentes que intervienen en las reacciones de síntesis de resinas de poliéster insaturado (UP).

El producto de la condensación de estos componentes da lugar a resinas líquidas que contienen insaturaciones. En relación a las resinas de poliéster, es la presencia de insaturaciones la que permite el entrecruzamiento con otros monómeros de tipo vinílico, fundamentalmente estireno, tal y como se aprecia en la **Figura I.2.9**. En este caso, las insaturaciones, cercanas a grupos éster, son altamente reactivas y, con el empleo del iniciador adecuado, es posible conseguir el entrecruzamiento con estireno (u otro monómero vinílico).

## I. Introducción

---



**Figura I.2.9.** Formulación para entrecruzamiento de resina de poliéster insaturado con monómeros vinílicos.

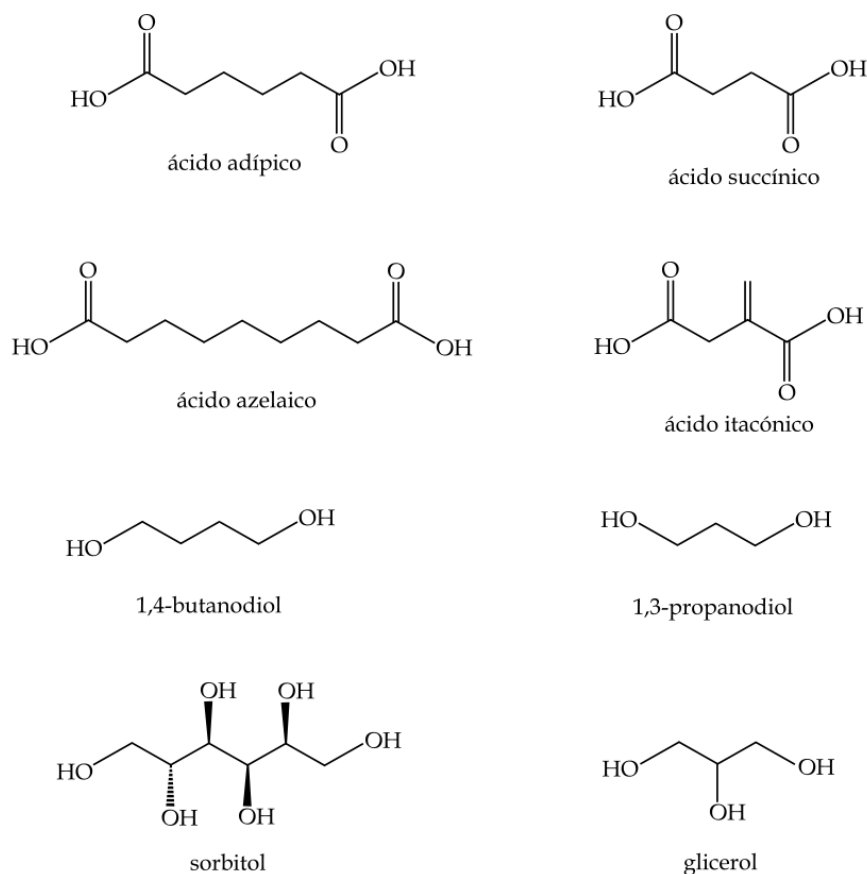
Teniendo en cuenta que los aceites vegetales contienen grandes cantidades de ácidos grasos, algunos de ellos con uno o varios dobles enlaces en la cadena, es posible entrecruzarlas con estireno mediante un proceso de polimerización por radicales libres (**Figura I.2.4**, aceite de soja). No obstante, los dobles enlaces presentes en las estructuras de los ácidos grasos no son altamente reactivos y encuentran enormes dificultades para la obtención de resinas entrecruzadas.

Teniendo en cuenta estas consideraciones y las posibilidades que ofrecen las estructuras de los aceites vegetales, las principales líneas de investigación en este campo van dirigidas al estudio de las posibilidades de algunos aceites vegetales sin modificar y otros modificados (fundamentalmente con ácido acrílico y anhídrido maleico) para entrecruzarse con estireno y dar lugar a resinas de tipo termoestable con propiedades muy similares a los poliésteres insaturados. De hecho, incluso este tipo de resinas se están modificando con nanoaditivos para conseguir propiedades más similares a las de poliéster insaturado convencionales.

Otra de las líneas de trabajo en el desarrollo de resinas UP con contenido ecológico, es la sustitución parcial de algunos componentes por otros de fuente renovable **Figura I.2.10**, tanto a nivel de glicoles bio-derivados (etilén glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, glicerol, sorbitol) como de ácidos (derivados del ácido itacónico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido mucónico, ácido adípico, ácido azelaico, etc.) <sup>[113-117]</sup>.

## I. Introducción

---

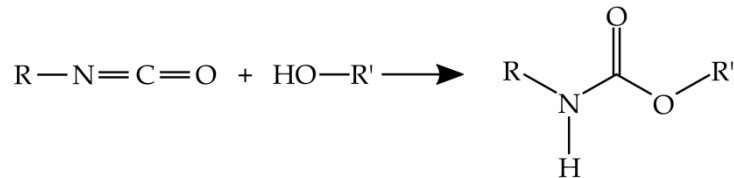


**Figura I.2.10.** Representación esquemática de la estructura química de diversos monómeros empleados en la obtención de resinas UP ecológicas.

Otra de las líneas ligadas a los poliésteres insaturados ecológicos se centra en la sustitución del estireno como agente de entrecruzamiento ya que este presenta alta volatilidad junto con una importante toxicidad. Así pues, se ha substituido por diversos monómeros vinílicos como divinilbenceno (DVB). Sin embargo, estas acciones simplemente ofrecen, en su mayoría, una reducción de los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) emitidos, pero no incrementan el contenido renovable en la resina. Algunos autores han desarrollado nuevos monómeros acrílicos a partir de recursos renovables que contribuyen de forma doblemente positiva a la obtención de resinas de poliéster insaturado ecológicas [118-120].

### I.2.4. Resinas de poliuretano (PUR) de origen ecológico.

Los poliuretanos constituyen un grupo de materiales con grupos uretano a lo largo de su cadena principal. Están muy ligados a la química de los isocianatos. El grupo de poliuretanos es extremadamente versátil y abarca desde polímeros lineales (termoplásticos) hasta redes entrecruzadas (polímeros termoestables). La reacción básica de formación del grupo uretano implica la reacción de un grupo isocianato (-NCO) con un grupo hidroxilo (-OH), tal y como se resume en la **Figura I.2.11**.

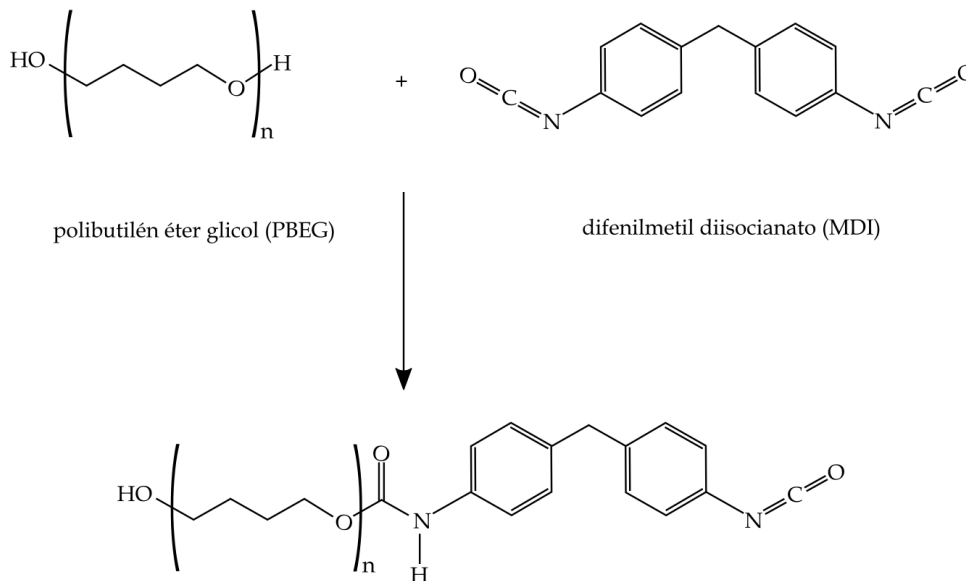


**Figura I.2.11.** Representación esquemática de la formación de un grupo uretano a partir de la reacción de un grupo isocianato y un grupo hidroxilo.

En función de la naturaleza del isocianato y, fundamentalmente del alcohol polihídrico, es posible formar prepolímeros que pueden ser la base para estructuras altamente entrecruzadas. La **Figura I.2.12** muestra una reacción sencilla de obtención de un poliuretano lineal a partir de la reacción entre el polibutilén éter glicol (PBEG) y el difenilmetil diisocianato (MDI).

## I. Introducción

---



**Figura I.2.12.** Representación esquemática de la formación de una cadena línea del poliuretano por reacción de polibutilén éter glicol (PBEG) y difenilmetil diisocianato (MDI).

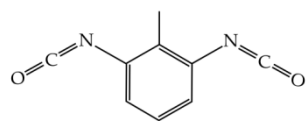
Habitualmente, la estructura de un segmento de poliuretano se establece en bloques, alternando diferentes tipos de segmentos unidos entre sí por enlaces covalentes. Cuando, dada la naturaleza de los monómeros y prepolímeros de PUR, se forman redes tridimensionales, la estructura de segmentos flexibles y rígidos se mantiene, pero globalmente, se obtienen materiales más rígidos debido a la naturaleza reticular. Los segmentos rígidos se forman por la reacción del diisocianato y un diol de cadena corta. Por su parte, los segmentos blandos, como se intuye, se forman en la reacción de los diisocianatos con macrodioles de cadena larga. En caso de trabajar con estructuras de alcoholes polihídricos (más de dos grupos hidroxilo en la cadena), se obtienen poliuretanos de alto grado de entrecruzamiento.

En la **Figura I.2.13** se muestran diversos diisocianatos ampliamente utilizados en la fabricación de PUR de origen petroquímico. En cuanto a los alcoholes, hay una extensa variedad derivada de los polialquilén éter glicoles.

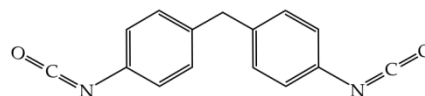


## I. Introducción

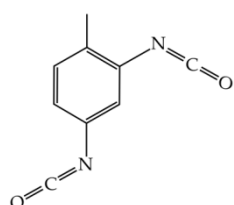
---



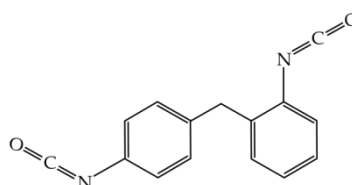
2,6-toluén diisocianato (2,6-TDI)



4,4'-difenilmetil diisocianato (4,4'-MDI)



2,4-toluén diisocianato (2,4-TDI)



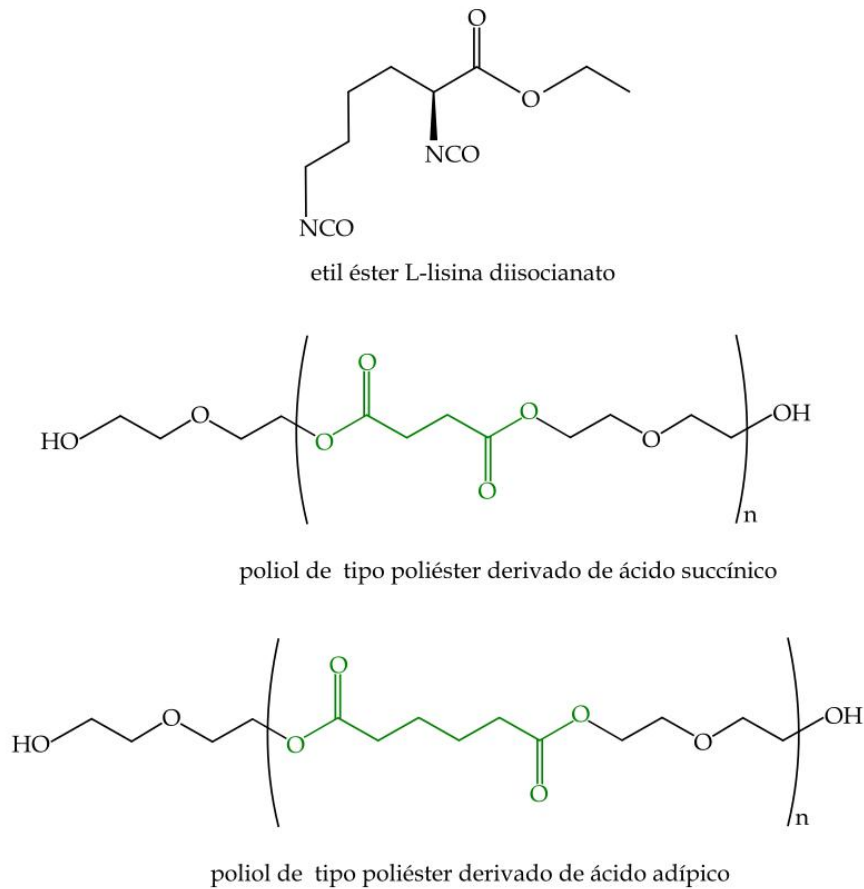
2,4'-difenilmetil diisocianato (2,4'-MDI)

**Figura I.2.13.** Representación esquemática de la estructura química de diversos diisocianatos de origen petroquímico empleados en la obtención de poliuretanos.

Entre los desarrollos medioambientales ligados a la tecnología de los poliuretanos, son diversas líneas de trabajo las que se están abordando. Por un lado, la obtención de diisocianatos a partir de compuestos renovables [121, 122] y, por otro, la obtención de polioles a partir de recursos renovables. En la **Figura I.2.14** se muestran las estructuras químicas de diversos componentes de poliuretanos “bio”. Destaca el diisocianato derivado de la lisina (aminoácido) y diversos polioles de tipo poliéster derivados del ácido succínico y adípico.

## I. Introducción

---



**Figura I.2.14.** Representación esquemática de la estructura química de diversos diisocianatos y polioles de origen renovable para la obtención de poliuretanos “bio”.

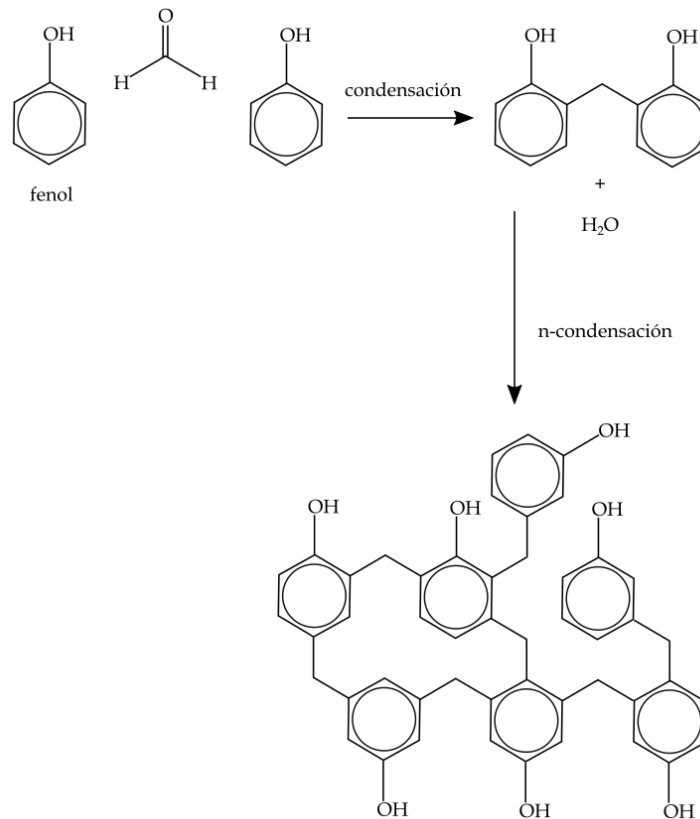
### **I.2.5. Resinas fenólicas de origen ecológico.**

Las resinas fenólicas se obtienen mediante la reacción de condensación de fenoles y aldehídos. Las más habituales son las derivadas del fenol y del formaldehído **Figura I.2.15.** Las condiciones de pH y la temperatura, desempeñan un papel decisivo en las diversas etapas del proceso de entrecruzamiento. Inicialmente, el formaldehído se enlaza a los fenoles para formar metilolfenoles. A continuación, se produce un

## I. Introducción

---

crecimiento de las cadenas mediante sucesivas condensaciones y adiciones, a temperaturas inferiores a 100 °C. Finalmente, se produce una reticulación a temperaturas superiores a 100 °C.



**Figura I.2.15.** Representación esquemática de la estructura de una resina de fenol-formaldehído (PF).

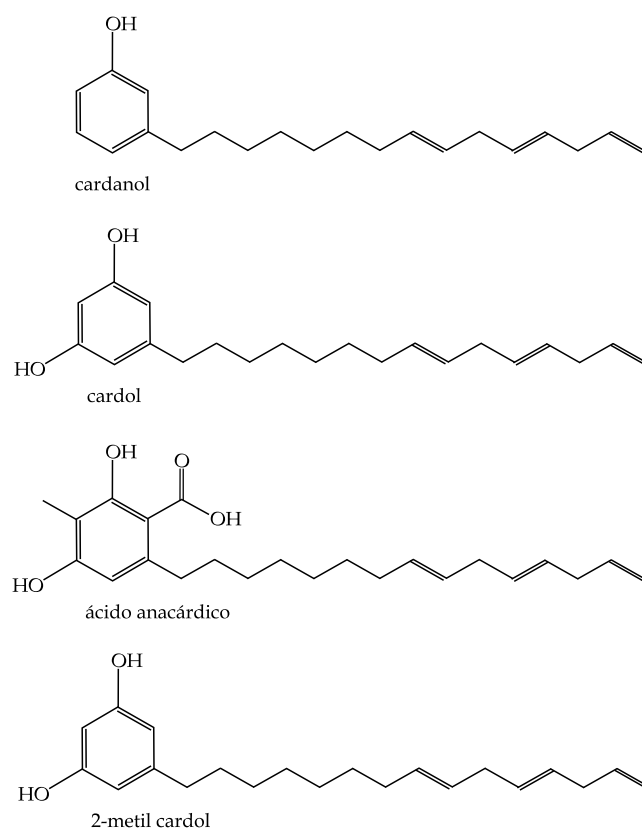
Según las características de estas etapas, es posible obtener dos grupos bien diferenciados de resinas fenólicas. Por un lado, las novolacas y por otro, los resoles. Las novolacas se obtienen en procesos de reacción entre el fenol y el formaldehído con un exceso de fenol (el ratio molar de fenol:formaldehído es de 1:0,75-0,85), con el empleo de catalizadores ácidos como el ácido oxálico. Los resoles, por el contrario, se obtienen en las reacciones de fenol formaldehído con un gran exceso molar de formaldehído (el ratio molar de fenol:formaldehído es de 1:1,2-3,0) y se lleva a cabo en condiciones básicas (se emplea NaOH). Este tipo de resinas termoestables se han empleado de

## I. Introducción

---

forma extensiva en la fabricación de paneles aglomerados de madera, “binders” o ligantes en fieltros y lanas de vidrio, medio aglomerante de arena en la industria de la fundición, compuestos para resistencia al desgaste y fricción, adhesivos, revestimientos, etc.

A nivel de desarrollos medioambientales, merece la pena destacar el interés del “cashew nut shell liquid”, CNSL que está compuesto fundamentalmente por cardanol, cardol y ácido anacárdico. El principal interés que presenta el empleo de CNSL es que presenta diversas funcionalidades y ello permite llevar a cabo una amplia gama de reacciones químicas: hidroxilo, ácido e insaturaciones en las cadenas alifáticas que permiten que estos productos se utilicen como resinas o agentes de entrecruzamiento [123-125], tal y como se aprecia en la **Figura I.2.16**.



**Figura I.2.16.** Representación esquemática de las estructuras químicas de los principales componentes de los residuos líquidos de la industria del anacardo (CNSL).

## I. Introducción

---

Las resinas de CNSL pueden polimerizarse de diferentes maneras atendiendo a la funcionalidad principal. Es posible polimerizar estas resinas con compuestos que presenten hidrógenos activos, como el formaldehído en las posiciones “*orto*” y “*para*” de los anillos fenólicos en condiciones ácidas (ácido sulfúrico, por ejemplo) o incluso en condiciones alcalinas. Variando la proporción entre CNSL y el formaldehído es posible obtener novolacas (1: >1) o resoles (1: <1) [126-128]. Recientemente se han empleado aminas para llevar a cabo el entrecruzamiento de estas resinas epoxídicas derivadas de CNSL y ofrecer productos libres de formaldehído [125, 129, 130].

Se han realizado algunos trabajos sobre el empleo de este tipo de matriz para compuestos de alto rendimiento medioambiental [131, 132], y además se ha estudiado el papel que desempeñan estas resinas en el proceso de curado/entrecruzamiento de resinas comerciales como las resinas epoxi.

### **I.3. MATERIALES COMPUESTOS CON FIBRAS NATURALES.**

#### **I.3.1. Materiales compuestos en ingeniería.**

Los materiales compuestos se desarrollan por la necesidad de obtener nuevos materiales con características y propiedades superiores a los diferentes componentes. Si bien los materiales compuestos abarcan un amplio rango de materiales en función de la matriz: metálica - MMCs, cerámica - CMCs y polimérica, con aplicaciones muy variadas en sectores con mayor o menor contenido tecnológico, lo cierto es que los plásticos reforzados con fibra o compuestos de matriz polimérica - PMCs han invadido los diversos sectores industriales por diversas razones:

- Elevada resistencia mecánica frente a esfuerzos de tracción y flexión.
- Elevada ligereza.
- Alta estabilidad dimensional.
- Elevada resistencia a los agentes químicos y atmosféricos.
- Posibilidad de aislamiento térmico, acústico y eléctrico.
- Baja transmisión de vibraciones. Buen comportamiento a fatiga.
- Elevada resistencia térmica y buen comportamiento a la llama.

Si bien inicialmente se trataba de un grupo de materiales con aplicaciones en sectores de tecnología de vanguardia (aeronáutica y aeroespacial, satélites, etc.) en la actualidad invaden las aplicaciones industriales y de uso cotidiano y se han desplazado a los metales y cerámicas en muchas de sus aplicaciones tradicionales.

Entre los materiales compuestos de matriz polimérica, es posible distinguir aquéllos que se obtienen mediante el empleo de matrices o resinas termoestables y aquéllos obtenidos con matrices termoplásticas. Otro aspecto de gran relevancia es el tipo de fibra de refuerzo.

### I.3.2. Compuestos de matriz termoestable.

Los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio (GF) representan una de las opciones más interesantes tanto a nivel técnico como económico. Considerando que la fibra de vidrio presenta un módulo elástico en torno a 70 - 85 GPa y una tensión de rotura comprendida entre 3 - 4,5 GPa, las posibilidades que ofrece en diversos sectores son amplias, en combinación con diferentes resinas, fundamentalmente poliésteres insaturados (UP), vinilésteres (VE) y epoxis (EP) (automoción, transporte naval, transporte ferroviario, industria electrónica, etc.) [133-136]. La fibra de vidrio es muy versátil y se ha incorporado en matrices poliméricas en diferentes formatos: fibra corta, fibra unidireccional [137-139], tejidos biaxiales, tejidos multiaxiales, etc. En general, el empleo de compuestos con fibra de vidrio está ligado a aplicaciones que requieren de un buen equilibrio entre propiedades tecnológicas y coste del material. Actualmente, las fibras de basalto (BF) ofrecen una alternativa a las fibras de vidrio, con propiedades mecánicas similares (algo superiores) y con una coloración marrón brillante que conduce a unos acabados atractivos. Junto con estas fibras de naturaleza silíceas, se están desarrollando nuevos trabajos con fibras de pizarra (SF) para revalorizar los residuos generados en la extracción y fabricación de productos de pizarra [140, 141].

En aplicaciones de alto rendimiento, la fibra de carbono (CF) ofrece posibilidades muy superiores. Estas fibras, caracterizadas por un módulo en torno a 230 GPa (CF de alta resistencia), llegan a alcanzar módulos de casi 390 GPa (CF de alto módulo) con unos niveles de tensión de rotura comprendidos entre 2-3 GPa. Este hecho, unido a la extremadamente elevada ligereza (la densidad está en torno a 1,7-1,8 g/cm<sup>3</sup>), hacen que se utilice ampliamente la fibra de carbono como refuerzo en compuestos para altas prestaciones en aeronáutica, sector aeroespacial, sector médico, deporte de alta competición, etc. combinado, habitualmente con resinas termoestables de altas prestaciones, en general, de tipo EP [142-144]. No obstante, el coste de estas fibras de refuerzo sigue siendo alto y se reserva para aplicaciones donde se exige un alto rendimiento.

Otro sector que domina el campo de los materiales compuestos es el relativo a la absorción de impactos. Tanto la fibra de vidrio como la de carbono son fibras de naturaleza frágil y no permiten altos niveles de absorción de energía en procesos de impacto. En sectores como la protección balística, la capacidad de absorción de energía, es una propiedad vital. Ahí entran en juego otro grupo de fibras de refuerzo, las aramidas (concretamente las poli p-fenilén tereftalamidas) que con módulos elásticos comprendidos ente 60 - 120 GPa y tensiones de rotura elevadas (entre 2-3,6 GPa), contribuyen en gran medida a la absorción de energía en procesos de deformación en condiciones de impacto. Entre las matrices se utilizan ampliamente las resinas epoxis y otras de alto rendimiento [145-147]. Junto con estas fibras, en los últimos años se están incorporando otras de tipo sintético para composites de alta absorción de energía tales como las fibras de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) [148, 149], copolímeros de aramidas, fibras de copoliésteres aromáticos (LCPs) [150, 151], etc.

La otra línea de trabajo, se ha centrado, tal y como se ha descrito previamente, en el empleo de resinas termoestables derivadas de recursos naturales, con refuerzos de fibras de vidrio, carbono o incluso híbridas con fibras naturales. Destaca el empleo de resinas epoxi derivadas de aceites vegetales (EVOs), resinas acrílicas derivadas de aceites vegetales (AEVOs), diluyentes reactivos exentos de estireno (St), resinas fenólicas derivadas del anacardo (CNSL), etc. fundamentalmente con refuerzos de fibras de vidrio, carbono, basalto, pizarra, etc.

### **I.3.3. Compuestos de matriz termoplástica.**

El grupo de los compuestos con matrices termoplásticas, también representa un campo de investigación relevante. Una de las formas más corrientes de mejorar la rigidez de polímeros para aplicaciones técnicas y de altas prestaciones, es el refuerzo con fibra de vidrio corta. Entre los plásticos de uso común, es habitual encontrar polipropileno reforzado con diversos porcentajes de fibra de vidrio que llegan a alcanzar hasta el 40% en peso, mejorando el módulo del PP desde valores inferiores a 1 GPa hasta valores cercanos a 8 GPa según el contenido, tipo de fibra y tratamiento



## I. Introducción

---

superficial [152-156]. También es habitual encontrar polietileno de alta densidad (HDPE) con diversos porcentajes de fibra de refuerzo, aspecto que amplía sus aplicaciones técnicas [140, 152, 157].

En el campo de los plásticos técnicos y de altas prestaciones, es bastante más frecuente el empleo de fibra de refuerzo (GF o CF) para mejorar las propiedades ya que, este tipo de polímeros encuentran aplicaciones en sectores tecnológicos como automoción, eléctrico-electrónico, aeronáutico, etc. Entre estos polímeros destacan el polióxido de metileno (POM), los poliésteres termoplásticos (PET y PBT), las poliamidas (PAs), policarbonato (PC), etc. Alguno de estos grados comerciales se suministra comercialmente con refuerzos híbridos de GF y CF simultáneamente. En cuanto a los plásticos de altas prestaciones, es habitual, dado que se utilizan en piezas de altísimo nivel tecnológico, encontrar los grados comerciales reforzados con fibras de vidrio, de carbono u otras. Entre estos polímeros, destacan las poliéter éter cetonas (PEEK), las poliéter cetonas (PEK), poliéter imidas (PEI), etc.

Si bien los desarrollos descritos en el párrafo anterior se centran en el refuerzo con fibra corta, aspecto que permite la fabricación de piezas de compuestos mediante técnicas convencionales de inyección, extrusión, etc., también se han desarrollado las tecnologías de refuerzo de tejidos y otras estructuras textiles de fibras (fundamentalmente vidrio y carbono) con matrices termoplásticas. Destacan los desarrollos tipo TWINTEX® que están formados por tejidos de fibras de vidrio híbridas con fibras de PP. Mediante la aplicación de temperatura y presión, es posible conformar este tipo de materiales en compuestos con interesantes aplicaciones en ingeniería [158]. Es importante destacar que la tecnología de materiales compuestos con matrices termoplásticas, no solo involucra materiales de escasa responsabilidad. En el sector aeronáutico, es habitual trabajar con materiales compuestos formados por tejidos de fibras de carbono y matrices de PEEK, moldeados mediante técnicas de láser [159-162].

### **I.3.4. Plásticos reforzados con fibras naturales.**

Junto con los materiales compuestos descritos previamente, en los últimos años, y debido a la fuerte presión social por temas medioambientales, han ido ganando relevancia los compuestos ecológicos, “biocompuestos” y/o “green composites”. En ellos, bien uno de los componentes (fibra o matriz) o, incluso ambos se han substituido por materiales procedentes de recursos renovables (y en algún caso, biodegradable).

En el campo de las fibras de refuerzo, se ha trabajado intensamente en compuestos de matriz UP, VE, EP con tejidos y no tejidos de lino, yute, cáñamo, algodón, etc. Estos compuestos ofrecen unas propiedades globales inferiores a los compuestos de GF pero representan una opción medioambiental atractiva en numerosas aplicaciones donde no se requieren altas prestaciones mecánicas [163-165]. Evidentemente, también se han realizado desarrollos integrales, desde un punto de vista medioambiental, con matrices derivadas de recursos naturales (EVOs, resinas UP ecológicas, resinas PF derivadas del anacardo, etc.) con tejidos de fibras naturales, dando lugar a un conjunto de materiales de alto rendimiento medioambiental. Estos compuestos ofrecen elevada ligereza (superior a cualquier compuesto convencional, dada la naturaleza ligera de las propias fibras naturales), un coste competitivo y un buen equilibrio de propiedades globales.

Actualmente, es posible encontrar grados comerciales de materiales que imitan la madera (WPCs o “*wood plastic composites*”) para ser procesados mediante técnicas de inyección, extrusión, etc. Así pues, cada vez son más los fabricantes que se dedican al compounding de plásticos (generalmente convencionales como el PP, HDPE, PVC, etc.) con fibras de origen natural (coco, cáscara de arroz, cáscara de almendra, etc.). Estos materiales permiten niveles de carga lignocelulósica elevados, en torno a 40-50% en peso. Por encima de estos valores, el procesado por inyección se complica debido al incremento de viscosidad que provocan las fibras o partículas lignocelulósicas. Mediante procesos de extrusión, es posible alcanzar niveles de contenido en fibra

## I. Introducción

---

superiores, que pueden llegar al 70% en peso. Este tipo de materiales que imitan la madera encuentran importantes aplicaciones en el sector de la construcción (cubiertas, barandillas, piezas de jardinería, mobiliario, etc.), automoción (paneles interiores), sector de la alimentación (bandejas, material desechable, etc.).

Además del refuerzo mediante fibra corta, la facilidad de transformación automatizada de los termoplásticos, ha hecho que se desarrollen otros tipos de estructuras con tejidos, fieltros y otras tipologías textiles típicamente empleadas en refuerzos de resinas termoestables. Mediante termocompresión se procesan laminados donde se alterna una secuencia de capas formada por tejidos con fibras naturales (lino, yute, cáñamo, etc. entre otras) y films de determinados polímeros (PP, PA, PVC, etc.). En los últimos años también se han desarrollado nuevas tecnologías de fabricación de materiales compuestos con fibras naturales y matrices termoplásticas con el empleo del proceso de tendido en húmedo “*wet-laid*” típicos de la industria papelera. Estos tejidos “*wet-laid*” incorporan fibras cortas de diversa naturaleza (en muchos casos, residuos lignocelulósicos) y algún tipo de fibra termoplástica tipo PP, PLA, PA, etc. Mediante la aplicación de presión y temperatura, es posible moldear estos materiales [166, 167]. Otra opción atractiva se centra en el desarrollo de tejidos con fibras híbridas como es el caso de los tejidos Biotex® de Composites Evolution que ha desarrollado diversos tejidos basados en fibras de lino con entorchados de fibras termoplásticas como PP y PLA. Al igual que los materiales anteriores, requieren presión y temperatura para llevar a cabo el moldeo [168].

La utilización de fibras de refuerzo como el lino, yute, cáñamo, ramio, etc. en matrices de tipo termoplástico de origen renovable como ácido poliláctico-PLA, polihidroxibutirato-PHB, almidones termoplásticos-TPS, etc. ha permitido el desarrollo de materiales con gran atractivo en aplicaciones técnicas y de ingeniería [169-177]. Además de estos desarrollos, el empleo de nuevas resinas de origen termoestable, derivadas de aceites vegetales, biomasa y otros componentes de tipo natural, está adquiriendo importancia en el panorama de los materiales compuestos de alto rendimiento medioambiental. Son interesantes las investigaciones centradas en el desarrollo de resinas de tipo epoxi y poliéster derivadas de aceites vegetales, resinas de

## **I. Introducción**

---

furfural derivadas de biomasa, resinas de tipo fenólico derivadas de la industria del anacardo, etc. y su potencial uso en la fabricación de materiales compuestos [178-183].

En relación a los elementos de refuerzo, se ha trabajado de forma intensa en una amplia variedad de fibras y residuos. Destacan los productos lignocelulósicos derivados de plantas, madera, etc. ampliamente utilizados en la fabricación de materiales compuestos [184-188]. Muchas de estas investigaciones han ido dirigidas hacia la obtención de compuestos mediante procesos convencionales de inyección, extrusión y termocompresión. Por otro lado, dada la importancia que adquieren los fenómenos de entrecara entre la fibra y la matriz en los materiales compuestos, algunas investigaciones se han centrado en el desarrollo y optimización de procesos de modificación de fibras y/o matrices con el fin de mejorar la adhesión y, asegurar óptimas prestaciones en los materiales compuestos. Destacan las investigaciones llevadas a cabo en materiales celulósicos que permiten activar los grupos hidroxilo mediante procesos químicos con tratamientos alcalinos y, sobre todo, destaca el empleo de agentes de acoplamiento basados en silanos como mecanismo de modificación selectiva de la superficie de las fibras para la mejora de la interacción con las funcionalidades apropiadas [189-192].

### **I.4. REVALORIZACIÓN DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS DERIVADOS DE *POSIDONIA OCEANICA*.**

*Posidonia oceanica* es el nombre científico correspondiente a una planta acuática con flores, del grupo de las fanerógamas o espermatofitas (plantas con semillas), que vive únicamente en el mar Mediterráneo siendo, en consecuencia, una especie endémica. Tiene características similares a las plantas terrestres y como el resto de las fanerógamas. Así pues, presentan raíces, tallos, hojas, flores y frutos con semillas (de ahí su pertenencia al grupo de las espermatofitas).

Estas plantas forman extensas praderas en los lechos marinos, relativamente cercanos a las costas que tienen una notable importancia ecológica al ejercer una considerable labor en la protección frente a la erosión de la línea de costa ya que se anclaje, a través de las raíces, evita el avance de la erosión. Las hojas de *Posidonia oceanica* se desprenden a lo largo de todo el año; no obstante, en las condiciones intensas que se producen durante las tormentas, además de las hojas, parte de los tallos e incluso, hasta las raíces, pueden ser arrancados y, dada su ligereza, arrastrados hasta las orillas de las playas por las corrientes marinas, dando lugar a una gran acumulación de estos residuos en las playas. En sí, estos residuos son positivos para la conservación y la biodiversidad en las zonas litorales. No obstante, estos beneficios entran en conflicto con una de las grandes actividades económicas del litoral Mediterráneo: el turismo.

Estos residuos de *Posidonia oceanica* depositados en las playas generan un fuerte impacto visual **Figura I.4.1** y contribuyen, en gran medida, a la presencia de residuos en las playas. Si bien algunas iniciativas medioambientales defienden la no eliminación de los residuos de *Posidonia oceanica* argumentando que junto con estos residuos se elimina una importante cantidad de arena, lo cierto es que su eliminación se hace necesaria por diversas razones. Por un lado, su presencia dificulta enormemente el tránsito por el litoral y las playas y, por otro lado, estos residuos contribuyen a unos

## I. Introducción

---

grados de percepción de suciedad en las playas notablemente relevante. Teniendo en cuenta la importancia del sector turismo en España y considerando que uno de los parámetros de calidad de las playas está relacionado con la limpieza de las mismas, la eliminación de los residuos de *Posidonia oceanica* es necesaria para mantener los importantes sellos de calidad de nuestras playas (Bandera Azul, “Q” de Calidad Turística, etc.). A lo largo de nuestro litoral, se generan volúmenes significativos de estos residuos que, periódicamente se retiran. Las acciones que se llevan a cabo con estos residuos van desde su depósito en vertederos como material de biomasa, incineración como residuo de tipo agrícola, hasta su utilización como material base para compostaje. Sin embargo, dada la naturaleza lignocelulósica de estos residuos de tipo fibroso, es posible plantear nuevas acciones de revalorización que permitan su utilización en sectores tecnológicos. En la figura siguiente se muestra la morfología típica de estos residuos presentes en las playas.



**Figura I.4.1.** Fotografías de *Posidonia oceanica* en forma a) acumulación de “bolas o pelotas de mar” y b) acumulación en forma de “arribazones”.

## I. Introducción

---

Actualmente, las iniciativas de eliminación pasan por el compostaje o reutilización debido a sus excelentes aplicaciones para filtración de compuestos (colorantes, compuestos tóxicos, etc.) presentes en las aguas y potencial aplicación en la preparación de materiales para aislamiento acústico y térmico, donde otros residuos lignocelulósicos y fibras naturales han encontrado un campo de aplicación interesante.

Destaca el interés creciente en dar solución a la problemática de la presencia de los residuos de *Posidonia oceanica* en nuestras playas ya que, al ser un parámetro fuertemente ligado a la percepción de calidad, es necesario retirar para alcanzar niveles de limpieza elevados que permitan la consecución de sellos de calidad en nuestras playas. Así pues, muchas de las investigaciones en la problemática asociada a los residuos de *Posidonia oceanica*, se han localizado en países que, bañados por el Mediterráneo, disponen de un sector de turismo de gran relevancia en la economía (España, Francia, Italia, Túnez, etc.). A nivel internacional, el interés en el campo de los materiales compuestos ecológicos está más extendido y en relación a los estudios derivados de la *Posidonia oceanica*, es posible focalizar el interés en las zonas de influencia del Mediterráneo.

Son diversas las aplicaciones que han tenido las plantas de PO. Entre estos usos generales, es posible destacar los siguientes:

- Protección y embalaje de objetos de vidrio y cerámicos. Durante mucho tiempo, la PO se ha conocido con el término “alga de los vidrieros”.
- Material de relleno de colchones, almohadas y cojines con la especial particularidad de que repele las chinches.
- Material de aislamiento térmico y acústico en construcción (como la fibra de coco).
- En el sector ganadero se ha empleado con diversos fines: lecho para el ganado, abono y alimento (hojas) de ganado en substitución de la paja.
- Obtención de extractos para farmacología para tratar la inflamación y los procesos de irritación.
- En el ámbito de la medicina popular, se le atribuyen numerosas propiedades como limpiador facial, propiedades astringentes, etc.

## I. Introducción

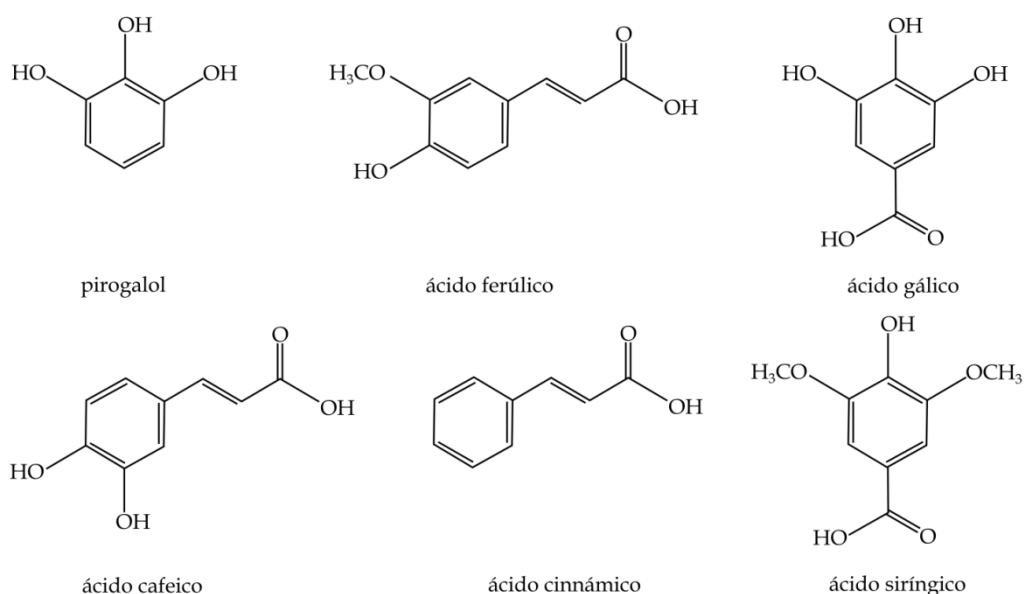
---

En relación a los residuos, las líneas de investigación más importante se centran en estos aspectos:

- Material de refuerzo/relleno en compuestos.
- Utilización como adsorbente de metales y otros compuestos potencialmente tóxicos.
- Aprovechamiento de celulosa y derivados.
- Substrato para compost.

### I.4.1. Fibra de refuerzo en compuestos.

En el ámbito de los materiales compuestos, los residuos de PO ofrecen interesantes posibilidades debido a su elevado contenido en celulosa. Por otro lado, la PO es rica en compuestos fenólicos (ácido ferúlico, pirogalol, ácido gálico, ácido cafeico, ácido cinnámico, ácido siríngico, etc. ver **Figura I.4.2**) que pueden aportar propiedades multifuncionales a las matrices en las que se incorpora <sup>[193]</sup>.



**Figura I.4.2.** Estructura química de algunos compuestos fenólicos presentes en la estructura de la *Posidonia oceanica*.



## I. Introducción

---

Algunos autores se han centrado en la modificación de los residuos fibrosos de PO para reducir su hidrofiliidad y mejorar su estabilidad térmica, aspecto de gran relevancia para la fabricación de compuestos en tanto en cuanto, la celulosa y la hemicelulosa inician su degradación térmica a partir de temperaturas superiores a 250 °C. Se han obtenido resultados interesantes en relación a la mejora de estabilidad térmica mediante procesos de esterificación con anhídridos cíclicos (anhídrido maleico-MA y anhídrido ftálico-PA) [194].

Puglia *et al.* demuestran la versatilidad de los residuos de PO en la fabricación de compuestos con matriz de polietileno, utilizando un copolímero de etileno con anhídrido maleico para mejorar la compatibilidad matriz-refuerzo [195]. En este trabajo, llevan a cabo un tratamiento previo con NaOH en diferentes concentraciones y evalúan los efectos sobre las fibras. Si bien la compatibilidad se mejora notablemente con el empleo del copolímero con anhídrido maleico, el trabajo demuestra que es posible incorporar residuos hasta un 20% en peso en matrices de polietileno sin necesidad de agresivos tratamientos previos.

El trabajo desarrollado por Bettaieb *et al.* muestra las propiedades mecánicas de compuestos formados por una matriz polimérica de una dispersión de látex con un 35% de estireno y un 5% de butil acrilato y un refuerzo de nanocristales de celulosa (CNCs) sintetizados a partir de un proceso ácido. Los nanocristales presentan unas dimensiones de 7-8 nm de anchura y 300-500 nm de longitud y ofrecen propiedades de refuerzo interesantes en las dispersiones de latex [196,197].

Fortunati *et al.* desarrollaron films compuestos basados en matriz de ácido poliláctico (PLA) y refuerzo de CNCs obtenidos de residuos de PO, en los que se mantiene una excelente transparencia. La incorporación de CNCs reduce la temperatura de fusión y mejora la estabilidad térmica. En cuanto a migración, los films con diferentes concentraciones de CNCs mejoran sus propiedades frente a los films de PLA no modificados [198]. Luzi *et al.*, demuestran la total biodegradabilidad de los compuestos de PLA con diferentes contenido en CNCs derivados de residuos de PO [199].

Maciá et al. desarrollan materiales compuestos en forma de paneles aglomerados con residuos de PO y de madera de pino. Estos paneles poseen un elevado contenido de residuos lignocelulósicos y están aglomerados con matrices de poliuretano basado en metil diisocianato (MDI). El contenido de resina ligante varía entre 10 y 30% en peso del total de fibra en el panel y el estudio abarca las composiciones de los paneles formados por 100% madera de pino hasta 100% residuos de PO. Los paneles obtenidos ofrecen propiedades algo inferiores a las establecidas en las correspondientes normas referidas a paneles aglomerados de madera; no obstante, abre el camino a un nuevo grupo de materiales, de alto rendimiento ecológico con interesantes posibilidades de uso en el sector de la construcción [200].

### I.4.2. Material adsorbente.

Uno de los usos más importantes que se le ha dado a los residuos de PO ha sido como material para filtración y adsorción de compuestos tóxicos. Entre estos, destaca la eliminación de metales como el cadmio (II) [201-204], cobre (II) [205, 206], plomo [207], vanadio (III) y molibdeno (V) [208], cromo (VI) [209, 210], compuestos con uranio [211], compuestos orgánicos [212], amoníaco [213], compuestos fosforosos [214, 215], etc. Otra línea de trabajo relevante en este campo es la eliminación de colorantes y otros compuestos nocivos procedentes de diversas actividades industriales, como son los colorantes y pigmentos (“*basic blue 41*”, “*acid yellow 59*”, “*acid yellow 44*”, azul de metileno, etc.) [216-220]. Ncibi *et al.* demuestran la eficacia de los residuos fibrosos de PO como método económico para la eliminación de los colorantes metálicos presentes en las aguas residuales de los procesos textiles [221-223]. Además de los colorantes textiles, demuestran la eficacia de la PO en la adsorción de surfactantes aniónicos y no-iónicos ampliamente utilizados en el sector textil [224]. Guezguez et al. comparan la eficiencia de los residuos fibrosos de PO como material absorbente de colorante “*Acid Yellow 59*” en relación al empleo de otros absorbentes típicos derivados de carbones activados en forma de polvo (PAC) y granulado (GAC). Los resultados que obtienen muestran que la eficacia de los residuos fibrosos de PO es intermedia entre el carbón activo en formato polvo (PAC) y el

granulado (GAC) demostrando la utilidad de este residuo en la eliminación de colorantes [225].

Además de su utilización directa como adsorbente, también se ha trabajado en el desarrollo de carbones activados derivados de la PO. Los carbones activos, ofrecen una excelente versatilidad en el campo de la adsorción en tanto en cuanto ofrecen áreas superficiales comprendidas entre 500 - 2500 m<sup>2</sup>/g. En los últimos años, se están buscando materias base alternativas para la obtención de carbones activados con el fin de reducir el coste de estos materiales. En general, los residuos lignocelulósicos de diversas industrias ofrecen posibilidades interesantes. Ncibi *et al.* desarrollaron una serie de carbones activados a partir de PO pirolizados, obteniendo materiales mesoporosos con un área superficial BET de 111 m<sup>2</sup>/g, relativamente baja en comparación con otros carbones activos, pero con tamaños de poro relativamente pequeños (entre 2 y 50 nm) [226, 227]. El trabajo desarrollado por Saad *et al.* demuestra la utilidad de carbones activados obtenidos por pirólisis de residuos de PO en la adsorción de compuestos orgánicos como el antraceno, en períodos de tiempo relativamente cortos (30 min). En su trabajo, indican claramente la ventaja que ofrece un carbón activado obtenido de PO frente a la PO. En concreto, la capacidad de adsorción de antraceno en el carbón activado derivado de PO es de 8,35 mg/g mientras que la capacidad de adsorción de la fibra de PO es solo de 0,14 mg/g [228].

### **I.4.3. Aprovechamiento de celulosa y derivados.**

Los residuos de PO representan una fuente de celulosa y derivados de gran valor. Khiari *et al.* demostró que el contenido en  $\alpha$ -celulosa de los residuos estaba en torno al 40% y junto con las hemicelulosas, alcanzaba en torno a 61.8% en peso. En su trabajo, demuestran la viabilidad de los residuos de PO como fuente para la obtención de carboximetil celulosa (CMC), con potencial uso en la industria textil, alimentación, adhesivos, cosmética, etc. [229] Coletti *et al.* obtuvieron celulosa de alta pureza (97% de

$\alpha$ -celulosa) a partir de procesos ecológicos libres de cloro. En particular, emplearon un proceso basado en  $H_2O_2$  y perácidos orgánicos. Además, demuestran que se puede obtener celulosa de alta pureza como la derivada del algodón o de la madera [230]. En su trabajo, también demuestran la versatilidad de esta celulosa para obtener derivados ampliamente utilizados en la industria textil (acetato de celulosa, CA) y celulosa con injerto de glicidil metacrilato (GMA) con interesantes propiedades de adsorción.

### I.4.4. Substrato para compost.

El uso de residuos de PO como sustrato para el crecimiento de especies vegetales ha sido y continúa siendo una aplicación interesante. Si bien en determinadas ocasiones se ha empleado directamente como sustrato para el crecimiento de albahaca [231], lechugas [232, 233], tomates [234], melón [235], etc. en la mayoría de ocasiones suele llevarse a cabo un proceso de mezclado con diferentes componentes para garantizar la calidad del compost como son los residuos de poda, lodos de depuradora, etc. [236, 237] Por otro lado, debido a su elevado contenido en carbohidratos (celulosas y hemicelulosas), su proceso de desintegración es relativamente lento. Su contenido en metales pesados es extremadamente bajo y el ratio C/N es apropiado para ser empleado como sustrato en agricultura [238, 239]. Sus características lo hacen apto como sustrato sin necesidad de tierra ("*soilless growing media*") y trasplante de plantas y árboles [240, 241].

### I.4.5. Otros usos.

Dada la calidad de los carbohidratos que forman los residuos de PO, se ha propuesto su aprovechamiento energético. El poder calorífico de estos residuos es algo inferior al de la madera, la paja y la turba, pero Chadlia *et al.* demostraron que el calor de combustión de diversos residuos de PO, alcanza rangos entre 10 - 16 MJ/kg, valor

similar al eucalipto, ampliamente utilizado en aprovechamiento energético de biomasa [194, 238].

### **I.5. MATRICES DE ORIGEN RENOVABLE PARA COMPUESTOS CON FIBRAS NATURALES.**

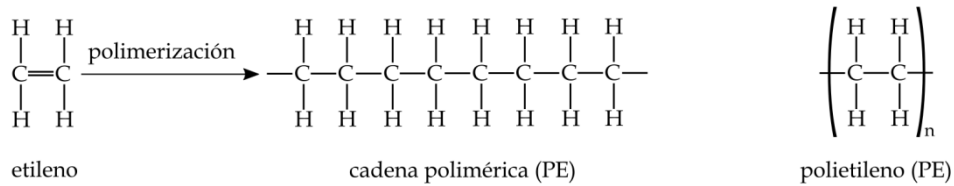
Como se ha descrito previamente, uno de los sectores ligados a la industria de los materiales compuestos que mayor desarrollo está teniendo en los últimos años, es la obtención de materiales compuestos donde, tanto la matriz como el elemento de refuerzo, tenga una connotación medioambiental positiva. En apartados anteriores, se ha descrito de forma genérica el conjunto de posibilidades que ofrece la ciencia e ingeniería de polímeros en este campo tan dinámico. A continuación, se muestra con mayor detalle determinadas matrices poliméricas que, por su relevancia en esta investigación, requieren un tratamiento individual.

#### **I.5.1. Polietileno bio.**

El polietileno de alta densidad (HDPE), debido a que posee valores de cristalinidad más altos en comparación con el polietileno de baja densidad (LDPE), HDPE es más resistente y más rígido. La estructura química del monómero se muestra en la **Figura I.5.1**. Debido a su menor nivel de ramificación experimenta una contracción mayor, debido a la cristalización, en zonas empaquetadas en el proceso de solidificación.

## I. Introducción

---



**Figura I.5.1.** Representación esquemática de la unidad monomérica de polietileno (PE) y proceso de polimerización mediante adición.

Su resistencia a la tracción está en torno a 22-28 MPa y su módulo de tracción se sitúa en valores cercanos a 1 GPa. Se trata de un plástico de uso común o “*commodity*” con amplia utilización debido a un buen equilibrio de propiedades mecánicas y, fundamentalmente, de resistencia química. Comercialmente se suministra en diversos grados comerciales para inyección, extrusión, termoconformado, etc. e incluso, algunos grados comerciales se suministran con altos niveles de fibra de refuerzo, fundamentalmente, fibra de vidrio (GF).

El elevado grado de cristalinidad y la naturaleza de las zonas cristalinas dependen, en gran medida, de la rapidez con que se enfría la pieza, aspecto que puede afectar a la contracción del postprocesado y la fragilidad del producto. Si el diseño de la pieza posee espesores variables, es posible que aparezcan procesos diferenciales de cristalización que conduzcan a la aparición de tensiones internas y, en consecuencia, una sensibilidad del producto a la termo-oxidación. En el sector envase-embalaje se emplea de forma extensiva ya que su permeabilidad a gases y vapores es notablemente inferior a las del polietileno de baja densidad (LDPE).

Otro aspecto interesante en el comportamiento del polietileno, es su menor sensibilidad a los fenómenos de fluencia. De forma general, cuanto mayor es la densidad del grado de PE, menor será su sensibilidad a la deformación frente a la acción de fuerzas o tensiones constantes.

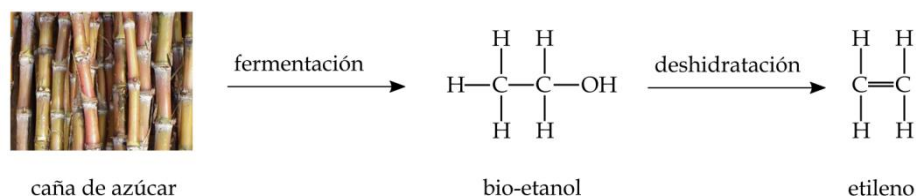
El polietileno es un polímero que se obtiene, fundamentalmente a partir de un proceso de polimerización con etileno de origen petroquímico, en presencia de catalizadores. Por su parte, el polietileno ecológico o “bioPE” es un polímero que está

## I. Introducción

---

compuesto en más de un 90% por componentes derivados de recursos naturales. Braschem es líder mundial en fabricación y ventas de polietileno ecológico y dispone de instalaciones para la fabricación de 200.000 toneladas/año. Este polietileno, se obtiene a partir de etanol derivado de la caña de azúcar. Actualmente Braschem ofrece diversos grados comerciales de BioPE: HDPE, LDPE y LLDPE. Si bien es cierto que no ofrece un amplio catálogo de grados comerciales que iguale a los polietilenos de origen petroquímico, lo cierto es que ofrece materiales para inyección, extrusión y fabricación de film y termoconformado. Los grados comerciales que ofrece Braschem ofrecen propiedades idénticas a sus correspondientes grados petroquímicos.

Entre las ventajas medioambientales que ofrece el BioPE destaca el hecho de que en lugar de contribuir a la generación de gases con efecto invernadero, al tener su origen en la caña de azúcar, es capaz de fijar hasta 2,5 toneladas de CO<sub>2</sub> por tonelada de BioPE producida. El polietileno se obtiene a partir de la caña de azúcar. En Brasil, más del 50% de la producción de caña de azúcar se destina a la fabricación de azúcar. Además, una proporción importante (16%) se emplea en la industria de los combustibles (biodiesel). Mediante procesos de fermentación de la caña de azúcar, se obtiene bio-etanol que, mediante un proceso de deshidratación en presencia de determinados catalizadores, se convierte en etileno **Figura I.5.2** [242, 243]. Este etileno, se polimeriza exactamente de la misma forma y en las mismas plantas de producción utilizadas en la polimerización de etileno de origen petroquímico.



**Figura I.5.2.** Esquema de deshidratación de bio-etanol para la obtención de etileno.

Actualmente, el principal uso de bioPE, en sus diversos grados comerciales, se centra, fundamentalmente en el sector envase-embalaje: bolsas, recipientes, tapones, bolsos, envases semi-rígidos, envases flexibles, etc.

### I.5.2. Proteína de gluten.

El gluten es una proteína de bajo valor nutritivo que se encuentra en ciertos cereales como el trigo, la avena, la cebada o el centeno. El trigo es el cereal más utilizado en la alimentación humana; la masa que se obtiene de su harina posee propiedades especiales que la hacen de gran relevancia en muchos productos alimenticios. De igual modo, otras aplicaciones no alimentarias pueden utilizar tales cualidades. El gluten de trigo ha recibido gran atención debido a sus propiedades viscoelásticas y termoplásticas. En contraste con las otras proteínas del trigo, el gluten tiene baja solubilidad en agua o soluciones diluidas de sales. Varios son los factores que contribuyen a su baja solubilidad, por un lado, su bajo contenido de aminoácidos con cadenas laterales ionizables y sus altos contenidos de aminoácidos no polares y glutamina. Esta última tiene un alto potencial de formación de puentes de hidrógeno [244].

El gluten se prepara a partir de la masa obtenida de la harina de trigo tras someterla a un proceso de lavado bajo corriente de agua. De esta manera, se separa la mayor parte del material soluble, dejando una masa de proteína que retiene su cohesividad al ser sometida a estiramiento. El gluten contiene 75% de proteína en base seca, correspondiendo el resto básicamente a almidón remanente y lípidos [245].

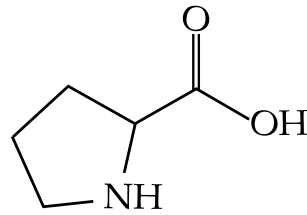
La proteína de gluten de trigo se compone fundamentalmente de dos tipos de prolaminas, que engloban aquellas proteínas con alto contenido en prolinas o prolaninas **Figura I.5.3**. Estas prolaminas son:

- Gliadina.
- Glutenina.



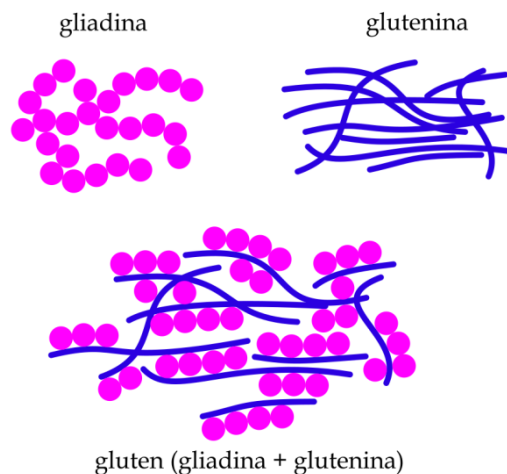
## I. Introducción

---



**Figura I.5.3.** Representación esquemática de la estructura química de la prolina, base de las prolaminas.

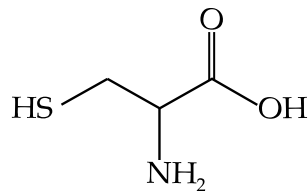
Las gliadinas y las gluteninas se encuentran presentes en aproximadamente la misma proporción en el gluten <sup>[245]</sup>. Las gliadinas son proteínas monoméricas o de una sola cadena; su peso molecular se encuentra en el rango de 30 a 70 kDa <sup>[246]</sup>. Por su parte, las gluteninas son proteínas de varias cadenas; su peso molecular es muy superior a las gliadinas. Está por encima de 100 kDa y puede llegar a varios miles de kDa <sup>[246]</sup>. Mientras las gliadinas son solubles en soluciones acuosas de alcohol, las gluteninas son parcialmente insolubles en la mayoría de solventes debido a su gran tamaño. Sin embargo, sus subunidades tienen solubilidades comparables con las de las gliadinas. El gluten está constituido por una estructura compleja formada por unidades cortas de gliadinas en una matriz de glutenina **Figura I.5.4.**



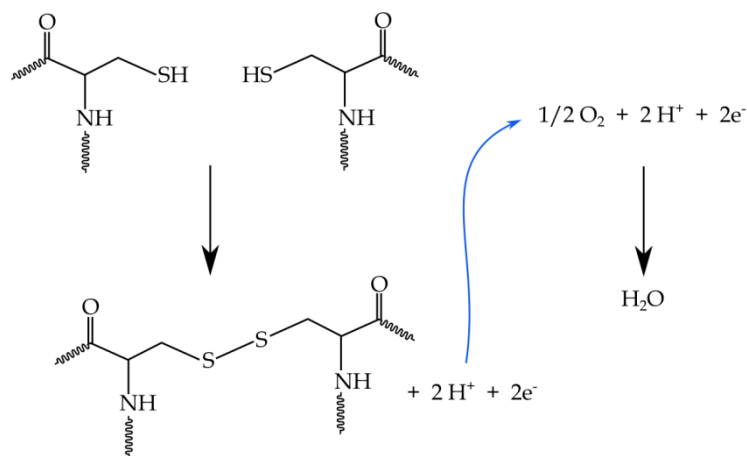
**Figura I.5.4.** Representación esquemática de la estructura agregada del gluten, formada por unidades de gliadina y glutenina.

## I. Introducción

Un aspecto relevante en la estructura del gluten es la presencia de residuos de cisteína **Figura I.5.5** tanto en gliadinas como en gluteninas, presentes como grupos sulfhidrilo libres (SH) que contribuyen en el enlace S-S dentro de la misma cadena polipeptídica (enlaces SS intra-cadena) o entre diferentes cadenas (Shewry y col., 1986; Lagrain y col., 2010). La reacción entre grupos que contienen azufre está favorecida por la temperatura de tal manera que al superar 130-150 °C, el gluten adquiere una estructura compacta y homogénea debido a los entrecruzamientos, con el desprendimiento de agua **Figura I.5.6**.



**Figura I.5.5.** Representación esquemática de la estructura química de la cisteína, responsable de las uniones S-S relacionadas con las propiedades adhesivas del gluten.



**Figura I.5.6.** Representación esquemática del proceso de entrecruzamiento entre residuos de cisteína.

El gluten y sus componentes, gliadinas y gluteninas, presenta una  $T_g$  que varía desde los 120 °C hasta los 180 °C [247-250]. En sistemas de gluten plastificado, la  $T_g$  disminuye al aumentar el tipo y contenido del mismo [251-254]. Existen tres rangos de

temperatura ligados a la estructura del gluten: un estado vítreo por debajo de su  $T_g$ , un estado gomoso por encima de  $T_g$  y un intervalo en el cuál, los polímeros entrelazados fluyen. A temperaturas superiores a la  $T_g$  los polímeros del gluten adquieren la movilidad suficiente para reaccionar. En la zona reactiva del gluten, comprendida entre 50 °C y 130 °C, se presentan reacciones de entrecruzamiento que producen disminución del carácter viscoso del gluten, aumentando la elasticidad del material [247, 248].

A temperaturas superiores a los 55 °C el peso molecular de las gluteninas aumenta y, por tanto, su solubilidad disminuye. Las gliadinas también reaccionan con los polímeros de glutenina como agentes de entrecruzamiento y disminuyen drásticamente su movilidad.

Las propiedades viscoelásticas y estructurales del gluten plastificado pueden cambiar de forma irreversible por una combinación de presión hidrostática y aplicación de temperatura. La presión puede desplegar o desnaturalizar parcialmente las proteínas incluso a temperatura ambiente. Aumentando la presión y el calentamiento se incrementa la resistencia del gluten, aunque eventualmente se puede llegar a una pérdida de cohesividad a 800 MPa y 60 °C [255, 256].

### **1.5.3. Biopoliuretanos.**

El sector de los poliuretanos ofrece interesantes posibilidades en la obtención de materiales aptos para la fabricación de matrices para “*green composites*” [257]. Teniendo en cuenta que uno de los componentes para la obtención de los poliuretanos son los polioles, es posible emplear polioles derivados de aceites vegetales (soja, ricino, girasol, linaza, etc.) [258-261]. Este tipo de polioles puede tener diversa procedencia: puede que el propio ácido graso posea grupos hidroxilo en su estructura (caso de ácido ricinoleico) o bien es posible conseguir formar grupos hidroxilo (OH) a partir de las insaturaciones presentes en muchas de las estructuras de los ácidos grasos, a través de un proceso de epoxidación y posterior hidroxilación [262].

## I. Introducción

---

Es importante tener en cuenta que, dependiendo de la funcionalidad del poliol es posible obtener matrices flexibles o matrices rígidas. Cuando las funcionalidades son elevadas, es posible conseguir niveles de entrecruzamiento elevados y, en consecuencia, obtener materiales con mayor rigidez para su utilización. Además, teniendo en cuenta que los polioles derivados de los aceites vegetales puede que contengan algunas insaturaciones adicionales o grupos epóxido, es posible utilizar agentes de entrecruzamiento para mejorar la rigidez de estos poliuretanos.

El caso del aceite de ricino (*castor oil*), con elevado contenido de ácido ricinoleico es uno de los más interesantes ya que en la propia estructura dispone de grupo hidroxilo e insaturaciones de tal manera que es posible conseguir la estructura de un poliuretano y al mismo tiempo, un entrecruzamiento en los dobles enlaces

Figura I.5.7 <sup>[263]</sup>.

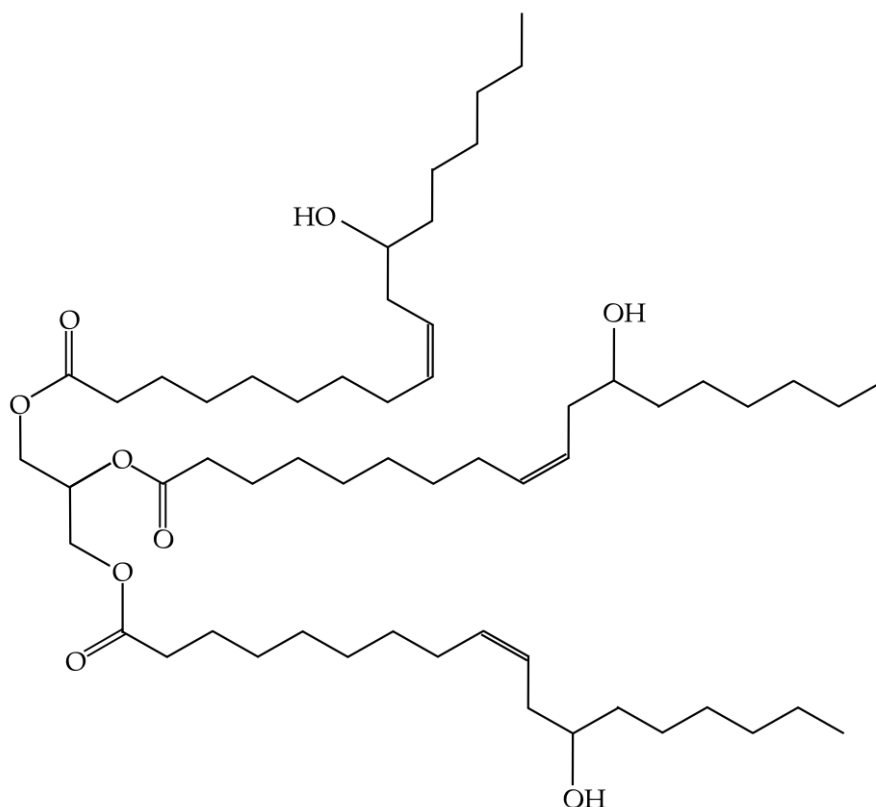
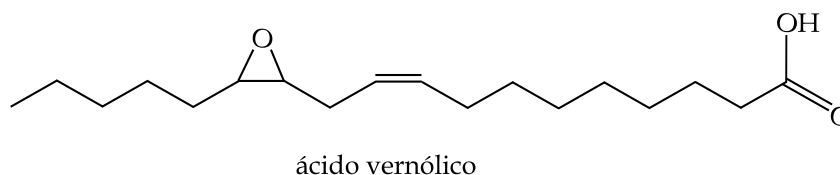


Figura I.5.7. Representación esquemática de la estructura del aceite de ricino.

### I.5.3. Resinas epoxi derivadas de aceites vegetales.

Una de las líneas de investigación más interesante en el campo de las resinas epoxi es la que plantea el empleo de epóxidos derivados de aceites vegetales para la formación de resinas termoestables mediante procesos de curado con diferentes agentes de entrecruzamiento. Algunos aceites vegetales, como el aceite de vernonia, presentan en su estructura algún grupo epóxido, lo cual lo convierte en una resina epoxi natural **Figura I.5.8**. No obstante, son pocos los grupos epoxi que aparecen en la molécula de triglicérido de tal manera que su eficiencia como resina epoxi para matrices en compuestos es muy baja. Con aproximadamente 3 grupos epoxi por triglicérido, el aceite de vernonia se puede entrecruzar mediante polimerización catiónica con ácido fluorosulfónico a temperaturas relativamente bajas. Los materiales así obtenidos pueden emplearse como espesantes en formulaciones de lubricantes [264].



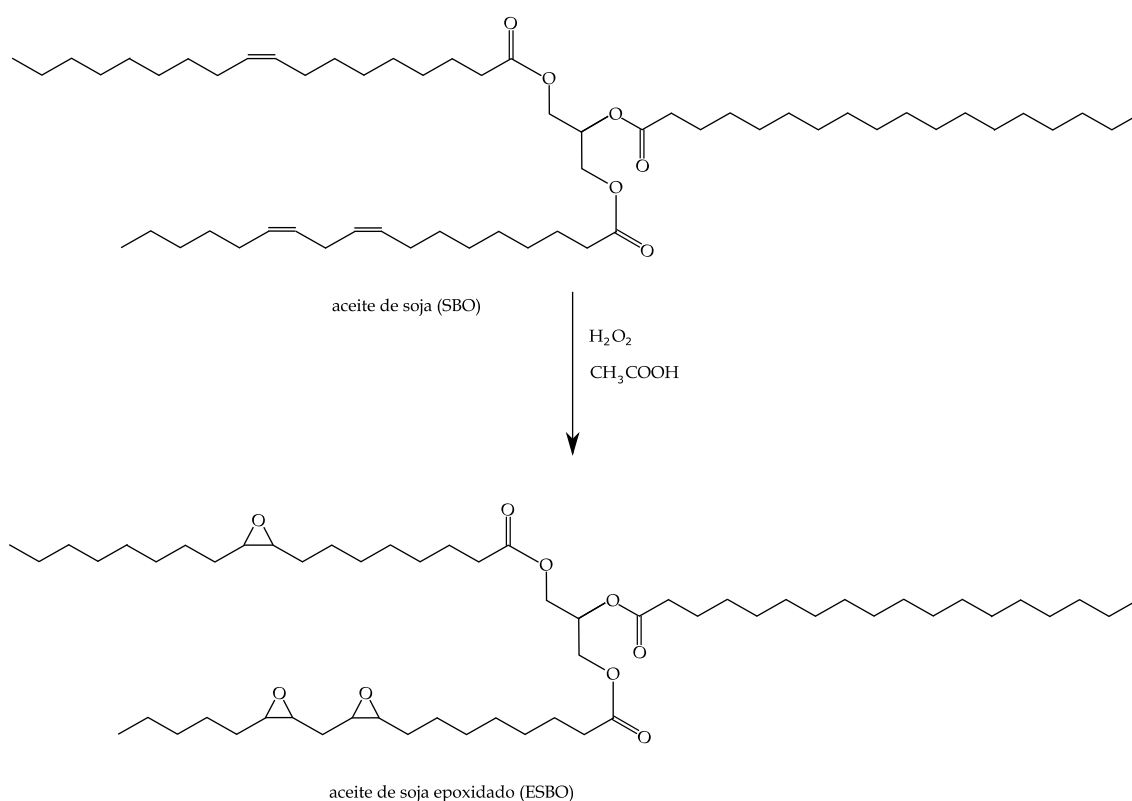
**Figura I.5.8.** Representación esquemática de la estructura del aceite de vernonia con ácido vernólico que presenta grupos epóxido de forma natural sin modificación química.

Por ello, se prefiere trabajar con aceites epoxidados, aceites vegetales en los que se consigue la incorporación de grupos epóxido en los dobles enlaces que presentan los diferentes ácidos grasos. El aceite de soja y el aceite de linaza ofrecen un elevado número de insaturaciones en la estructura y mediante un proceso de epoxidación adecuado, es posible obtener el derivado epoxidado correspondiente. De hecho, comercialmente es fácil encontrar aceite de linaza y de soja epoxidado, ELO y ESBO respectivamente. Este tipo de aceites epoxidados encuentran muchas aplicaciones en el campo de la plastificación y estabilización de formulaciones de termoplásticos y su empleo en materiales compuestos no es extensivo.

## I. Introducción

---

Industrialmente, el proceso de epoxidación de triglicéridos es bien conocido y en la actualidad se pueden encontrar numerosos proveedores de diferentes aceites epoxidados, fundamentalmente aceite de soja, ESBO, de linaza, ELO, de ricino, ECO, fundamentalmente. Los aceites de linaza y de soja epoxidados son los que mayores posibilidades ofrecen en la preparación de resinas epoxi derivadas de triglicéridos ya que el número de insaturaciones presentes en las estructuras es elevado y ello permite obtener elevados grados de epoxidación. Aunque se han descrito diversos procesos de epoxidación [265-268], el proceso más empleado a escala industrial emplea peroxiácidos generados *in situ* **Figura I.5.9**.



**Figura I.5.9.** Representación esquemática del proceso de epoxidación mediante el empleo de peroxiácidos.

## I. Introducción

---

Normalmente, las resinas epoxi se emplean en aplicaciones bastante técnicas debido a la calidad intrínseca de este grupo de resinas de colada. Por ello, se está empezando a trabajar en el desarrollo de resinas ecológicas mediante mezclado de resinas convencionales derivadas del petróleo (fundamentalmente derivadas del bisfenol A) con resinas epoxi derivadas de triglicéridos o, lo que es lo mismo, aceites vegetales epoxidados.

Entre las soluciones con cierto contenido ecológico, algunas investigaciones se centran en la obtención de resinas epoxi mediante mezclado en diferentes proporciones de epoxi derivada del petróleo y epoxis derivadas de aceites vegetales epoxidados. Algunos autores han trabajado con mezclas de resina epoxi derivada del bisfenol A (DGEBA) con epoxis derivadas de aceites de soja y de ricino epoxidados con el empleo de hexafluoroantimonato de N-benzilpirazinio (BPH) [269, 270]. Estos aceites epoxidados pueden ofrecer posibilidades interesantes como diluyentes reactivos pudiendo adaptar las características del producto entrecruzado. Destaca el empleo de aceite de maíz epoxidado, ECO como diluyente reactivo de compuestos derivados de la reacción entre resinas epoxi petroquímicas derivadas de DGEBA con ácido pimárico derivado de la colofonia<sup>[271]</sup>. Otras investigaciones han desarrollado resinas de elevado interés tecnológico con el empleo de resinas epoxi derivadas del bisfenol F (DGEBF - diglicidil éter del bisfenol F) con aceite de linaza y de soja epoxidados. El proceso de curado se lleva a cabo con anhídridos cíclicos como el anhídrido metil tetrahidroftálico (MTHPA) en presencia de un acelerador del tipo imidazol. La presencia de los aceites vegetales funcionalizados incide de forma positiva en la mejora de las propiedades a impacto de estas resinas debido a la estructura de los aceites <sup>[272]</sup>. Por otro lado, el tipo de agente de curado (amina, anhídrido, mercaptano, ácido carboxílico, etc.) afecta de forma decisiva las prestaciones finales de estas resinas curadas <sup>[273, 274]</sup>. Entre otros agentes de curado, se han empleado con éxito aminas como dietilén triamina (DETA) y la trietilén tetramina (TETA), algunas polialquilén aminas, anhídridos cíclicos, etc. dando lugar a materiales entrecruzados con propiedades que abarcan amplios rangos <sup>[275, 276]</sup>. Concretamente este tipo de compuestos con ESO y THPE-GE se han procesado de forma satisfactoria mediante un proceso de compresión en caliente previa eliminación de burbujas resultantes del mezclado mediante vacío.

## I. Introducción

---

Otros autores han trabajado en el estudio del proceso de curado de resinas epoxídicas derivadas de aceites vegetales mediante el empleo de agentes de curado de tipo anhídridos de diferentes ácidos dicarboxílicos en presencia de catalizadores de curado como aminas terciarias, imidazol, etc. [277-281] Los resultados previos con estas resinas de colada demuestran que se consiguen materiales con propiedades interesantes, pero con transiciones vítreas en el rango de 43-73 °C, algo inferiores a muchas de las resinas industriales con  $T_g$  superior a 100 °C. Con el empleo de anhídrido maleico y anhídrido isoftálico se consiguen estas resinas de tipo rígido. Con el empleo de otros anhídridos como los del ácido hexahidroftálico y del ácido succínico se obtienen materiales con comportamiento elastomérico con valores de  $T_g$  inferiores a la temperatura ambiente [282]. En esta misma línea de trabajo, también se han obtenido compuestos con matrices de aceite de soja epoxidado curado con anhídrido maleico y refuerzos de fibras naturales. Con ello, se obtienen compuestos completamente ecológicos que incluso se pueden procesar mediante técnicas típicas de materiales compuestos como RTM [283]. Las resinas empleadas han sido fundamentalmente aceite de soja epoxidado como componente principal y otras resinas derivadas del aceite de soja. Otros autores han trabajado con mezclas de resinas epoxi y fenólicas a las que se incorpora aceite de linaza para formar redes de interpenetración con buenas propiedades globales. No obstante, las propiedades finales están algo lejos de las que se obtienen con el empleo de resina epoxi sin mezclar [284].



## **II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN**

# **OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN**



## **II. Objetivos y planificación**

---

### **II.1. OBJETIVOS.**

El objetivo principal del presente trabajo de investigación es la revalorización de residuos fibrosos de *Posidonia oceanica* mediante el desarrollo de materiales compuestos ecológicos con matrices poliméricas. La incorporación de esta fibra como material de refuerzo tras el mezclado con diferentes matrices poliméricas, permitiría trabajar en la investigación de nuevos materiales con posibilidades potenciales de aplicación en diferentes sectores tecnológicos.

En este sentido, cabe destacar el marcado enfoque medioambiental del presente trabajo de investigación ya que su finalidad es doble, en tanto en cuanto persigue aportar una solución a la problemática actual de los residuos de *Posidonia oceanica* en forma de bolas y otras tipologías, los cuales deben retirarse para conseguir elevados niveles de limpieza que garanticen los sellos de calidad de nuestras playas. Al mismo tiempo, el proyecto plantea el aprovechamiento de estos residuos en la preparación de compuestos respetuosos con el medio ambiente con posibilidades de ser utilizados en diferentes aplicaciones técnicas.

Con el fin de alcanzar el objetivo principal anteriormente indicado, se han definido los siguientes objetivos parciales o metas:

- Revisión bibliográfica centrada en el campo de los materiales compuestos: propiedades, características, aplicaciones, etc.
- Desarrollo y optimización de las metodologías de pre-procesado de los residuos de *Posidonia oceanica* que permitan su incorporación como elemento de refuerzo de composites en diferentes procesos.
- Optimización de las formulaciones y los procesos de fabricación de materiales compuestos con matrices de origen renovable y refuerzos derivados de residuo de *Posidonia oceanica* mediante procesos de termocompresión, extrusión e inyección.

## **II. Objetivos y planificación**

---

- Estudio de los mecanismos de interacción entre el material de fibra de *Posidonia oceanica* y las matrices que permita definir las bases de la modificación superficial para intensificar la interacción fibra-matriz.
- Validación de los nuevos materiales compuestos en aplicaciones industriales a través del estudio del conjunto de sus diferentes propiedades.

### II.2. PLANIFICACIÓN.

Para alcanzar los objetivos planteados en el presente trabajo se han establecido una serie de fases a desarrollar durante la investigación:

#### FASE 1

##### **Revisión bibliográfica centrada en el campo de los materiales compuestos de origen renovable.**

Durante la fase inicial del presente trabajo de investigación se procederá con un exhaustivo estudio del Estado del Arte de la bibliografía más reciente en el campo de investigación del proyecto con el fin de centrar las tareas a realizar. En este sentido, se trabajará en la generación de una base de información en relación a los siguientes aspectos:

- Problemática de los residuos de *Posidonia oceanica* (PO), y tareas de gestión de este tipo de residuos.
- *Posidonia*: caracterización, manipulación, aplicaciones y viabilidad de procesado en forma de fibras que permita su revalorización.
- Matrices termoplásticas y termoestables de origen renovable con posibilidades de ser compatibles con la fibra de *Posidonia oceanica*.
- Desarrollo de mezclas de PO con las diferentes matrices poliméricas seleccionadas y procesado mediante técnicas convencionales de inyección, extrusión y termocompresión.
- Mecanismos de modificación superficial y caracterización de substratos lignocelulósicos que permitan mejorar la interacción en sistemas multicomponente.
- Caracterización de los diferentes sistemas matriz termoplástica/PO que permita determinar sus diferentes posibilidades de aplicación.
- Aplicaciones y traslado de resultados a la industria.

## **II. Objetivos y planificación**

---

Para una adecuada ejecución de la presente fase, se considera trabajar con bases de datos de artículos científicos y de investigación, fundamentalmente a través de búsquedas en la *Web of Science*, ya que representan una herramienta de gran utilidad para la identificación de las líneas de trabajo más interesantes y novedosas en el sector en el que se enmarca la presente investigación. Adicionalmente, cabe destacar las búsquedas realizadas en bases de datos de patentes, que permiten determinar el estado de la transferencia de estas tecnologías a escala industrial.

En esta fase también se contempla la búsqueda y asistencia a diferentes eventos tales como congresos, seminarios, que contribuyan a la adquisición de conceptos de interés para el proyecto.

### **FASE 2**

#### **Selección y caracterización previa de los materiales.**

En paralelo a la revisión bibliográfica y estudio del Estado del Arte, se definen los criterios y/o características que se requieren en cada uno de los materiales para alcanzar los objetivos propuestos. En base a estas especificaciones, se procederá a la selección y aprovisionamiento de los materiales con mayor potencial para la correcta ejecución de los materiales compuestos, principalmente de matrices y de agentes de modificación de las matrices y del elemento de refuerzo. En relación a las matrices, se pretende trabajar con estructuras proteicas, biopolímeros, así como resinas termoestables derivadas de recursos naturales.

Una vez seleccionados y adquiridos los materiales, se procederá con la caracterización inicial para identificar las propiedades más relevantes de las diferentes materias. En relación a las matrices poliméricas a emplear en el desarrollo de los compuestos, se pretende trabajar con técnicas de análisis térmico, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y mediante termogravimetría (TGA). El análisis DSC permite obtener información sobre las diferentes transiciones típicas del

## **II. Objetivos y planificación**

---

material polimérico (transición vítrea, fusión, degradación, etc.), mientras que el análisis TGA, es especialmente adecuado para estudiar procesos de degradación.

### **FASE 3**

#### **Preparación y clasificación de residuos de fibra de *Posidonia oceanica*.**

En las playas de Levante es bastante habitual encontrar cantidades masivas de residuos de *Posidonia oceanica* en forma de bolas o pelotas resultado de los procesos de rodadura de estos residuos de bajo peso, arrancados de las colonias submarinas y arrastrados por las mareas. Es por ello que suelen presentar grandes cantidades de arena que debe ser eliminada del residuo fibroso antes de ser procesado.

Esta tarea comprende todas las etapas previas para conseguir separar el residuo de fibra de las impurezas, así como la preparación del material mediante su triturado y posterior separación por granulometría. Seguidamente se detallan las diferentes etapas que se desarrollarán con el fin de obtener un residuo fibroso apto para el desarrollo de materiales compuestos.

##### **Actividad 3.1. Separación del residuo fibroso de otras impurezas.**

Principalmente de arena. Para ello se procederá con un primer proceso de desbaste a baja velocidad, permitiendo romper la estructura de bola cohesionada acumulada en las playas.

##### **Actividad 3.2. Trituración y clasificación granulométrica del residuo fibroso de *Posidonia oceanica*.**

## **II. Objetivos y planificación**

---

En esta etapa, una vez separado el residuo fibroso de la arena de playa, se procederá a su triturado de forma más intensa con mayores velocidades de giro de las cuchillas en los molinos, con el fin de conseguir diferentes tamaños de fibra que serán válidos para diferentes procesos de fabricación.

Tras la trituración del residuo, éste se clasificará en diferentes granulometrías mediante el proceso de tamizado con mesas vibratorias que incluyen cedazos de diferente tamaño de malla. Finalmente, esta etapa incluye la limpieza de los diferentes residuos con agua destilada que permita eliminar posibles impurezas; seguidamente se procederá con la filtración del residuo y secado en estufa para eliminar el agua sobrante del material y dejarlo preparado para su uso en la fabricación de los nuevos materiales compuestos.

### **Actividad 3.3. Caracterización previa de la fibra procedente del residuo de *Posidonia oceanica*.**

Por un lado, se pretende caracterizar químicamente la estructura y composición de la fibra para poder establecer relaciones entre la estructura química y las propiedades que puede aportar a los nuevos materiales a desarrollar.

Paralelamente, también se caracterizan algunos parámetros térmicos (transiciones y degradación fundamentalmente) mediante el empleo de técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) definiendo los niveles máximos de temperatura que se pueden emplear durante el procesado sin provocar degradación en el residuo fibroso.



### **FASE 4**

#### **Modificación previa de las materias primas para la mejora de la interacción en los materiales compuestos.**

En base a la experiencia del grupo de investigación, así como del trabajo llevado a cabo de búsqueda bibliográfica, trabajar con materiales de tipo lignocelulósico requiere de una modificación previa de los componentes que intervienen en la formación de materiales multicomponente. En este sentido, es de especial interés realizar una modificación de los componentes que permita una mejora de la interacción entre ellos, aspecto que contribuirá de forma positiva en una mejora de las propiedades de los materiales compuestos finales. Para ello, se contempla investigar en las modificaciones que se deben llevar a cabo sobre los componentes de los materiales compuestos para su optimización, centrado principalmente en la modificación del residuo fibroso mediante el uso de agentes de acoplamiento.

##### **Actividad 4.1. Modificación superficial de residuos fibrosos de *Posidonia oceanica*.**

La modificación superficial de residuos de tipo lignocelulósico es de gran utilidad para la mejora de las interacciones en sistemas multicomponente como son los compuestos con diversos tipos de matrices. La funcionalidad de tipo hidroxilo presente en el residuo lignocelulósico aporta una amplia versatilidad para la modificación superficial.

En este sentido, las modificaciones superficiales se establecen mediante la combinación de procesos de tratamientos alcalinos y diferentes agentes de acoplamiento basados en silanos, definiéndose las metodologías de trabajo óptimas para llevar a cabo este tipo de tratamiento. Los silanos serán seleccionados en función de la naturaleza de las matrices a emplear en cada uno de los sistemas multicomponente definidos en el trabajo.

## **II. Objetivos y planificación**

---

En esta actividad la variable a considerar es el tipo de silano y el porcentaje incorporado. Los tratamientos se llevarán a cabo en disolución acuosa optimizando los tiempos de inmersión y secado de los residuos fibrosos. Después de la modificación de los residuos fibrosos, se llevará a cabo una caracterización para conocer los cambios incorporados. Esta caracterización se llevará a cabo mediante técnicas de microscopía SEM para determinar los cambios en la superficie de las fibras como consecuencia de la deposición de los agentes de acoplamiento. Se evaluarán los cambios en las propiedades térmicas de los materiales compuestos mediante técnicas DSC y TGA.

### **FASE 5**

#### **Fabricación y caracterización de materiales compuestos con refuerzo de *Posidonia oceanica* mediante procesos de termocompresión.**

Una de las posibles soluciones que se pretende abordar en el presente trabajo de investigación es la revalorización del residuo de *Posidonia oceanica* mediante la fabricación de materiales compuestos a través del proceso de termocompresión, de forma que sea posible utilizar este residuo fibroso para su compactación mediante presión y temperatura en forma de paneles de material compuesto con potencial aplicación en sectores tecnológicos con un equilibrio de propiedades mecánicas, térmicas y acústicas.

##### **Actividad 5.1. Procesado de compuestos con matriz termoplástica/termoestable y residuo de *Posidonia oceanica* mediante termocompresión.**

Una vez se ha llevado a cabo el proceso de modificación superficial del residuo fibroso, se procede a desarrollar una serie de prototipos de materiales compuestos que permitan cuantificar los fenómenos de interacción entre los componentes del nuevo

## II. Objetivos y planificación

---

material, así como la viabilidad de fabricación del material compuesto mediante la técnica de termocompresión.

Mediante el uso de esta técnica se ha planteado el desarrollo de 3 sistemas de material compuesto:

- Fibra de PO con matriz termoplástica de **proteína de gluten (gluten/PO)**.
- Fibra de PO con resina termoestable de **poliuretano de origen bio (BioPUR/PO)**.
- Fibra de PO con resina termoestable **bio epoxi (BioEpoxi/PO)**.

Básicamente los 3 sistemas se van a desarrollar siguiendo las mismas etapas:

- **Mezcla** de las fibras de PO con la matriz ya sea de naturaleza termoplástica o termoestable según las cantidades determinadas en base a las proporciones establecidas.
- **Introducción** de la mezcla en un **molde** y su posterior cerrado.
- Introducción del **molde en la prensa de platos calientes** en las condiciones de temperatura, presión y tiempo determinadas.
- **Extracción del molde** de la prensa, apertura del molde y extracción de la pieza de material compuesto.

Destacar que este proceso de varias etapas se va a realizar para cada uno de los compuestos definidos, para cada uno de los sistemas, y teniendo en cuenta también el uso de fibra de PO tratada y sin tratar que permita determinar su viabilidad y mejora de las propiedades finales del(os) material(les) desarrollado(s).

## **II. Objetivos y planificación**

---

### **Actividad 5.2. Caracterización de compuestos con matriz termoplástica/termoestable y residuo de *Posidonia oceanica* procesados por termocompresión.**

Las muestras fabricadas serán debidamente caracterizadas con el fin de determinar sus propiedades termomecánicas, mecánicas, morfológicas, absorción de agua, aislamiento térmico y acústico. Es por ello, que para cada uno de los sistemas de materiales fabricados por termocompresión se realizarán ensayos entre los indicados seguidamente:

- **Caracterización mecánica:** ensayo de tracción, flexión, compresión, impacto Charpy y dureza Shore.
- **Análisis térmico:** ensayo de temperatura de reblandecimiento Vicat (VST) y de flexión térmica (HDT).
- **Caracterización estabilidad termomecánica (TMA).**
- **Caracterización mecánico-dinámica (DMTA)** con sistema a torsión.
- **Caracterización microscópica** mediante microscopía óptica y técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), que permitan estudiar la zona de fractura del material.
- Evaluación de los **niveles de absorción de humedad** del material que se alcanzan en diferentes períodos de tiempo en condiciones más o menos agresivas en diferentes muestras de los materiales previamente termocomprimidos y caracterizados.
- Determinación de la **capacidad de aislamiento acústico** mediante tubo de Kundt.
- Determinación de la **capacidad de aislamiento térmico.**

### FASE 6

#### **Fabricación y caracterización de materiales compuestos con refuerzo de *Posidonia oceanica* mediante procesos de inyección.**

Si bien la anterior tarea se ha centrado en el desarrollo de los materiales compuestos a partir de fibra de *Posidonia oceanica* mediante el proceso de termocompresión y permitirá abordar formulaciones con altos contenidos de residuos de PO, esta tarea incluye el desarrollo de los materiales compuestos mediante el proceso de inyección con matrices de polietileno de origen renovable dando lugar a una familia de compuestos del tipo BioPE/PO. Seguidamente se incluye una descripción de las etapas a llevar a cabo para el procesado de estos materiales.

##### **Actividad 6.1. Procesado de compuestos con matriz termoplástica y residuo de *Posidonia oceanica* mediante inyección.**

Previamente a la inyección de los materiales se debe realizar un proceso de “*compounding*” que facilite la posterior inyección del material, asegurando un buen mezclado de la matriz y la fibra de *Posidonia oceanica* que actúa de refuerzo. Este proceso de preparación de “*compounding*” se llevará a cabo mediante una extrusora de doble husillo. Las variables a considerar en la preparación de los compuestos para su posterior inyección están ligadas a la granulometría del residuo y contenido en las mezclas. Una vez optimizadas las condiciones de procesado, se procederá con la preparación de las cantidades necesarias de cada una de las combinaciones definidas para su posterior inyección. El material obtenido de la extrusora se triturará obteniendo una mezcla de material que queda pelletizado para su posterior inyección.

En el proceso de inyección se realizarán unas pruebas preliminares para definir las condiciones de los ciclos de inyección (temperaturas, presiones, tiempos de enfriamiento, etc.). Una vez optimizados estos parámetros se procederá a la inyección

## II. Objetivos y planificación

---

de los materiales utilizando moldes con las geometrías de diversas probetas normalizadas para su posterior caracterización.

### **Actividad 6.2. Caracterización de compuestos con matriz termoplástica y residuo de *Posidonia oceanica* procesados por inyección.**

A través de la caracterización termo-mecánica de los compuestos obtenidos por inyección se determinará la validez de este tipo de residuos en la fabricación de compuestos con potencial aplicación en ingeniería. Se llevará a cabo una evaluación de diversos parámetros de comportamiento térmico y mecánico en función de la cantidad de residuo de fibra empleado. En relación a los ensayos y técnicas de caracterización a emplear en esta actividad, destacar los siguientes:

- **Caracterización mecánica:** ensayo de tracción, flexión, impacto Charpy y dureza Shore.
- **Análisis térmico:** ensayo de temperatura de reblandecimiento Vicat (VST) y de flexión térmica (HDT).
- Ensayo de **estabilidad termomecánica** (TMA).
- **Comportamiento mecánico-dinámico** (DMTA) con sistema a torsión.
- **Caracterización microscópica** mediante microscopía óptica y técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), que permita estudiar la zona de fractura del material.
- Evaluación de los **niveles de absorción de humedad** del material que se alcanzan en diferentes períodos de tiempo en condiciones más o menos agresivas en diferentes muestras de los materiales previamente inyectados y caracterizados.

### **FASE 7**

#### **Fabricación de materiales compuestos con refuerzo de *Posidonia oceanica* a escala industrial mediante procesos de termocompresión.**

Esta tarea incluye el trabajo de desarrollo de paneles de material compuesto a escala industrial, a partir de refuerzo de fibra de *Posidonia oceanica* y la matriz que mejores resultados de procesabilidad haya presentado en la investigación. Para ello, y en colaboración con una empresa de la zona que dispone de un proceso de fabricación de paneles por termocompresión de grandes dimensiones, se estudiará la transferencia de los resultados obtenidos a escala de laboratorio a escala industrial.

### **FASE 8**

#### **Análisis de resultados, síntesis y conclusiones finales.**

Esta tarea persigue llevar a cabo un análisis y síntesis de los resultados más relevantes obtenidos a lo largo de la ejecución de la investigación y que presentan posibilidades de transferencia a sectores industriales. Por ello, los resultados serán debidamente recogidos en tablas y gráficos que permitan estudiarlos y analizarlos fácilmente.

Finalmente, se establecerán una serie de conclusiones finales que analicen los pros y contras del interés de este proyecto de investigación y de la aplicación de los nuevos materiales compuestos en diferentes sectores tecnológicos.

En la **Figura II.2.1** se muestra un esquema gráfico de las etapas para el desarrollo de esta investigación, junto con las técnicas empleadas tanto para el desarrollo de los materiales como en el proceso de caracterización.

## II. Objetivos y planificación

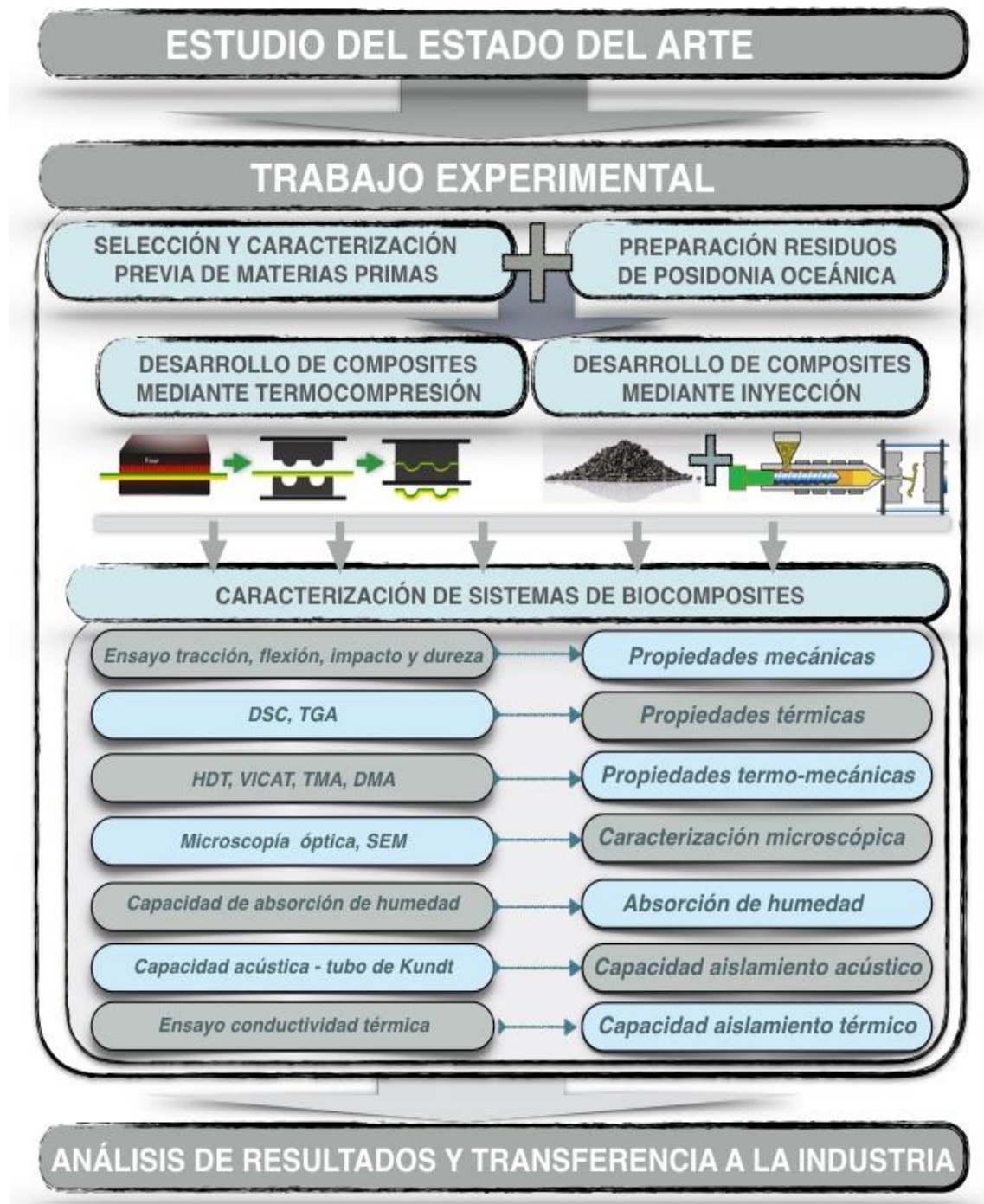


Figura II.2.1. Esquema de planificación de la investigación a nivel de procesado y caracterización de los materiales desarrollados.



**III. EXPERIMENTAL**  
**EXPERIMENTAL**



### III.1. MATERIALES.

En este apartado se incluye una breve descripción de los distintos materiales empleados para el desarrollo de los diferentes compuestos ecológicos en cada una de las familias de productos definidas.

#### III.1.1. Residuos de fibra de *Posidonia oceanica*.

La fibra corta de *Posidonia oceanica* empleada para fabricar las diferentes familias de biocomposites se ha obtenido a partir del triturado del residuo de *Posidonia oceanica*. Se trata de las “bolas o pelotas de mar” de *Posidonia*, **Figura III.1.1**, que han sido recogidas en diferentes playas de la Costa de Levante, España.



**Figura III.1.1.** Fotografía de bolas de *Posidonia oceanica* obtenidas de la costa del Levante.

Tras su recolección, se lavan con un 4% de disolución de NaOH durante 24 horas. Este proceso se ha llevado a cabo para eliminar impurezas como arena, aceites, contaminantes, etc. Después de este proceso inicial, las “bolas de PO” se han secado a temperatura ambiente y seguidamente han sido trituradas en un molino

### III. Experimental

---

ultracentrífugo ZM200 (Retsch GmbH, Hann, Germany), con una velocidad de trabajo de 6.000 rpm. Las fibras obtenidas fueron tamizadas hasta obtener diferentes tamaños de partícula necesarios según el tipo de fabricación de los nuevos materiales compuestos, obteniéndose fibra corta entre 250  $\mu\text{m}$  y 8 mm.

Para los biocomposites desarrollados mediante inyección (BioPE/PO), debido al tipo de proceso, se necesitan fibras de refuerzo más pequeñas para su adecuado procesamiento, mientras que para el caso de los biocomposites a desarrollar mediante termocompresión (gluten/PO, BioPUR/PO y BioEpoxi/PO) es más interesante una fibra de mayor tamaño para una adecuada adhesión con la matriz polimérica. La **Figura III.1.2** muestra una fotografía de las fibras de *Posidonia oceanica* obtenidas para el procesamiento de los materiales compuestos mediante termocompresión.



**Figura III.1.2.** Fotografía del aspecto macroscópico de la fibra corta de *Posidonia oceanica* después de proceso de lavado, trituración y secado.

Las fibras de PO obtenidas se han sometido a un proceso de caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar el aspecto superficial de la fibra, **Figura III.1.3**.

### III. Experimental

---

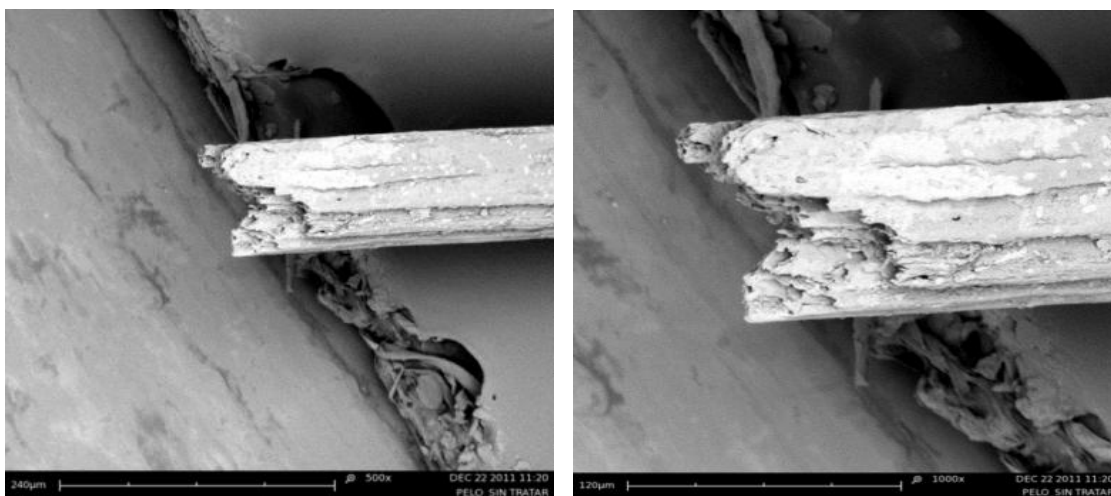


Figura III.1.3. Imágenes SEM de la fibra de *Posidonia oceanica* sin tratar a 500x (izquierda) y 1500x (derecha).

#### III.1.2. Proteína de gluten.

Esta matriz proteica se ha utilizado para el desarrollo de los biocomposites del primer grupo: gluten/PO. El gluten de trigo se ha utilizado tal y como ha sido adquirido, en este caso en forma de polvo, suministrado por Indespan (Indespan, Valencia, España). El contenido de humedad del polvo de gluten (determinado por secado a 100 °C durante 24 h) fue de 6,5 en peso %. La composición del gluten de trigo, en base seca, se caracteriza por un alto contenido de proteína (80% en peso), 15% en peso de almidón, 4% de lípidos y menos de 1% en peso de fibras y otras impurezas.

#### III.1.3. Biopolietileno de alta densidad.

En cuanto a la matriz seleccionada para los materiales compuestos a desarrollar en la segunda matriz de biocomposites a desarrollar, se trata de un polietileno de alta densidad (HDPE) obtenido a partir de caña de azúcar (BioPE) y cuyo grado comercial es Green HDPE SHA 7260. El material fue suministrado por Braskem (Sao Paulo, Brasil) a través de su distribuidor en Europa FKUR, el cual está especialmente diseñado

### III. Experimental

---

para su uso en el sector del moldeo por inyección. La ficha técnica del material especifica un índice de fluidez (MFI) de 20 g/10 min., una densidad de 0,956 g/cm<sup>3</sup> y un contenido mínimo de material de origen bio del 94,5%. Debido a su buena fluidez, ofrece fácil procesabilidad y alta productividad, combinadas con alta rigidez y dureza. La **Tabla III.1.1** incluye las propiedades de control y propiedades típicas del BioPE.

**Tabla III.1.1.** Propiedades de control y típicas del biopolietileno Green HDPE SHA 7260.

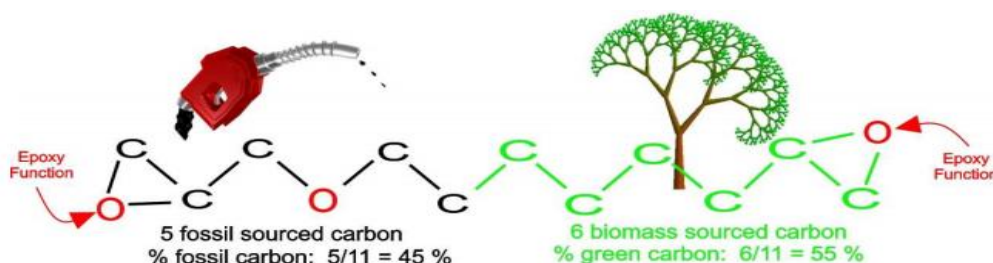
	Método ASTM	Unidad	Valor
Índice de fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	20
Densidad	D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,955
Resistencia a la tracción en el punto de fluencia	D 638	MPa	--
Elongación en el punto de fluencia	D 638	%	7,2
Módulo de flexión, secante al 1%	D 790	MPa	1150
Dureza Shore D	D 2240	--	60
Resistencia al impacto Izod	D 256	J/m	20
Resistencia a la fisuración por tensión ambiental.	D 1693 B	h/F50	--
Temperatura de ablandamiento Vicat a 10N	D 1525	°C	121
Temperatura de deflexión térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	67

#### III.1.4. Resina de poliuretano.

En la tercera familia de materiales que se ha definido para el desarrollo de composites se ha utilizado una resina de poliuretano de origen bio (BioPUR), concretamente procedente del anacardo (fundamentalmente la base es de metil diisocianato, MDI y los polioles derivan de alcoholes de residuos de la industria del anacardo). Este material se ha conseguido a través de un desarrollo empresarial, la cual estaba trabajando en la formulación y posterior introducción del producto al mercado, por lo que no ha facilitado información técnica del producto; únicamente la temperatura sobre la que se debía trabajar para conseguir el curado de la misma, en este caso, en el rango comprendido entre 110-130 °C.

#### III.1.5. Resina epoxy bio.

Para la obtención de los biocomposites incluidos en el cuarto capítulo del presente trabajo de investigación se ha empleado resina epoxy con grado comercial Greenpoxy 55 suministrada por la compañía RESINECO GREEN COMPOSITES. La resina Greenpoxy 55 (BioEpoxi) tiene un 55% de su estructura molecular de origen vegetal, basándose este porcentaje según el origen de los carbonos que la molécula contiene, tal y como se puede observar en la **Figura III.1.4**. De los 11 carbonos, 6 son procedentes de biomasa.



**Figura III.1.4.** Ilustración de molécula con un 55% procedente de biomasa, según ficha técnica de resina GreenPoxy 55.

### III. Experimental

---

Como endurecedor de la resina se ha utilizado la referencia “GP 505” suministrado por la misma compañía. Se trata de un endurecedor a aplicar con una proporción de mezcla de 100:40 en peso o 2/1 en volumen. La **Tabla III.1.2** incluye las propiedades de la resina Greenpoxy 55; la **Tabla III.1.3** incluye las propiedades del endurecedor y, finalmente, la **Tabla III.1.4** las propiedades y condiciones óptimas de la mezcla resina-endurecedor.

**Tabla III.1.2.** Propiedades de la resina Greenpoxy 55 según ficha técnica de proveedor.

Propiedad	Valor	
Aspecto/color	Líquido amarillo	
Viscosidad (mPa s) 15°C	6000 ± 1000	
Rheometer CP 50mm 20°C	3000 ± 500	
Shear rate 10 s <sup>-1</sup>	25°C	1700 ± 300
	30°C	950 ± 150
	40°C	400 ± 70
% Green Carbon	55 ± 2	
Densidad EN ISO 2811-1 20°C	1152 ± 0,01	

**Tabla III.1.3.** Propiedades del endurecedor GP 505 según ficha técnica de proveedor.

Propiedad	Valor	
Aspecto/color	Líquido amarillo	
Típica reactividad	Alta	
Viscosidad (mPa s) 15°C	2600 ± 520	
Rheometer CP 50mm 20°C	1700 ± 340	
Shear rate 10 s <sup>-1</sup>	25°C	1100 ± 220
	30°C	750 ± 150
	40°C	380 ± 80
% Green Carbon	58 ± 3	
Densidad EN ISO 2811-1 20°C	0.99 ± 0,01	



### III. Experimental

---

**Tabla III.1.4.** Propiedades de la mezcla resina Greenpoxy 55 y endurecedor GP 505 para curado en condiciones óptimas.

Propiedad		Valor
Ratio peso		100/40 g
Ratio volumen		100/50 mL
Viscosidad (mPa · s)		
Rheometer CP 50mm	20°C	2700 ± 500
Shear rate 10 s <sup>-1</sup>	30°C	1300 ± 250

---

#### III.1.6. Hidróxido de sodio.

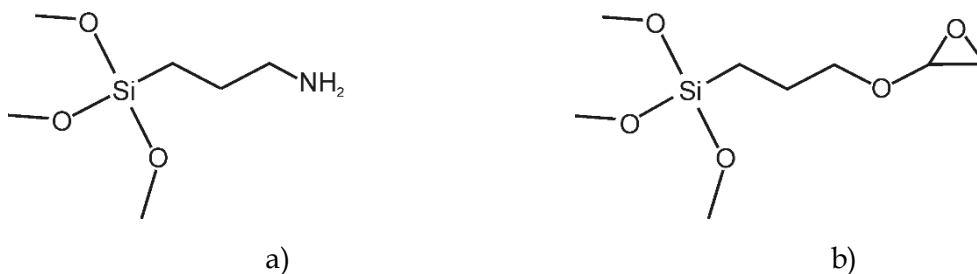
El hidróxido sódico (NaOH) se ha empleado para el tratamiento alcalino (o mercerización) de las fibras de PO. En este caso la sosa cáustica fue suministrada en forma de escamas, con una pureza del 99% por la compañía Cofarcas, S.A.

La aplicación del tratamiento alcalino, también conocido como proceso de mercerización, permite por una parte la limpieza de la fibra y, por otra parte, la modificación estructural de la superficie de las fibras para mejorar la adhesión-interacción con la resina. Dicho tratamiento consiste en un tratamiento de activación de la superficie de la fibra, y lo que se pretende conseguir es sacar a la superficie los grupos hidroxilo (OH) que forman parte de la estructura química de la fibra de PO.

El tratamiento alcalino permite conseguir que los grupos hidroxilo afloren a la superficie gracias a la reacción química producida con el hidróxido sódico (NaOH). De esta forma la fibra se prepara para incorporar un agente de acoplamiento o para conseguir una mejor unión de la fibra con la matriz, es decir mejorar la entrecara matriz-refuerzo.

#### III.1.7. Agentes de acoplamiento.

Para realizar los tratamientos superficiales de las fibras de *Posidonia oceanica* es posible utilizar diferentes tipos de agentes de acoplamiento, destacando principalmente las familias de los silanos y los titanatos. En el presente trabajo de investigación se han seleccionado dos agentes de acoplamiento de la familia de los silanos, concretamente el 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) y 3-glycidiloxipropiltrimetoxisilane (GLYMO) **Figura III.1.5.**



**Figura III.1.5.** Representación esquemática de la estructura química de los agentes de acoplamiento empleados, a) 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) y b) 3-glycidiloxipropiltrimetoxisilane (GLYMO).

## **III.2. PROCEDIMIENTOS.**

En el presente apartado se incluye una detallada descripción tanto de los equipos empleados en la obtención de los diferentes biocomposites como del procedimiento que se ha seguido para cada uno de los materiales, incluyendo tanto los parámetros de procesamiento de los materiales compuestos como las condiciones de procesamiento de los equipos.

Se ha dividido en cuatro partes, que corresponden a las cuatro familias de biocomposites desarrollados con las diferentes matrices "bio". También se describen los equipos utilizados para la preparación de las probetas adecuadas a las técnicas de caracterización.

### **III.2.1. Materiales compuestos con residuo de fibra de *Posidonia oceanica* y matrices de proteína de gluten (gluten/PO).**

En el presente apartado se describe el procedimiento seguido para el desarrollo de los biocomposites a partir del residuo de fibra de PO y el polvo de gluten (gluten/PO), incluyendo los parámetros de procesamiento y el equipamiento empleado.

#### **III.2.1.1. Preparación de los residuos de *Posidonia oceanica*.**

### **III. Experimental**

---

#### **Etapa 1. Obtención de las fibras de PO.**

Inicialmente, se realiza el triturado de las “bolas de mar” con el objetivo de obtener fibra corta de diferente longitud, entre 250  $\mu\text{m}$  y 8 mm de longitud, empleando para ello un molino para plásticos.

Tras el proceso de trituración de las bolas de PO se ha realizado un cribado del material mediante tamizado que ha permitido separar el residuo en fibras de diferentes tamaños. Para los biocomposites a desarrollar en esta parte del trabajo de investigación, la fibra corta seleccionada varía entre 2 y 8 mm, siendo este un tamaño de fibra discontinua adecuado para actuar como elemento de refuerzo.

#### **Etapa 2. Lavado y secado de las fibras de PO.**

Las fibras cortas de PO, una vez trituradas, se han lavado con agua para eliminar la suciedad contenida en la misma, así como restos de arena o de vegetación. Para ello, las fibras se han sumergido en un recipiente de plástico lleno de agua destilada y se han agitado continuamente con una varilla para favorecer la eliminación de la suciedad. Seguidamente, se ha retirado el agua sucia dejando la fibra en el recipiente. Este proceso se ha repetido varias veces, con la finalidad de conseguir una mejor limpieza de la fibra de PO. Tras el lavado, las fibras han sido escurridas y depositadas en una bandeja de aluminio para secarlas en estufa a una temperatura de 60 °C durante 24 horas, con el fin de eliminar la humedad que puedan contener, obteniendo fibra de PO completamente seca. La estufa empleada en el proceso de secado ha sido una estufa CARBOLITE modelo PN.

#### **Etapa 3. Tratamiento de las fibras de PO con hidróxido sódico (NaOH).**

El tratamiento de las fibras de PO con hidróxido sódico (NaOH), conocido como proceso de mercerizado, se ha llevado a cabo en varias etapas.

### **III. Experimental**

---

Las fibras lavadas con agua y escurridas, se han sumergido en un recipiente de plástico que contiene una disolución de sosa cáustica al 10% respecto a la cantidad de agua introducida. Para la cantidad de fibra a tratar, se han empleado 3 litros de agua en la que se ha disuelto 300 g de sosa cáustica. Una vez introducida la fibra en la disolución se ha agitado ligeramente con ayuda de una varilla y se ha dejado sumergida durante 24 horas.

Tras el paso del tiempo indicado, se han extraído las fibras de la disolución, se han enjuagado con agua y se han escurrido para depositar en bandejas que posteriormente se han secado en estufa CARBOLITE a una temperatura de 60 °C durante 24 horas, con el fin de eliminar la humedad y obtener fibra de PO, tratada con sosa cáustica, completamente seca.

Tal y como se ha comentado anteriormente, este tratamiento permite limpiar y modificar estructuralmente la superficie de las fibras con el objetivo de mejorar la interacción con la resina. El hidróxido sódico consigue activar la superficie de la fibra de forma que emergen a la superficie los grupos hidroxilo (OH) que forman parte de la estructura química de la fibra de PO.

#### **III.2.1.2. Obtención de planchas del material compuesto por termocompresión.**

En este apartado se describe el procedimiento seguido para la obtención de las distintas planchas de material compuesto formulado con gluten 10-40% en peso, así como la maquinaria empleada y los parámetros de proceso asociados a la técnica de termocompresión. Cabe destacar, que para la definición de estas proporciones, inicialmente se ha llevado un gran trabajo experimental de pruebas previas para conocer la procesabilidad de material, así como las proporciones más adecuadas.

Seguidamente se incluye una detallada descripción de las etapas del proceso.

### III. Experimental

---

#### **Etapa 1. Pesaje de materiales.**

Pesaje de los materiales de partida, fibra de PO y gluten, en las cantidades adecuadas según las proporciones establecidas para la obtención de las diferentes placas del material compuesto, según la **Tabla III.2.1**. Para ello se ha utilizado una balanza electrónica de precisión SCALFET modelo SBA32.

**Tabla III.2.1.** Cantidad utilizada de materia prima para cada uno de los prototipos de compuestos de gluten/PO.

Muestras	% PO	% gluten	gr PO	gr gluten	gr TOTAL
PG10	90	10	12,6	1,4	14
PG20	80	20	11,2	2,8	14
PG30	70	30	12,6	5,4	18
PG40	60	40	10,8	7,2	18

#### **Etapa 2. Premezclado.**

Mezclado de ambos materiales en bolsas herméticas para que éstos queden dosificados de forma homogénea.

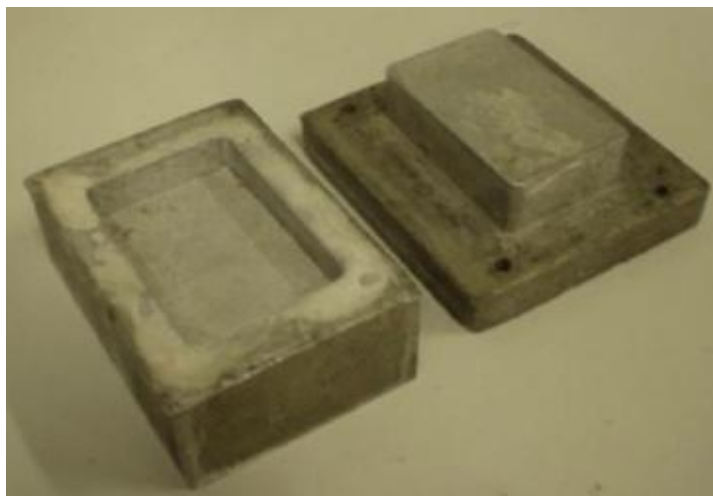
#### **Etapa 3. Moldeado por termocompresión.**

Se inicia el proceso con el llenado del molde con la mezcla del material y después se cierra. Para la fabricación de los diferentes biocomposites se ha utilizado un molde de aluminio, **Figura III.2.1**, con unas dimensiones interiores de cavidad de 4.5 x 7cm<sup>2</sup>.

Seguidamente, se procede a la colocación del molde en los platos calientes del equipo de termocompresión. Se trata de una prensa ROBIMA S.A. (Valencia, España) con unos platos calientes DUPRA S.L. (Castalla, Alicante) con un tonelaje máximo de 10 Tm y un rango de temperaturas de procesado desde temperatura ambiente hasta 300 °C.

### III. Experimental

---



**Figura III.2.1.** Fotografía de los diversos componentes del molde de aluminio empleado en la fabricación de compuestos gluten/PO.

Tras varios ensayos preliminares variando las condiciones de temperatura y presión, se han establecido unas condiciones de trabajo óptimas: temperatura de 120 °C y 22 MPa de presión durante un intervalo de tiempo de 10 minutos aproximadamente, que aseguren la completa fusión del gluten. Transcurrido dicho tiempo se deja de aplicar calor, pero se sigue aplicando la misma presión durante 15 minutos para conseguir que el gluten se distribuya homogéneamente por todo el material y obtener así un material compacto, al mismo tiempo que se enfría la superficie del molde para poder extraerlo de los platos calientes.

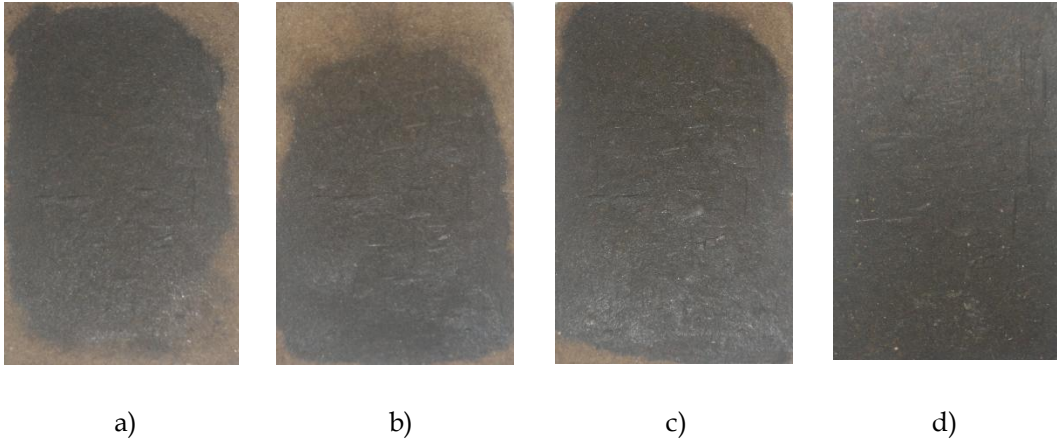
#### **Etapa 4. Enfriamiento y desmoldeo de compuestos.**

Extracción de la pieza del interior del molde después del ciclo de procesado. Transcurrido el tiempo indicado anteriormente, se retira el molde de la prensa de platos calientes y se extrae la plancha del material compuesto. Las planchas tienen unas dimensiones aproximadas de 45 x 70 x 3-4 mm<sup>3</sup> (ancho x largo x espesor).

En la **Figura III.2.2** se puede ver el aspecto adquirido por las placas de biocomposite para los diferentes prototipos de gluten/PO.

### III. Experimental

---



**Figura III.2.2.** Prototipos de biocomposites gluten/PO obtenidos mediante termocompresión: a) 10% gluten-90% PO, b) 20% gluten-80% PO, c) 30% gluten-70% PO y d) 40% gluten-60% PO.

Las diferentes etapas del proceso se han ido realizando repetidamente para obtener un mínimo de cinco placas de material en buenas condiciones para cada uno de los protitpos definidos, con el objetivo de disponer del material suficiente para obtener las probetas de material necesarias para su caracterización.



#### **III.2.2. Materiales compuestos con residuo de fibra de *Posidonia oceanica* y matrices de biopolietileno procesados por inyección (BioPE/PO).**

En el presente apartado se describe el procedimiento seguido para el desarrollo de los biocomposites a partir del residuo de fibra de PO y biopolietileno procedente de caña de azúcar (BioPE/PO), incluyendo la información correspondiente de los parámetros de procesado y la maquinaria empleada.

##### **III.2.2.1. Preparación de los residuos de fibra de *Posidonia oceanica*.**

El proceso de preparación de la fibra de PO a utilizar como elemento de refuerzo en la fabricación de los biocomposites de este grupo, ha seguido el mismo procedimiento indicado en el **Apartado III.2.1.1** en cuanto a trituración, tamizado y limpieza.

Dado que el proceso de fabricación de esta nueva familia de composites es distinto al grupo definido en el apartado anterior, en este caso interesa una fibra con el menor tamaño posible. En este sentido, junto con las etapas iniciales, se ha llevado a cabo una etapa adicional de molienda de las fibras mediante un molino ultracentrífugo RETSCH GmbH mod ZM 200, con una velocidad de rotación de 10.000 rpm, equipado con tamices en el rango de las micras. Con ello, se obtiene el residuo de PO en formato de polvo. Destacar que el proceso de molienda con el molino centrífugo se ha repetido tres veces con el objetivo de conseguir la mayor finura posible de la fibra, ya que es un aspecto decisivo para que el material se pueda someter a un proceso de inyección de forma apropiada.

#### III.2.2.2. Extrusión compounding *Posidonia oceanica* y biopolietileno.

En este proceso de fabricación de los biocomposites con PO como elemento de refuerzo y biopolietileno como matriz (BioPE/PO), en primer lugar, se ha trabajado en obtener el compounding de las diferentes formulaciones definidas mediante el uso del equipo de extrusión co-rotatorio de doble husillo.

Para ello se han pesado las cantidades apropiadas de ambos materiales teniendo en cuenta que las formulaciones a desarrollar han sido 5, 10, 20, 30 y 40% en peso de PO en matriz de BioPE. Ambos materiales se han mezclado mecánicamente en una bolsa hermética con el objetivo de conseguir una mezcla lo más homogénea posible.

Seguidamente, las diferentes formulaciones se han extruido en una extrusora co-rotatoria de doble husillo ( $D = 16$  mm, ratio  $L/D = 30$ ) a una velocidad constante de 40 rpm. El perfil de temperatura utilizado para el procesamiento de cada una de las formulaciones ha sido de 160 °C (tolva de alimentación), 160 °C, 160 °C, 165 °C y 170 °C (boquilla de extrusión). Después del enfriamiento del material extruido, los diferentes compuestos se peletizaron obteniendo el “*compounding*”.

El “*compounding*” constituye el material de partida para su procesamiento mediante moldeo por inyección. Para ello se ha hecho uso de un equipo de inyección Meteor 270/75 (Mateu y Solé, Barcelona, España). Los compuestos BioPE/PO se fabricaron a una temperatura de inyección de 190 °C para evitar la degradación del componente lignocelulósico. Para ello se utilizó un molde de acero con geometrías de muestra según normativa, para obtener probetas estandarizadas según el ensayo de caracterización que se quiera llevar a cabo. En este caso se han obtenido probetas para los ensayos de tracción y flexión.

#### **III.2.3. Materiales compuestos con residuos de fibra de *Posidonia oceanica* y aglomerantes de poliuretano de origen renovable (BioPUR/PO).**

En este apartado se incluye información relativa a la fabricación de compuestos de fibra de PO y resina de poliuretano por termocompresión (BioPUR/PO).

Para ello se ha hecho uso de la fibra de PO que primeramente se ha triturado y lavado, tal y como se ha indicado en el **Apartado III.2.1.1**. Además, se ha hecho uso de una resina de poliuretano procedente del anarcado (BioPUR) apta para el proceso de termocompresión.

El equipo de termocompresión empleado para el desarrollo de los nuevos biocomposites es el mismo que se ha empleado en el **Apartado III.2.1.2**. Para la realización de las diferentes planchas de biocomposite, inicialmente se han realizado una serie de pruebas preliminares para determinar el comportamiento de ambos materiales durante su procesado. En base a estos resultados, se ha definido la matriz de prototipos a realizar incluida en la **Tabla III.2.2**, variando los porcentajes de los diferentes materiales.

**Tabla III.2.2.** Tabla de datos de las cantidades en gramos empleadas de cada material en la matriz de composites definitiva, para la fabricación de compuestos BioPUR/PO.

Referencia	<i>Posidonia</i> (g)	PUR (g)	Agua (g)
15%BioPUR-85%PO	70	12,4	3,7
20%BioPUR-80%PO	70	17,5	5,3
25%BioPUR-75%PO	70	23,3	7,0
30%BioPUR-70%PO	70	30,0	9,0
40%BioPUR-60%PO	70	46,7	14,0
50%BioPUR-50%PO	70	70	21,0

### III. Experimental

---

La **Tabla III.2.2** muestra las cantidades en gramos de cada uno de los materiales empleados. En este sentido, destacar que se ha utilizado la misma cantidad de PO en todos los compuestos BioPUR/PO, 70 g, y se ha dosificado la cantidad de PUR para conseguir los porcentajes deseados. Además, para mejorar la homogeneidad y el curado de las planchas de composite se ha utilizado un 30% del peso del PUR de agua. Destacar que se ha decidido mantener la cantidad de PO constante dado que es un material que aporta mucho volumen al composite final. Si esta cantidad se fuese variando de un prototipo a otro, posteriormente no serían comparables valores a determinar como espesor de la pieza o densidad.

El mezclado previo de los diferentes componentes se ha realizado en una amasadora marca Bomann de 1.000 W. La mezcla obtenida de los diferentes materiales, aunque no muy homogénea a simple vista, se ha introducido en el molde de termocompresión con una cavidad de 9,4 cm de espesor. Seguidamente el molde se ha introducido en los platos calientes del equipo de termocompresión, **Figura III.2.3** de forma que las planchas se han curado a 120 °C durante 10 minutos.



**Figura III.2.3.** Molde empleado en la fabricación de los biocomposites BioPUR/PO con acabado de teflón para facilitar la extracción de los compuestos.

Seguidamente se muestran imágenes del aspecto que han adquirido las planchas de los compuestos BioPUR-PO tras su optimización. Estas planchas se han utilizado para obtener las diferentes probetas de caracterización. Para el caso del

### III. Experimental

---

prototipo BioPUR/PO definido con un porcentaje 10/90, decir que se ha descartado dado que la cantidad de resina de poliuretano no ha sido suficiente para conseguir la completa cohesión de la fibra de PO, obteniendo una plancha que se desmoronaba al manipularla, tal y como se puede observar en la **Figura III.2.4**.



**Figura III.2.4.** Aspecto de los prototipos de compuestos BioPUR/PO en proporciones 10/90 (derecha/descartado) y 15/85 (izquierda).



**Figura III.2.5.** Aspecto de los prototipos de compuestos BioPUR/PO en proporciones 20/80 (derecha) y 25/75 (izquierda).

### III. Experimental

---



**Figura III.2.6.** Aspecto de los prototipos de compuestos BioPUR/PO en proporciones 30/70 (derecha) y 40/60 (izquierda).



**Figura III.2.7.** Aspecto de los prototipos de compuestos BioPUR/PO en proporción 50/50.

Cabe destacar que para el desarrollo de los prototipos en esta matriz se han tenido muchos problemas de fabricación de las placas. En el caso de los prototipos 15%PUR-85%PO resultaba tener demasiada cantidad de PO respecto de PUR que ha hecho difícil obtener las probetas con cierta consistencia, dado que se iba desmoronando solo de tocarlas y manipularlas. Para el caso de las muestras de 50%PUR-50%PO se ha observado demasiada cantidad de PUR, que en la mayoría de los casos quedaba en acumulaciones y pegotes en la superficie del prototipo. El resto de prototipos desarrollados comprendidos entre un 60-80% de PO son los que mejores resultados de procesado han presentado y sobre los que se ha centrado el desarrollo de nuevas planchas de compuestos BioPUR/PO con el objetivo de obtener una amplia

### III. Experimental

---

caracterización de estos materiales. En la **Tabla III.2.3** se incluyen las cantidades de los diferentes materiales utilizados para el desarrollo de las nuevas planchas de compuestos BioPUR/PO. Esta matriz de prototipos está diseñada para obtener planchas de material que puedan ser caracterizados para determinar el comportamiento acústico y térmico del material.

**Tabla III.2.3.** Tabla de datos de las cantidades en gramos empleadas de cada material para la fabricación de compuestos BioPUR/PO.

Referencia	<i>Posidonia</i> (g)	PUR (g)	Agua (g)
20%PU-80%PSD	245	61,3	18,4
30%PU-70%PSD	245	105,0	31,5
40%PU-60%PSD	245	163,3	49,0

La fabricación de las planchas se ha centrado en utilizar la misma cantidad de PO, 245 g, y se ha dosificado la cantidad de PUR para conseguir los porcentajes deseados. Además, para homogeneizar y mejorar el curado de las planchas se utilizó un 30% del peso del PUR de agua, según la **Tabla III.2.3**.

Al igual que en la fabricación de los anteriores prototipos, los diferentes materiales se han mezclado en una amasadora de marca Bomann de 1.000 W. Tras el mezclado de los componentes, éstos se han introducido en el molde y, a continuación, el conjunto se coloca entre los platos calefactados del equipo de termocompresión, **Figura III.2.8**, los cuales han sido previamente calentados a 120 °C. El molde ha permanecido entre los platos calientes durante 15 minutos y con una presión mínima que ha permitido mantener el molde cerrado y transmitiendo calor del molde al material que se encuentra en el interior de la cavidad del mismo.

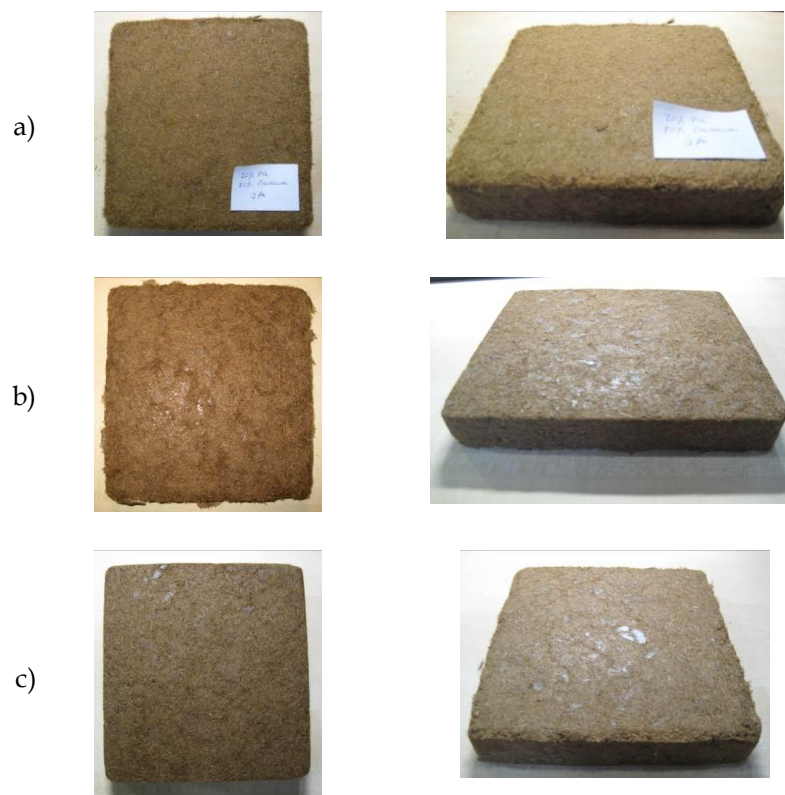
### III. Experimental

---



**Figura III.2.8.** Molde utilizado para hacer las planchas de *posidonia* para la caracterización térmica y acústica.

Destacar que en esta segunda matriz de prototipos se ha decidido cambiar el molde metálico a emplear porque sus dimensiones son más adecuadas para posteriormente obtener las diferentes probetas normalizadas que permitan realizar los ensayos de caracterización de aislamiento acústico y térmico. La **Figura III.2.9** muestra el aspecto que presentan los nuevos prototipos de compuestos BioPUR/PO.



**Figura III.2.9.** Aspecto de los prototipos de compuestos BioPUR/PO para caracterización térmica y acústica, a) 20% PUR-80% PO, b) 30% PUR-70% PO y c) 40% PUR-60% PO.



#### **III.2.4. Materiales compuestos con residuos de fibra de *Posidonia oceanica* y aglomerantes de resinas epoxy bio (BioEpoxi/PO).**

En este apartado se describe el proceso de obtención de cada una de las muestras de compuestos con fibra de *Posidonia oceanica* y resina green epoxy mediante el proceso de termocompresión (BioEpoxi/PO). El proceso seguido para la fabricación de cada una de las muestras se puede dividir básicamente en tres etapas:

- Preparación de la fibra de PO.
- Tratamiento de las fibras de PO.
- Obtención de biocomposites por termocompresión.

##### **III.2.4.1. Preparación y tratamiento de los residuos de *Posidonia oceanica*.**

Las etapas de preparación y tratamiento de las fibras de PO son iguales a las realizadas y descritas en el **Apartado III.2.1.1**. Adicionalmente al proceso de triturado, limpieza y tratamiento con hidróxido sódico de las fibras de *posidonia*, en este grupo de materiales se ha llevado a cabo el tratamiento de modificación superficial de las fibras con agentes de acoplamiento, concretamente con agentes de tipo silano, 3-aminopropiletrimetoxisilano (APTMS) y 3-glicidooxipropiltrimetoxisilano (GLYMO). Seguidamente se detalla el proceso de tratamiento realizado con estos agentes. Destacar que el tamaño de la fibra corta de PO utilizada en este grupo está comprendido entre 2-8 mm.

### III. Experimental

---

#### **Tratamiento fibras *Posidonia oceanica* con agentes de acoplamiento-silano.**

A partir de las fibras limpias y tratadas con hidróxido sódico, se ha procedido con el tratamiento con silanos, 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) y 3-glycidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO). Se incluyen ambos tratamientos en este mismo apartado dado que el proceso seguido es exactamente el mismo, cambiando únicamente la disolución en cada caso.

Este tratamiento consiste en colocar las fibras de PO en una disolución de agua/acetona, 50/50 (en volumen), a la cual se le ha añadido un porcentaje de silano con respecto al peso de la disolución del 1%. Las fibras inmersas en la disolución se han agitado con ayuda de un agitador magnético OVAN modelo MINIMIX durante 2 horas. Transcurrido dicho tiempo se han extraído las fibras de PO, se han escurrido y se han dejado secar al aire durante 24-48 horas.

Tras este proceso, las fibras se han utilizado para la fabricación de biocomposites BioEpoxi/PO. La **Figura III.2.10** muestra una fotografía SEM de la fibra de PO tratada con el agente de acoplamiento 3-aminopropiletrimetoxisilano (APTMS), mientras que la **Figura III.2.11** muestra la imagen SEM de la fibra de PO tratada con el agente de acoplamiento 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO). Si se compara con la fotografía SEM, **Figura III.1.3**, realizada sin tratamiento con silano, se observa que estas últimas presentan una mayor rugosidad superficial, debido a la formación de una capa externa fina de silano polimerizado.

### III. Experimental

---

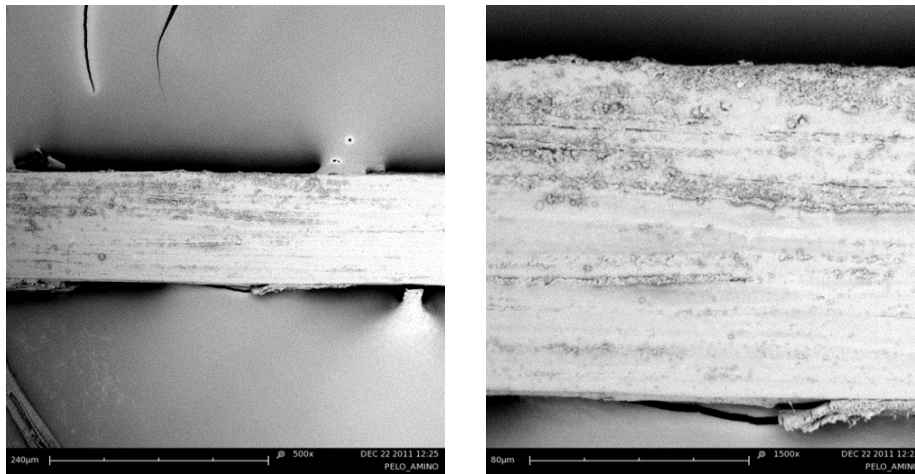


Figura III.2.10. Imágenes SEM de la fibra de *Posidonia oceanica* tratada con NaOH y 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) a 500x (izquierda) y 1500x (derecha).

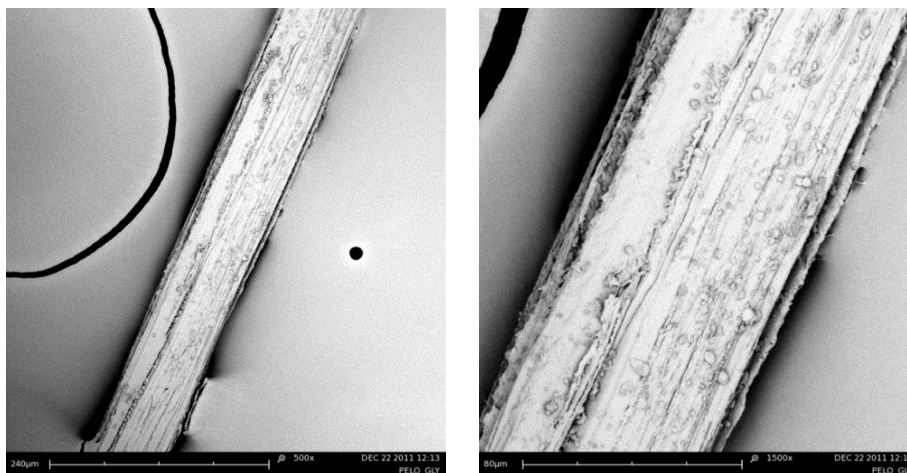


Figura III.2.11. Imágenes SEM de la fibra de *Posidonia oceanica* tratada con NaOH y 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO) a 500x (izquierda) y 1500x (derecha).

#### III.2.4.2. Obtención de planchas de biocomposite BioEpoxi/PO mediante termocompresión.

Seguidamente se describe el procedimiento seguido para la obtención de las muestras de material compuesto formuladas con resina Greenpoxy y fibra de PO, así como la maquinaria empleada y los parámetros de proceso asociados a la técnica de

### **III. Experimental**

---

termocompresión. Cabe destacar, que para la definición de estas proporciones inicialmente se ha llevado un trabajo experimental de pruebas previas para conocer la procesabilidad de material, así como las proporciones más adecuadas. También se ha tenido en cuenta la experiencia de trabajo con los materiales del capítulo anterior BioPUR/PO por la similitud en la naturaleza química de la matriz polimérica.

En base a ello, y teniendo en cuenta que se pretende usar la mayor cantidad de fibra de PO posible, se ha establecido para la fabricación de las muestras, el empleo de una cantidad de fibra de PO del 70% y una cantidad de resina del 30% con respecto al peso total. En cuanto a la cantidad de endurecedor a utilizar, según especificaciones técnicas, se estipula en una proporción de 100:40 con respecto a la cantidad de resina.

A continuación, se detallan las etapas del proceso seguido para la obtención de los nuevos materiales compuestos fibra de *posidonia*-resina green epoxy (BioEpoxi/PO), tras el proceso de limpieza y de los diferentes tratamientos superficiales realizados a la fibra de *posidonia*, tal y como se ha indicado anteriormente.

#### **Etapas 1. Pesaje de materiales.**

Pesaje de las materias primas, fibra de PO y resina BioEpoxi, necesarias para la fabricación de las placas de material compuesto. Para ello se ha utilizado una balanza electrónica de precisión SCALFET modelo SBA32. Las cantidades preparadas han sido de 7 g de fibra de PO, 3 g de resina bio epoxy y 1,2 g de endurecedor, teniendo en cuenta las proporciones indicadas anteriormente. Los diferentes materiales se han colocado en un vaso de precipitados.

#### **Etapas 2. Premezclado de materiales.**

Mezclado de los materiales con ayuda de una varilla metálica para conseguir que la resina impregne a la mayor cantidad de fibra de PO.

### **III. Experimental**

---

#### **Etapa 3. Llenado cavidad molde.**

Llenado del molde de aluminio con la mezcla de material, el cual presenta unas dimensiones interiores de cavidad de 4,5x7 cm<sup>2</sup>, **Figura III.2.4**. Posteriormente el molde se cierra albergando la mezcla en su interior.

#### **Etapa 4. Termocompresión.**

Colocación del molde entre los platos calefactados de la prensa, los cuales se encuentran a una cierta temperatura para permitir acelerar el curado de la resina.

Tras varios ensayos preliminares variando las condiciones de temperatura y presión, se han establecido unas condiciones de trabajo óptimas: temperatura de 85 °C y 10 T de presión durante un intervalo de tiempo de 20 minutos, para conseguir que la resina cure completamente. Transcurrido dicho tiempo se deja de aplicar calor, pero se sigue aplicando la misma presión durante 60 minutos para conseguir que la resina se distribuya homogéneamente por toda la fibra de PO y obtener así un material compacto. Al mismo tiempo permite que se enfríe la superficie del molde para poder extraerlo de los platos calientes.

#### **Etapa 5. Enfriamiento y desmoldeo.**

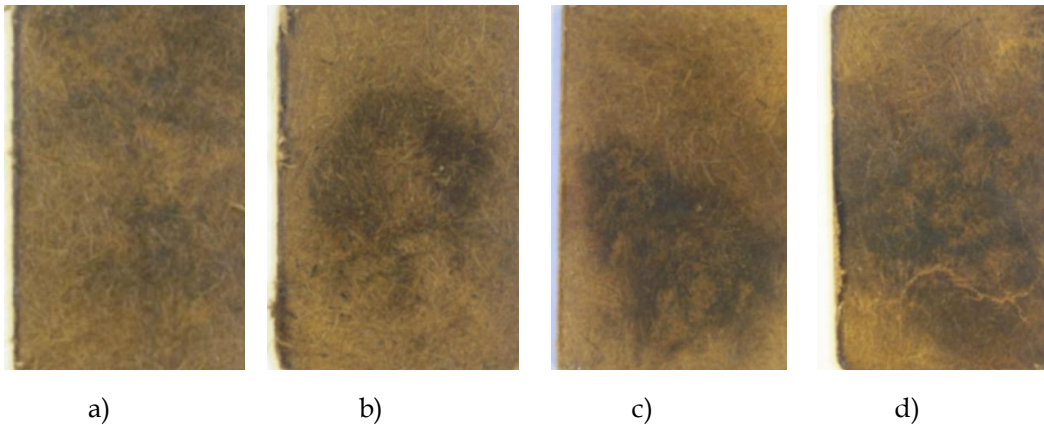
Extracción de la pieza del interior del molde después del ciclo de procesado. Transcurrido el tiempo indicado anteriormente, se retira el molde de la prensa de platos calientes y se extrae la plancha del material compuesto. Las planchas tienen unas dimensiones aproximadas de 45 x 70 x 3-4 mm<sup>3</sup> (ancho x largo x espesor).

Destacar que este proceso se ha repetido para cada uno de los diferentes tipos de fibra de PO: sin tratar; tratada con hidróxido sódico; tratada con hidróxido sódico y agente de acoplamiento APTMS; tratada con hidróxido sódico y agente de acoplamiento GLYMO. Para cada una de las muestras se han fabricado un total de

### III. Experimental

---

cinco placas con el objetivo de disponer del material suficiente para obtener las probetas necesarias para su caracterización.



**Figura III.2.12.** Imágenes de los prototipos de biocomposites BioEpoxi/PO obtenidos mediante termocompresión con diferentes tipos de tratamientos, a) PO sin tratar, b) PO tratada con NaOH, c) PO tratada con NaOH + APTMS y d) PO tratada con NaOH + GLYMO.

### **III.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

En esta parte del presente trabajo de investigación, se describen las diferentes técnicas de ensayo y caracterización, así como los equipos empleados para el estudio de los nuevos materiales compuestos obtenidos. De los diferentes biocompuestos desarrollados se han obtenido probetas estandarizadas según normativa para cada uno de los ensayos de caracterización seleccionados.

La caracterización de las muestras ha sido principalmente de tipo térmica (DSC y TGA), mecánica (ensayos de tracción, flexión, impacto y dureza), caracterización termo-mecánica (HDT, Vicat, DMTA, TMA, etc.), caracterización morfológica mediante lupa estereomicroscópica y microscopía electrónica de barrido (SEM), determinación de la capacidad de absorción de humedad del material, capacidad de aislamiento acústico y térmico.

#### **III.3.1. Caracterización térmica.**

Las técnicas de caracterización térmica son aquellas que permiten conocer las propiedades físicas y químicas del material en función de la temperatura.

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

Mediante el uso de la técnica de análisis instrumental conocida como calorimetría diferencial de barrido, DSC se ha estudiado la estabilidad térmica y la temperatura de inicio de degradación de los materiales que forman parte de los diferentes sistemas de material compuesto empleando fibra de PO como elemento de refuerzo. Se trata de una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de materiales poliméricos.

### III. Experimental

---

La técnica de caracterización térmica DSC se basa en la medición de los cambios de energía que experimenta una muestra en relación a un material inerte de referencia a distinta temperatura. La muestra y el material de referencia se mantienen a la misma temperatura mediante un programa de control. Cualquier diferencia de energía entre la muestra y la referencia se registra frente a la temperatura. Es por ello, que las pruebas térmicas se muestran como desviaciones de la línea base, ya sea en sentido exotérmico o endotérmico, dependiendo de si ha sido suministrada más o menos energía a la muestra en relación al material de referencia.

Para ello se ha empleado un calorímetro Mettler-Toledo DSC821e (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de técnicas de análisis térmico integrables de la serie STAR e2000. Este equipo está compuesto por dos células, una que contiene la muestra (S) y otra el material de referencia (R). Ambas células están equipadas con un sensor para medir su temperatura y una resistencia de calentamiento independiente para cada una. Estas resistencias mantienen ambas células a la temperatura programada. Las temperaturas instantáneas de cada célula se miden y comparan con el valor de la temperatura programada. La diferencia de energías requeridas para mantener las dos células a la temperatura programada es la cantidad que se representa en el termograma en función de la temperatura.

Para el análisis se ha utilizado una cantidad de material entre los 5 y los 10 mg. Como crisoles de medida se han utilizado crisoles estándar de aluminio, de volumen neto 40 mL, con tapa de aluminio y con capacidad de sellado para evitar pérdidas de muestra. El gas de purga empleado es el nitrógeno, con un caudal de 66 mL/min. Se ha efectuado una calibración periódica de la célula DSC mediante el empleo de patrones de indio y zinc, con puntos y entalpías de fusión perfectamente conocidos. En la **Tabla III.3.1**, se detallan las principales características técnicas del equipo utilizado.

Las determinaciones se han realizado tanto para los compuestos gluten/PO así como para los compuestos BioPE/PO, tomando como referencia el crisol de aluminio vacío. Para ello se ha aplicado un programa de temperatura de 30 °C a 350 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se realizó en atmósfera de nitrógeno (66 mL/ min).



### III. Experimental

---

**Tabla III.3.1.** Características técnicas del equipo DSC empleado en la determinación de las transiciones térmicas.

Propiedad	Valor/Rango
Rango de temperatura	T amb hasta 700 °C
Precisión en temperatura	± 0,2 °C
Reproducibilidad temperatura	± 0,1 °C
Velocidad de calentamiento	0 (cond. Isotérmicas) hasta 100 °C/min
Velocidad de enfriamiento (aire)	Máx T hasta 100 °C en 8-9 min
Velocidad de enfriamiento (N <sub>2</sub> liq.)	100 °C hasta -100 °C en 15 min
Precisión medidas de entalpía	± 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

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

En termogravimetría se determina el cambio en la masa de la muestra como función de la temperatura o el tiempo bajo la acción de un programa de temperaturas controlado. En el presente estudio se ha realizado una termogravimetría dinámica, en la cual la muestra se calienta en una atmósfera habitualmente inerte y donde la temperatura va cambiando de un modo predeterminado, normalmente con velocidad lineal. Este último caso es el más habitual en los estudios de análisis térmico. Se trata de una técnica especialmente adecuada para estudiar el curso de los procesos de degradación de materiales poliméricos a través de la identificación de los diferentes procesos de pérdida de masa que experimenta la muestra y la estimación de los principales parámetros cinéticos. La mayoría de los polímeros, cuando se calientan en una atmósfera controlada, sufren una degradación térmica en el rango de temperaturas comprendido entre 300-600 °C, experimentando su máxima velocidad de

### III. Experimental

---

descomposición a una temperatura determinada, que varía con la estabilidad térmica del polímero en cuestión.

Los registros TGA se han realizado con una célula de medida Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de módulos de Análisis Térmico integrables de la serie STAR e-2000. Se trata de una combinación formada por una microbalanza electrónica y un horno con programador de temperaturas de tipo horizontal. Así, los elementos fundamentales, control de peso y control de temperatura, están adaptados en equipos termogravimétricos comerciales, que permiten obtener resultados reproducibles con cantidades de muestra de tan sólo unos miligramos y de cualquier fase del proceso industrial, sin necesidad de tratamiento previo. Los experimentos suelen llevarse a cabo en atmósfera inerte para evitar reacciones no deseadas y los crisoles portamuestras utilizados son de grafito o alúmina. En la **Tabla III.3.2**, se detallan las principales características técnicas del equipo utilizado.

**Tabla III.3.2.** Características técnicas del equipo de análisis termogravimétrico TGA.

Propiedad	Valor/Rango
Rango de temperaturas	T amb hasta 1100 °C
Precisión de temperatura	± 0,25°C
Reproducibilidad de temperatura	± 0,15°C
Velocidad de calentamiento	T <sub>amb</sub> hasta 1100 °C en 5 min
Velocidad de enfriamiento	1000 °C hasta 100 °C en 20 min
Rango de medidas balanza	1 g ó 5 g
Resolución balanza	1,0 mg
Resolución SDTA	0,005 °C
Ruido SDTA	0,01 °C
Constante de tiempo de señal SDTA	15 s

Para el caso del polvo de gluten empleado como matriz de los compuestos gluten/PO, el programa aplicado ha sido de 30 °C a 600 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 66 mL/min.

## **III. Experimental**

---

En las muestras de compuestos de BioPE/PO, el programa aplicado ha sido de 30 °C a 700 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 66 mL/min.

### **III.3.2. Caracterización microscópica.**

#### **III.3.2.1. Análisis morfológico mediante lupa estereomicroscópica.**

Con respecto a la caracterización morfológica, uno de los equipos utilizados para observar la fractura de las probetas ha sido la lupa binocular estereomicroscópica OLYMPUS modelo SZX7. Se trata de un instrumento óptico que es capaz de emitir una imagen aumentada del objeto que se observa a través de ella entre 8 y 56 veces mayor que el objeto observado a simple vista. Cabe destacar que el aumento que proporciona la lupa es menor que el proporcionado por el microscopio electrónico de barrido; sin embargo, el campo visual de trabajo es mucho mayor. Con la lupa se pueden estudiar estructuras macroscópicas de forma muy detallada.

Una lupa binocular dispone de dos partes bien diferenciadas: óptica y mecánica. Las lentes, oculares y objetivo (parte óptica), se encuentran situadas sobre un soporte (parte mecánica) que puede desplazarse verticalmente, gracias al mando de enfoque. De esta forma se pueden enfocar correctamente las muestras.

#### **III.3.2.2. Análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).**

La técnica de microscopía electrónica se basa en la información contenida en los electrones que rebotan sobre la superficie de un material al hacer incidir un haz electrónico a gran velocidad sobre la muestra. La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las

### **III. Experimental**

---

características microestructurales de muestras sólidas debido principalmente a su elevado poder de resolución, en torno a 3 nm, y a su gran profundidad de campo.

Una de las tareas más importantes en el estudio de mezclas de materiales se centra en el desarrollo de técnicas de contraste entre las diferentes fases para una correcta observación. En ocasiones, este contraste se produce de forma natural debido a las diferencias en los índices de refracción de los materiales, composición química; pero la situación más habitual es la necesidad de preparar las superficies a observar para que el proceso sea exitoso.

Las imágenes SEM en esta investigación se han obtenido en un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI mod. Phenom (FEI, Oregon, USA), con un rango de aumentos que va desde los 525x a los 24000x, y un voltaje de aceleración de 5 kV. Antes de observar las muestras en el microscopio, éstas son recubiertas con una aleación de Au-Pd mediante un proceso de deposición física en fase vapor (PVD) mediante un Sputter Coater EMITECH mod. SC7620 (Quorum Technologies Ltd. East Sussex, UK).

La metalización de las muestras es un proceso en el que en una cámara de vacío se colocan las probetas y mediante un gas inerte (argón) se crea un plasma que consigue evaporar parte de una pequeña pieza de metal, en este caso oro-paladio, la cual se deposita sobre la muestra mediante deposición física en fase vapor.

### **III.3.3. Caracterización mecánica.**

#### **III.3.3.1. Propiedades mecánicas a tracción.**

El ensayo de tracción permite determinar la relación tensión-deformación del material objeto de estudio. Este ensayo se ha realizado en una máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España). Se denomina máquina universal porque permite realizar ensayos de tracción, flexión y compresión para caracterizar propiedades de los materiales. Los fundamentos del ensayo se rigen bajo

### **III. Experimental**

---

las directrices de la normativa UNE-EN ISO 527-4:1997. "Plásticos. Determinación de las propiedades de tracción. Parte 4: condiciones de ensayo para plásticos compuestos isotrópicos y ortotrópicos reforzados con fibras". La información relevante que se obtiene es el módulo de Young del material (E), la resistencia máxima alcanzada, y el porcentaje de deformación.

Dada la naturaleza de este ensayo, con una gran influencia de la cohesión del material, solo tiene sentido en materiales altamente cohesionados como los compuestos BioPE/PO. Este ensayo se ha realizado utilizando una célula de 5 kN, a una velocidad de 10 mm/min.

Al menos 5 probetas diferentes se han sometido al ensayo y los valores obtenidos muestran los promedios.

#### **III.3.3.2. Propiedades mecánicas a flexión.**

El ensayo se ha realizado según el modo de operación de flexión a tres puntos, en una máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España). Para ello se ha seguido la norma para plásticos UNE-EN ISO 178. Este ensayo se basa en la aplicación de una fuerza en el centro de una probeta soportada en cada extremo, para determinar la resistencia del material.

Para el caso de los sistemas de materiales compuestos desarrollados a partir de fibra de PO con diversas matrices poliméricas: gluten/PO, BioPE/PO y BioPUR/PO, se ha aplicado una velocidad constante de 5 mm/min, y una célula de carga de 5 kN. Con estos ensayos, se ha obtenido información sobre la resistencia a flexión y el módulo elástico a flexión de los materiales ensayados.

Para el caso de los materiales compuestos desarrollados a partir de fibra de *posidonia* y resina green epoxy (BioEpoxi/PO) se ha aplicado una velocidad constante de 2 mm/min, y una célula de carga de 5 kN.

### **III. Experimental**

---

De cada una de las muestras se han ensayado al menos cinco probetas y se ha obtenido la media para cada uno de los parámetros del ensayo.

#### **III.3.3.3. Ensayo de compresión.**

El ensayo de compresión de las probetas se ha realizado en una máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España). Para ello se ha seguido la norma para plásticos UNE-EN-ISO-604. Determinación de las propiedades en compresión. Este ensayo se basa en la aplicación de una fuerza en el centro de una probeta, para determinar la resistencia del material.

Para el caso de los sistemas de materiales compuestos desarrollados a partir de fibra de *posidonia* con resina de poliuretano se ha aplicado una velocidad constante de 0,5 mm/min, y una célula de carga de 5 kN. Con estos ensayos, se ha obtenido información sobre la resistencia a compresión y el módulo a compresión de los materiales ensayados.

#### **III.3.3.4. Ensayo de impacto Charpy.**

El ensayo de impacto de las probetas se ha realizado utilizando un péndulo Charpy con una maza de 1 J, siguiendo la norma ISO 179:1993, con las probetas obtenidas para cada material. En este ensayo, se obtiene la energía absorbida en julios. Si se relaciona con el área de la sección transversal de la muestra, se obtiene la resiliencia en J/cm<sup>2</sup> o en kJ/m<sup>2</sup>).

#### **III.3.3.5. Ensayo de dureza Shore.**

La dureza es una propiedad que permite determinar la resistencia de un material a ser penetrado y se mide con un durómetro. En este sentido, el ensayo de

### **III. Experimental**

---

dureza consiste en evaluar la dureza superficial del material midiendo la profundidad que alcanza una punta de acero normalizada cuando se presiona contra el material.

El ensayo de dureza Shore de las probetas de los materiales desarrollados se ha realizado con un durómetro modelo 673D de Instrumentos J. Bot, donde se ha determinado la dureza en la escala de Shore D para los compuestos BioPE/PO y los compuestos BioEpoxi/PO. Para el caso de los compuestos BioPUR/PO se ha determinado la dureza Shore A, ya que se trata de materiales con mayor flexibilidad. Cabe destacar que para llevar a cabo el ensayo de forma adecuada es importante que la muestra esté plana, limpia, pulida y perpendicular al durómetro.

El equipo aplica automáticamente la fuerza adecuada para obtener la máxima precisión de medida, evitando posibles errores derivados de la aplicación manual del durómetro. Para el caso de la dureza Shore A la fuerza aplicada es de 12,5 N y suele aplicarse a materiales blandos, como por ejemplo el caucho. Para el caso de materiales duros se emplea la dureza Shore D aplicando una fuerza de 50 N.

#### **III.3.4. Otras caracterizaciones.**

En este apartado se incluyen una serie de ensayos de caracterización que se han realizado a las muestras de material compuesto desarrolladas en el presente trabajo de investigación, según el tipo de material y sus posibles aplicaciones.

##### **III.3.4.1. Caracterización de la temperatura de flexión térmica - HDT.**

La temperatura de reblandecimiento o de flexión térmica - HDT, es un ensayo de caracterización termomecánica en el que se mide la temperatura a la que una probeta determinada flexa mediante un esfuerzo producido por una carga apoyada en el centro, mientras se incrementa la temperatura. Para ello, se deben introducir dos

### **III. Experimental**

---

probetas de cada tipo de material, y éstas deben de dar valores aproximados de temperaturas. Si los valores obtenidos exceden en más de 5 grados de diferencia, se deberá repetir el ensayo.

Este ensayo se ha llevado a cabo en una estación de medida de temperatura Vicat/HDT modelo Deflex 687-A2 (Metrotec S.A, San Sebastián), siguiendo la norma UNE-EN ISO 75-2:1993. La temperatura de flexión se ha determinado bajo carga aplicando el procedimiento A de la norma indicada con 1,8 MPa de presión y realizando el ensayo a una velocidad de calentamiento de 120 °C/h.

#### **III.3.4.2. Ensayo temperatura de reblandecimiento Vicat (VST).**

El ensayo consiste en determinar la temperatura a la que un penetrador normalizado, sometido a una carga constante, se introduce 1 mm en la superficie de la probeta cortada de la pared del tubo o del accesorio, cuando la temperatura se incrementa a velocidad constante. La temperatura a la que la penetración es de 1 mm se denomina - VST, y se representa en grados centígrados.

El procedimiento operativo del presente ensayo consiste en elevar la temperatura del baño de calefacción hasta un valor inferior, en 50 °C, aproximadamente, al previsto para el valor VST del material a ensayar. Se mantiene esta temperatura constante, se sitúa la probeta, horizontalmente, debajo del extremo del penetrador de la barra sin cargar, de forma que el extremo repose sobre la parte cóncava de la probeta. Se asegura que la interfase entre la base del aparato y la probeta, es decir, la parte inferior de la probeta preparada por superposición o la línea de contacto de una sola probeta simple, sea continua.

Se sumerge la probeta en el baño, después de cinco minutos con el penetrador en la misma posición, se añade la carga correspondiente sobre el plato porta-carga. A continuación, se aumenta la temperatura del baño a una velocidad uniforme agitando el líquido durante el ensayo. Se anota la temperatura del baño a la que el extremo del



### III. Experimental

---

penetrador ha penetrado en la probeta ( $1 \pm 0,01$ ) mm, con respecto a su posición inicial, esta temperatura constituye la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST) de la muestra.

Este ensayo se ha realizado en una estación de medida de temperatura Vicat/HDT modelo Deflex 687-A2 (Metrotec S.A, San Sebastian), siguiendo la norma UNE EN-ISO 306, y según el método B50, con una carga de 50 N y una velocidad de calentamiento del medio (aceite) de 50 °C/h.

#### **III.3.4.3. Caracterización térmico-mecánico dinámica (DMTA).**

La caracterización mediante técnicas de análisis térmico-mecánico dinámico permite determinar las propiedades mecánicas de las muestras sólidas en función de la temperatura, el tiempo y la frecuencia de los esfuerzos dinámicos aplicados. El análisis consiste en aplicar al material una tensión oscilante de frecuencia y amplitud determinadas. En función de la respuesta en deformación del material a la tensión aplicada, se pueden determinar sus propiedades viscoelásticas, analizando las fuerzas o las deformaciones. La ejecución del ensayo DMTA permite obtener:

- **Módulo de almacenamiento**, siendo éste la energía elástica almacenable ( $G'$ ).
- **Módulo de pérdidas** que es la energía disipada ( $G''$ ).
- El **ángulo de desfase** ( $\delta$ ).
- La **tangente de pérdidas** ( $\tan \delta$ ) que relaciona  $G''$  con  $G'$  e indica la naturaleza elástica, viscosa o viscoelástica.

Se ha empleado un reómetro oscilatorio equipado con un sistema para trabajar con muestras sólidas. El reómetro empleado es el modelo AR-G2 de TA Instruments. En la **Tabla III.3.3**, se detallan las principales características técnicas del equipo utilizado.

### III. Experimental

---

**Tabla III.3.3.** Características técnicas del equipo de reometría oscilatoria para la realización de ensayos DMTA con sistema de acople de muestras sólidas.

Propiedad	Valor/Rango
Fuerza de torsión	0,0003 mNm
Rango de velocidad en flujo	CS de 0 a 300 rad/s CR de 1,4 E-9 a 300 rad/s
Rango de frecuencia	7,53 E-7 a 628 rad/s en oscilación
Resolución de giro	25 $\pi$ rad
Medición y control de fuerza Normal	0,0005 a 50 N
Plato Peltier con control de temperatura	entre -20 - 200 °C
El rango de temperaturas del horno	desde -150 °C hasta 600 °C

---

Las muestras ensayadas mediante el ensayo dinamomecánico DMTA son de forma rectangular de 40x10x4 mm<sup>3</sup>. El rango de temperatura aplicado ha sido de -50 °C a 100 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, una frecuencia fija de 1 Hz y una deformación máxima ( $\gamma$ ) limitada al 0,1%.

#### III.3.4.4. Caracterización de la estabilidad dimensional.

La estabilidad dimensional de los compuestos se ha evaluado mediante técnicas de análisis termomecánico (TMA). El análisis TMA permite determinar la deformación de una muestra cuando se somete a una fuerza constante de compresión, flexión o tracción y a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. De esta forma permite determinar el coeficiente de dilatación térmica de un material, el cual es de interés para conocer el comportamiento del material a altas temperaturas.

El equipo de TMA utilizado ha sido el modelo Q400 de la empresa TA Instruments, que trabaja desde temperatura ambiente hasta 1100 °C. Los accesorios de los que dispone el equipo, le permiten trabajar en los modos de expansión, penetración, flexión y tracción. Las muestras de los compuestos BioPE/PO se sometieron al ensayo TMA en condiciones de temperatura desde -50 °C hasta 60 °C a 2

### **III. Experimental**

---

°C/min. Por tanto, el principal objetivo de este ensayo es medir su coeficiente de dilatación térmica lineal (CDTL) en  $\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$ .

#### **III.3.4.5. Caracterización de la fluidez.**

Para conocer la fluidez de los materiales poliméricos, se ha empleado el ensayo del índice de fluidez (MFI). Este se define como la tasa de flujo másico del polímero que pasa a través de un capilar en unas determinadas condiciones de temperatura. Se trata de una medida indirecta de la masa de las moléculas y de la procesabilidad de los termoplásticos. El valor del índice de fluidez es inversamente proporcional a la viscosidad del material en estado fundido y ésta también lo es al peso molecular del polímero.

Su determinación se rige por la norma ISO 1133 en la que se especifican dos métodos de ensayo: el procedimiento A es un método manual de medición de masa, en el que segmentos cronometrados de la pieza extruida se pesan con una balanza después de la prueba para determinar el ratio de masa fundida (MFR). Se expresa en g/10 min. El procedimiento B es un método de medición de desplazamiento, basado en la medida del desplazamiento del pistón por medio de un encoder. El resultado es el ratio de volumen fundido (MVR). Expresado en  $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ , según la media de los diferentes datos obtenidos por el encoder. La densidad de masa fundida se mide también y se utiliza para calcular el MFR relacionado.

Para determinar el índice de fluidez tanto del BioPE como de los compuestos BioPE/PO se ha seguido el procedimiento A con un equipo plastómetro modelo ATS FAAS by Metrotec (SA Metrotec, San Sebastian, Spain) según norma ISO 1133. Las temperaturas de trabajo y la carga aplicadas han sido 190 °C y 2,16 kg respectivamente. Cada material fue ensayado en al menos tres muestras y el valor de índice de fluidez que se muestra es la media aritmética.

## **III. Experimental**

---

### **III.3.4.6. Caracterización de la absorción de humedad.**

Para determinar la capacidad de absorción del material con fibras hidrofílicas capaces de absorber agua, se ha utilizado la norma UNE-EN 53-028-90, que rige este tipo de ensayo.

Las muestras se someten a un proceso de absorción en agua a temperatura ambiente. El contenido en agua se calcula por pesaje gravimétrico a determinados tiempos de inmersión, obteniéndose una curva para cada material ensayado. De estas curvas se obtiene el contenido en agua máximo que absorbe el material hasta llegar a su saturación y el tiempo que tarda el material en alcanzar este equilibrio.

Este ensayo es de especial interés en función de la aplicación final del material, ya que la absorción de agua por parte del material en ocasiones puede llegar a ser crítica.

Las condiciones del ensayo para los compuestos gluten/PO han sido sumergir las muestras rectangulares con geometría para impacto en agua destilada a 20 °C durante un período de 10 días. El ensayo se realizó sobre cinco probetas distintas de material y se obtuvo el valor medio. La siguiente expresión se ha utilizado para determinar el porcentaje de absorción:

$$WA (\%) = \frac{(M_f - M_o)}{M_o} \times 100$$

Las condiciones del ensayo para los compuestos BioPE/PO han sido idénticas a las descritas anteriormente, pero en este caso el período en el que las muestras han estado sumergidas ha sido de 5 meses.

### **III.3.4.7. Caracterización de la capacidad de aislamiento acústico.**

La capacidad de aislamiento y absorción acústica se establece mediante el ensayo de determinación del coeficiente de absorción acústica con tubos de

### **III. Experimental**

---

impedancia. Con este ensayo se mide la cantidad de sonido que es capaz de atravesar y absorber la muestra y, por tanto, la resistencia que este material presenta a la transmisión del sonido.

El nivel acústico se ha determinado con el Analizador Symphonie de doble canal con análisis FFT, además de los micrófonos de media pulgada y cuarto de pulgada de respuesta plana y los tubos de impedancia. Este ensayo se ha llevado a cabo según la normativa UNE EN ISO 10534-2: 2002. El coeficiente de absorción acústico ( $\alpha$ ) representa el porcentaje de energía acústica absorbido, esto es, eliminado por el material o solución técnica ensayada. Los resultados se expresan como curvas de absorción acústica en donde se representa el coeficiente de absorción acústico ( $\alpha$ ) frente a la frecuencia (en Hz). De un modo sencillo, se puede interpretar el área bajo cada una de las curvas como el equivalente al ruido eliminado en una estancia dada.

La absorción del sonido se produce en los poros del material, la amplitud de la vibración del aire es amortiguada progresivamente por la fricción contra las superficies de las fibras o las partículas de la estructura porosa. Esta fricción actúa como una resistencia acústica que depende de la resistencia al flujo de aire directo del material.

Las probetas a medir son de tipo circular de 100 mm de diámetro y de 29 mm. La diferencia de tamaños nos permite obtener curvas en dos rangos diferentes de frecuencias.

#### **III.3.4.8. Caracterización de la capacidad de aislamiento térmico.**

La capacidad de aislamiento térmico se determina mediante el ensayo de conductividad térmica para materiales aislantes. Con este ensayo se mide el flujo de calor capaz de atravesar la muestra y, por tanto, la resistencia (R) que este material presenta a la transmisión del calor, así como su capacidad de absorción de dicho calor. El método requiere la medida continua de la diferencia de temperaturas entre las superficies opuestas de la muestra. La medida se realiza en el sistema que se encuentra

### **III. Experimental**

---

dispuesto simétricamente, es decir, una muestra de material colocada entre el plato caliente y la placa de medición con sensores de temperatura. La temperatura del plato aumenta o disminuye linealmente con el tiempo determinando de esta forma los valores de conductividad del material. Es importante aislar térmicamente tanto el material de ensayo como la placa caliente para garantizar que las pérdidas de calor sean mínimas con respecto al exterior.

El ensayo para determinar la conductividad térmica de los compuestos BioPUR/PO ha sido el medidor de flujo de calor de muestra única, en posición horizontal y plato caliente en parte superior, (UNE-EN 12667:2002, equivalente a EN 12667:2001) que es útil para la medida de la conductividad térmica de láminas (Medidor de flujo de calor acorde con la norma ISO 8301:1991). Las probetas a medir son de tipo cuadrado de 300x300 mm<sup>2</sup> con cualquier espesor.

**IV. RESULTADOS Y  
DISCUSIÓN**

**RESULTADOS Y  
DISCUSIÓN**





### RESUMEN

En este apartado se muestran los resultados y análisis correspondientes a diversos materiales compuestos obtenidos con residuo de *Posidonia oceanica* como material de refuerzo, con el empleo de diversas matrices. Fundamentalmente, se ha trabajado en dos frentes que implican contenidos de residuo distintos. Por un lado, los procesos de termocompresión con resinas ligantes (gluten, BioPUR y BioEpoxi) que permiten altos contenidos de fibra de PO (superior al 50%). Por otro lado, se ha trabajado en una línea centrada en la versatilidad que ofrecen los procesos de inyección. En esta línea se ha trabajado con materiales que incorporan menor cantidad de residuo de PO (máximo 40%) procesados por inyección en matriz de BioPE. Estas investigaciones se resumen en los siguientes capítulos:

- Capítulo IV.1.** Materiales compuestos con residuo de fibra de *Posidonia oceanica* y matrices de proteína de gluten (gluten/PO).
- Capítulo IV.2.** Materiales compuestos con residuo de fibra de *Posidonia oceanica* con matrices de biopolietileno procesados por inyección (BioPE/PO).
- Capítulo IV.3.** Materiales compuestos con residuos de fibra de *Posidonia oceanica* y aglomerantes de poliuretano de origen renovable (BioPUR/PO).
- Capítulo IV.4.** Materiales compuestos con residuos de fibra de *Posidonia oceanica* y aglomerantes de resinas epoxy bio (BioEpoxi/PO).



# **Capítulo IV.1**

**Capítulo IV.1. Materiales compuestos con  
residuo de fibra de *Posidonia oceanica* y  
matrices de proteína de gluten (gluten/PO).**



### **IV.1.1. Introducción.**

En este apartado se incluyen los resultados obtenidos tras la caracterización mecánica de las diferentes muestras de biocomposites con matriz de gluten y refuerzo de PO (compuestos gluten/PO). Tal y como se ha especificado anteriormente en el proceso de preparación de las probetas para los diferentes ensayos, éstas han sido sometidas a ensayos de flexión, impacto, HDT, VICAT, DMA y absorción de agua. También se ha realizado la caracterización morfológica de la zona de fractura de cada muestra obtenida a partir de las probetas sometidas a impacto Charpy, mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM).

### **IV.1.2. Caracterización previa de materiales de partida.**

El gluten se ha caracterizado mediante ensayos térmicos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y mediante termogravimetría (TGA). Estos ensayos se han realizado sobre el gluten virgen en forma de polvo. Mediante este tipo de análisis se consigue obtener datos sobre transiciones térmicas y de degradación del material.

En la **Figura IV.1.1** cabe destacar la presencia de un proceso endotérmico característico de los procesos de fusión en polímeros y cuyo pico se sitúa entorno a los 101 °C, temperatura próxima a la temperatura de fusión del gluten. La integral normalizada de este pico de fusión es de 177,91 J/g. Además, se aprecia cómo a partir de 200 °C, se inicia un proceso exotérmico como consecuencia del comienzo de la degradación del material. Esta temperatura marca los procesos iniciales de degradación termo-oxidativa pero no la descomposición a altas temperaturas, tal y como puede apreciarse mediante TGA.

## IV. Resultados y discusión

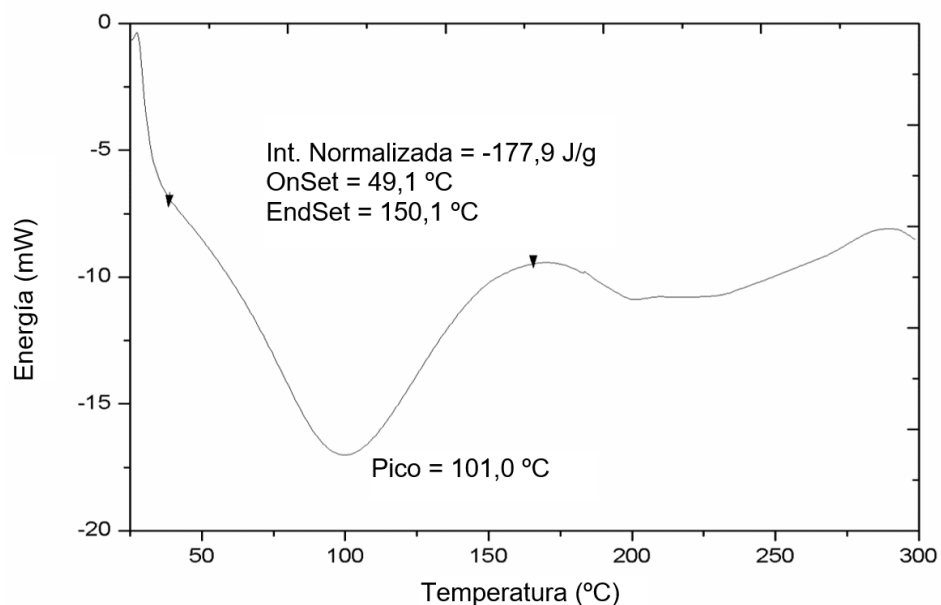


Figura IV.1.1. Gráfico calorimétrico DSC de proteína de gluten sometida a programa térmico de calentamiento dinámico.

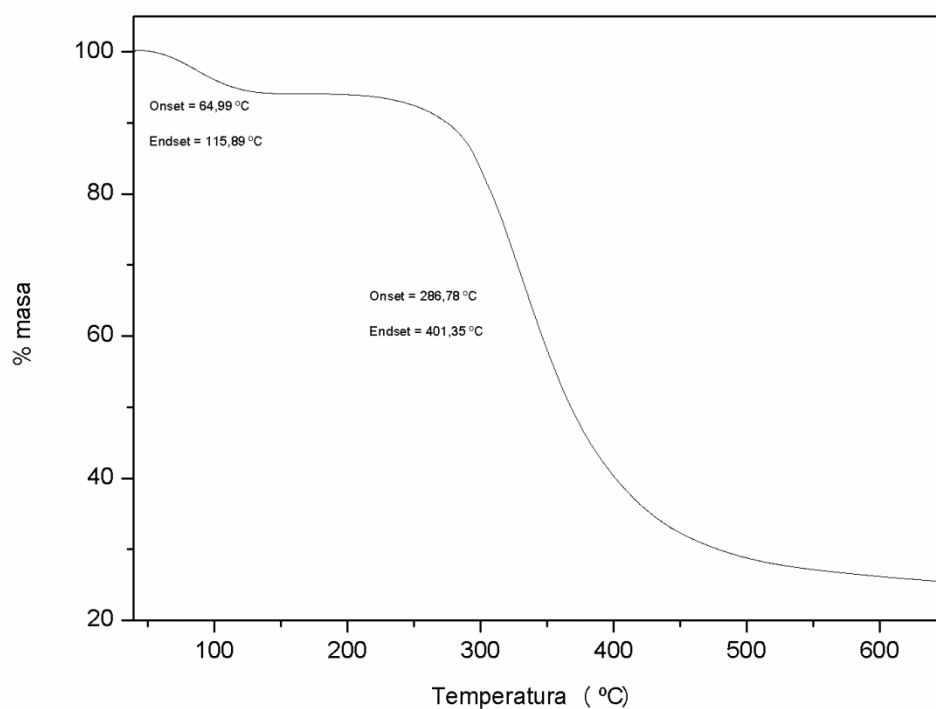


Figura IV.1.2. Gráfico termogravimétrico TGA de proteína de gluten sometida a programa térmico de calentamiento dinámico hasta descomposición.

## IV. Resultados y discusión

---

El análisis termogravimétrico **Figura IV.1.2** muestra entorno a 65 °C el inicio de un primer proceso a destacar con pérdida de masa que correspondería a la eliminación del agua presente en la muestra. Este proceso es habitual en las proteínas debido a su naturaleza polar y muestra su máxima velocidad de pérdida de masa en torno a 100 °C [285, 286]. Alrededor de los 285 °C se observa el inicio del proceso de degradación o descomposición, lo que implica una pérdida de masa en la muestra. A partir de este momento el gluten pierde gran cantidad de su masa como consecuencia de la degradación del mismo, llegando a perder hasta un 75% de su masa inicial en el rango de temperaturas comprendido entre 240 °C y 600 °C. Las temperaturas señaladas como *Onset* y *Endset* corresponden a las temperaturas de inicio y final de las tangentes utilizadas para obtener el punto de inflexión del salto gravimétrico. Dicho punto de inflexión, que identificaría la temperatura donde la velocidad de pérdida de masa es máxima, se sitúa a una temperatura de 336,4 °C.

Si bien el residuo de *Posidonia oceanica* ha sido caracterizado mediante DSC, lo cierto es que no aporta gran información sobre puntos de fusión o, incluso temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Lo más relevante es que la *Posidonia oceanica* no experimenta ninguna degradación por debajo de los 200 °C ya que, a partir de 220 – 250 °C empieza la descomposición de las hemicelulosas y celulosas, así como el inicio de la descomposición gradual de las ligninas hasta casi los 550 °C [287, 288].

Así pues, después de este análisis térmico previo mediante el estudio calorimétrico y termogravimétrico se obtiene que el gluten utilizado para el desarrollo del material compuesto, posee una temperatura de fusión entorno 100-105 °C y empieza a sufrir procesos de degradación importantes a partir de los 240 °C, llegando a perder el 75% de su masa tras superar los 600 °C. Estos parámetros son de gran relevancia para el procesado de los compuestos gluten/PO ya que la proteína de gluten actuará como ligante o “*binder*” en los compuestos y será necesario alcanzar temperaturas superiores a la de fusión para lograr que la matriz de gluten embeba lo máximo posible a las fibras de PO, dando lugar a un material compuesto con propiedades atractivas como panel aglomerado.

### IV.1.3. Propiedades mecánicas de compuestos gluten/PO.

#### IV.1.3.1. Propiedades mecánicas a flexión.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización mecánica utilizadas para cada una de las muestras de los compuestos gluten/PO obtenidos por termocompresión a partir de fibra de PO y gluten en diferentes proporciones.

El análisis de los resultados obtenidos en el ensayo de flexión de las diferentes probetas de cada uno de los materiales fabricados, permite determinar la resistencia a la rotura en flexión y el módulo elástico a flexión. Para obtener valores representativos de cada uno de los materiales se han ensayado diferentes probetas, dada la heterogeneidad de los materiales compuestos obtenidos. Se ha realizado una media para determinar el valor de resistencia a la rotura en flexión y del módulo elástico en flexión de cada material, tal y como se refleja en la **Tabla IV.1.1**.

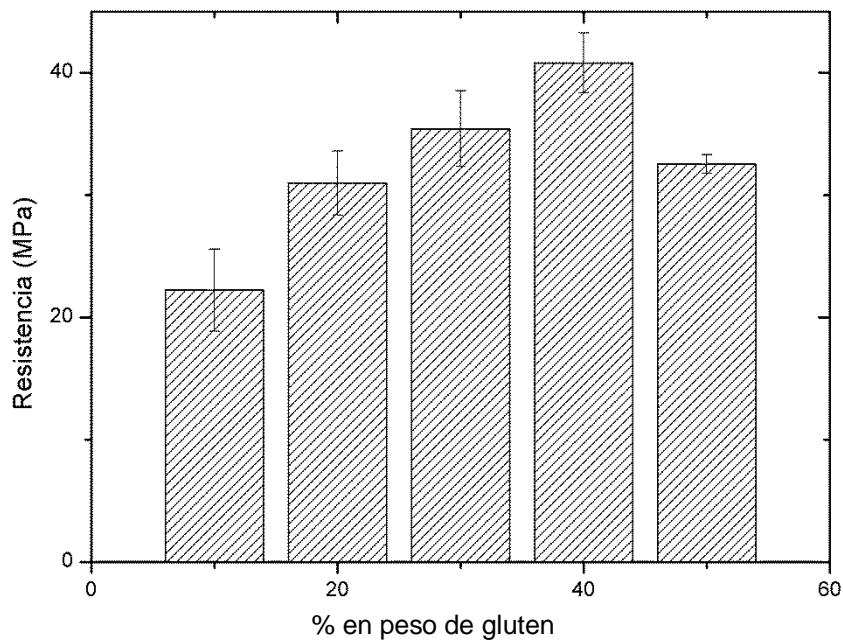
**Tabla IV.1.1.** Resumen de las propiedades mecánicas a flexión de compuestos gluten/PO en función del contenido en peso de gluten.

% en peso de gluten	Resistencia Máxima a Flexión (MPa)	Módulo Flexión (MPa)
10	22,23 ± 3,35	2.351,1 ± 215,5
20	30,97 ± 2,61	3.985,7 ± 325,6
30	35,43 ± 3,09	3.829,3 ± 366,2
40	40,80 ± 2,44	3.794,0 ± 201,4
50	32,53 ± 0,75	3.357,7 ± 241,9



## IV. Resultados y discusión

Los valores de resistencia a la rotura a flexión se representan gráficamente en la **Figura IV.1.3**. Se observa que la resistencia aumenta conforme aumenta la cantidad de gluten presente en el material alcanzando su máxima resistencia en la muestra con un 40% de gluten - 60% fibra de PO, con un valor de 40,80 MPa. Para mayores cantidades de gluten se observa que disminuye la resistencia a la rotura a flexión.



**Figura IV.1.3.** Representación gráfica de los valores de resistencia a rotura de los compuestos gluten/PO sometidos a flexión.

En la **Figura IV.1.4** aparecen representados gráficamente los valores del módulo de flexión de los diferentes materiales. El módulo de flexión para cada material se encuentra comprendido entre 3.500 - 4.000 MPa, excepto para el material con un 10% de gluten que presenta como módulo de flexión 2.351,07 MPa siendo éste un valor inferior con respecto al resto de materiales con mayor cantidad de gluten. Es evidente que, con bajas cantidades de gluten, no se llega a alcanzar la cohesión suficiente en el material y, en consecuencia, tanto la tensión de rotura como el módulo de flexión adoptan valores relativamente bajos en comparación con contenidos mayores de gluten. En torno a un 30 - 40 % en peso de gluten, parece que es suficiente para aglomerar o ligar adecuadamente las fibras de PO, embebiéndolas de forma adecuada,

## IV. Resultados y discusión

y ello repercute en una mejora de las propiedades mecánicas resistentes tal y como se ha comprobado previamente.

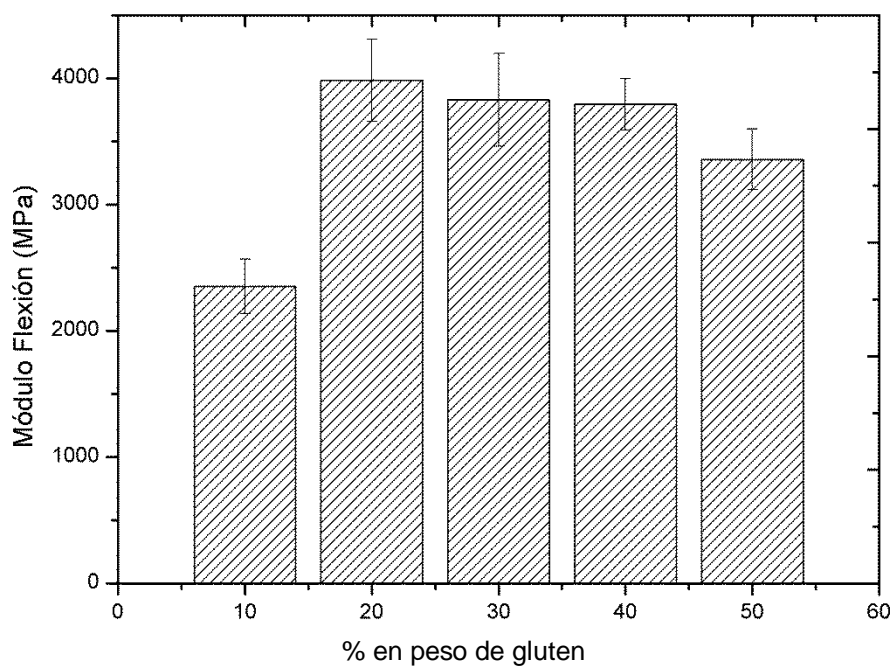


Figura IV.1.4. Representación gráfica de los valores de módulo de flexión de los compuestos gluten/PO sometidos a flexión.

### IV.1.3.2. Propiedades mecánicas a impacto.

En este apartado, se incluyen los resultados obtenidos en el ensayo de impacto Charpy realizado a los compuestos gluten/PO con diferentes contenidos en matriz de gluten. Este ensayo aporta información de la energía absorbida por el material (resiliencia), que indica, en cierta medida, la tenacidad de los materiales desarrollados. El ensayo de impacto se ha realizado sobre diversas probetas de cada una de las muestras, siendo el valor final la media aritmética de los valores de cada muestra, representando este valor la energía absorbida para cada uno de los materiales. Considerando la sección transversal de las muestras ensayadas, se ha realizado el cálculo de la resiliencia.

## IV. Resultados y discusión

Como se puede observar en la **Tabla IV.1.2** y en la **Figura IV.1.5**, la energía absorbida por los diferentes materiales, según los % indicados, se mantiene más o menos constante entorno al valor de 0,10 J que corresponde a una resiliencia (considerando las dimensiones de las secciones transversales) en torno a 8,5 kJ/m<sup>2</sup>, lo cual demuestra la escasa capacidad de absorción de energía en procesos de impacto [289-291]. No obstante, esta situación es bastante lógica dado el elevado contenido de fibra de PO en los diferentes compuestos gluten/PO.

**Tabla IV.1.2.** Resumen de las propiedades mecánicas a impacto Charpy de compuestos gluten/PO en función del contenido en peso de gluten.

% en peso de gluten	Energía de impacto (J)	Resiliencia (kJ/m <sup>2</sup> )
10	0,10 ± 0,02	8,33 ± 1,6
20	0,11 ± 0,04	9,17 ± 1,2
30	0,10 ± 0,03	8,36 ± 1,4
40	0,10 ± 0,01	8,12 ± 2,0
50	0,12 ± 0,01	9,97 ± 1,8

A priori, se podría esperar que la energía absorbida disminuyera conforme aumenta la cantidad de PO presente en la muestra; sin embargo, se mantiene en torno a un valor, indicando que esta propiedad está saturada en este rango de composiciones. Sería necesario incrementar en gran medida el contenido de gluten para apreciar cambios importantes en la resiliencia. Es importante destacar que la resiliencia o capacidad de absorción de impactos es una propiedad altamente ligada a la cohesión en el material. La cohesión, en este tipo de materiales, está fuertemente ligada a la cantidad de matriz (gluten) y a la interacción entre la fibra de PO y la matriz de gluten. Los altos contenidos de fibra de PO dejan poco margen para la matriz polimérica derivada de la proteína de gluten y ello repercute en escasa interacción

## IV. Resultados y discusión

fibra-matriz, dando lugar a una baja cohesión en el material y una baja capacidad de absorción de energía.

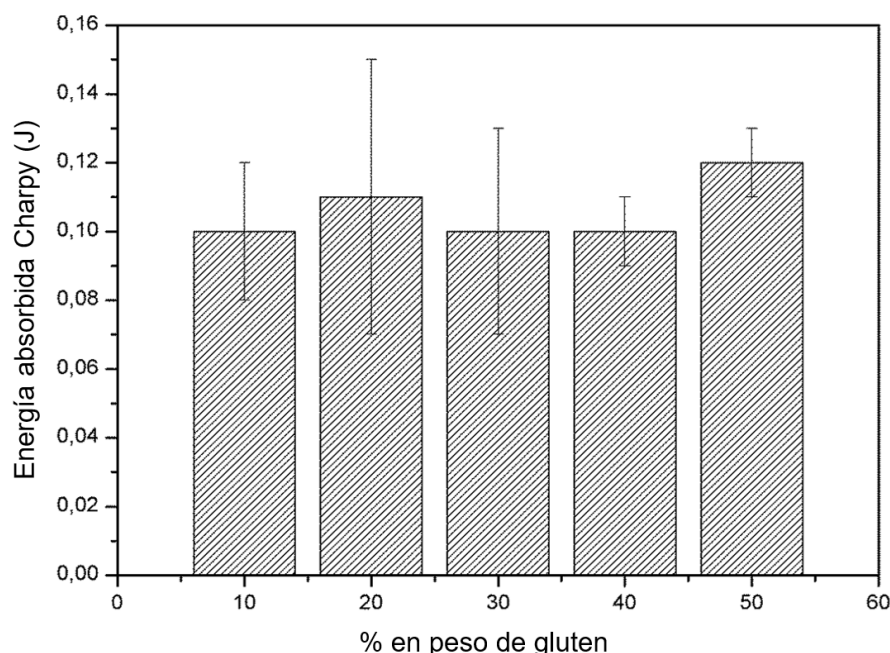


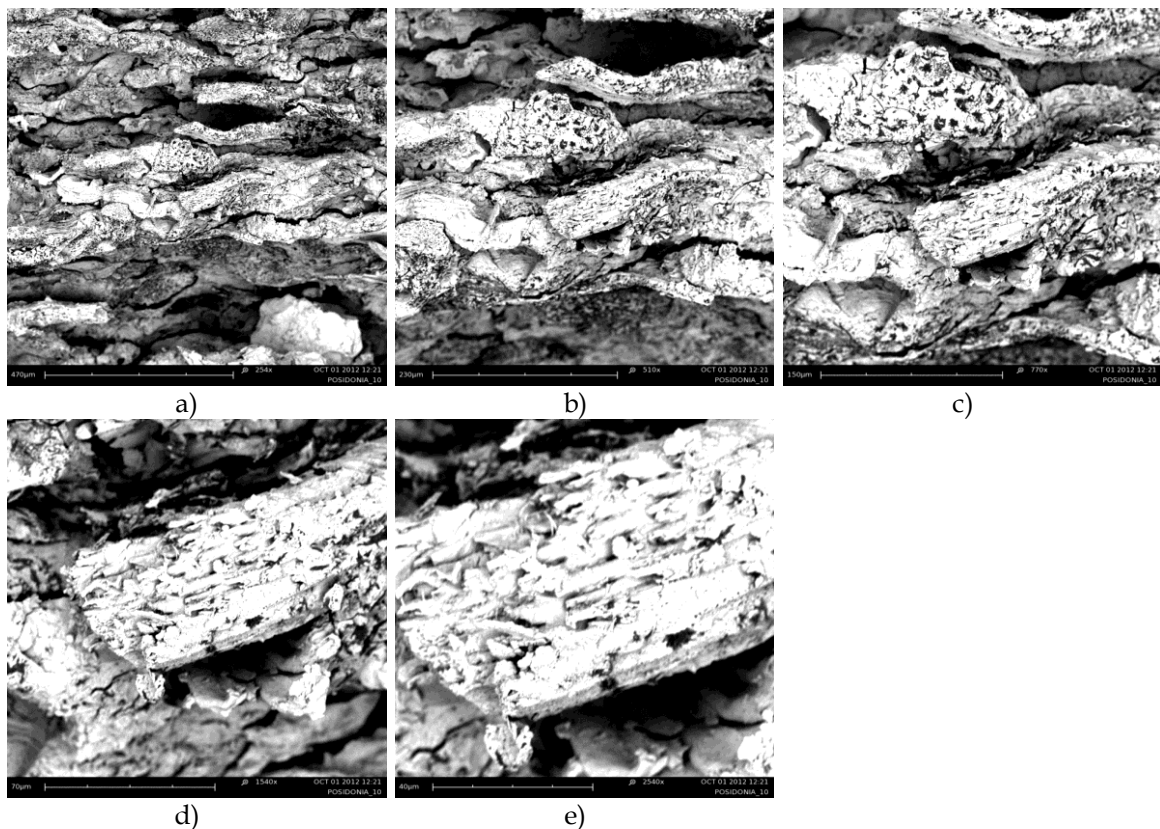
Figura IV.1.5. Representación gráfica de los valores energía de impacto de los compuestos gluten/PO sometidos a impacto Charpy.

### IV.1.4. Morfología fractura compuestos gluten/PO.

A continuación, se lleva a cabo un análisis de la morfología de los compuestos gluten/PO mediante el empleo de microscopía electrónica de barrido (SEM) a diferentes aumentos. Considerando que la falta de cohesión es la responsable de la baja absorción de energía, se ha llevado a cabo la caracterización de la morfología de las superficies de fractura de las probetas sometidas al ensayo de impacto Charpy. Mediante el empleo de técnicas SEM es posible revelar el estado de cohesión de los diferentes compuestos en la zona de fractura y establecer una correlación de dichas morfologías con los resultados obtenidos previamente.

## IV. Resultados y discusión

La **Figura IV.1.6** muestra las superficies de fractura a diferentes aumentos, correspondientes a los compuestos gluten/PO con el menor contenido de matriz (10% en peso de gluten). A bajos aumentos (250x y 500x), es posible identificar claramente la presencia de numerosas fibras dispuestas en diversas direcciones y muy poca matriz polimérica alrededor de estas fibras. Es evidente que el bajo contenido en matriz de gluten, conduce a una estructura con baja cohesión. En consecuencia, las propiedades mecánicas dúctiles de estos materiales, se ven notablemente perjudicadas, con valores de energía de impacto relativamente bajos.



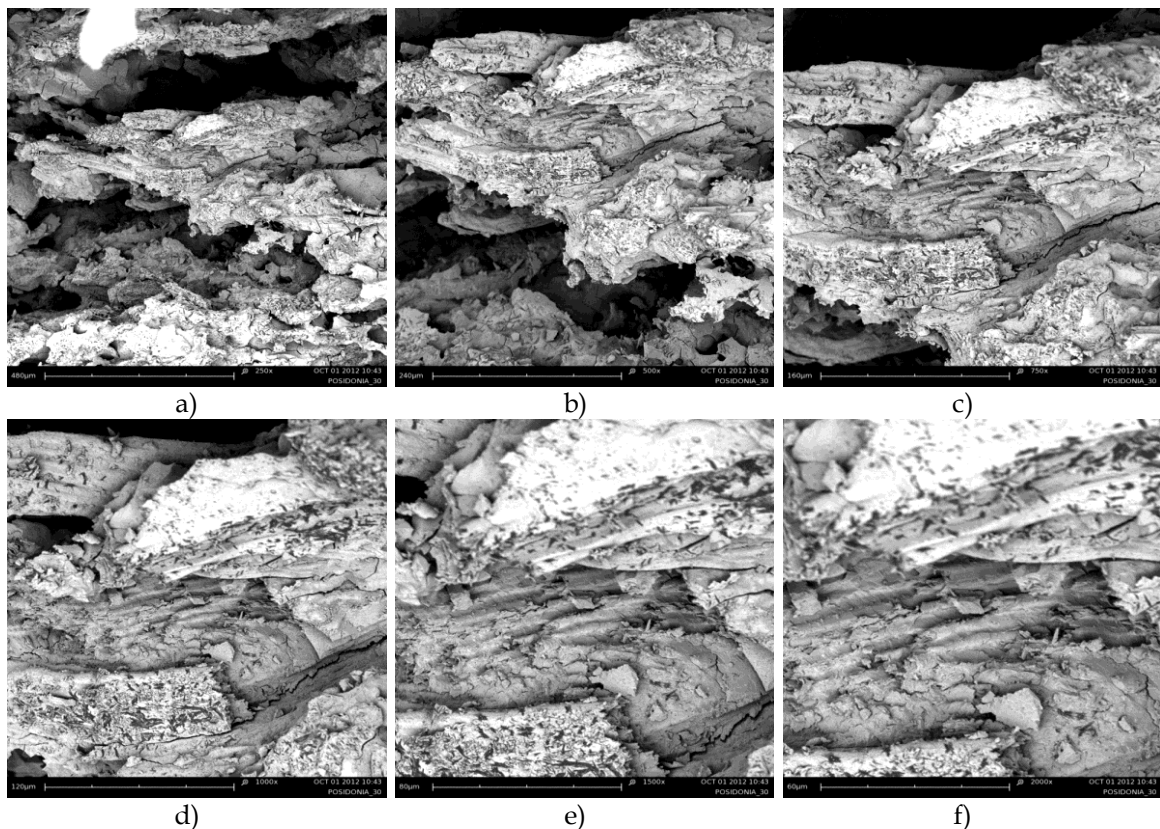
**Figura IV.1.6.** Imágenes SEM correspondientes a la fractura de compuestos gluten/PO con un 10% en peso de gluten, a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x, c) 750x, d) 1500x y e) 2000x.

La resistencia a flexión es otra propiedad altamente dependiente del estado de cohesión en el material. Como puede apreciarse, este estado de cohesión es bastante pobre y, por ello, la resistencia también adquiere valores relativamente bajos. En cuanto al módulo, es importante destacar que representa el cociente entre la tensión y

## IV. Resultados y discusión

la deformación (a flexión). Si bien es cierto que la tensión de rotura en estos compuestos es baja, los niveles de deformación son todavía más bajos ya que el material no admite prácticamente deformación. Teniendo en cuenta estas consideraciones, el módulo alcanza valores relativamente elevados, tal y como se ha descrito previamente.

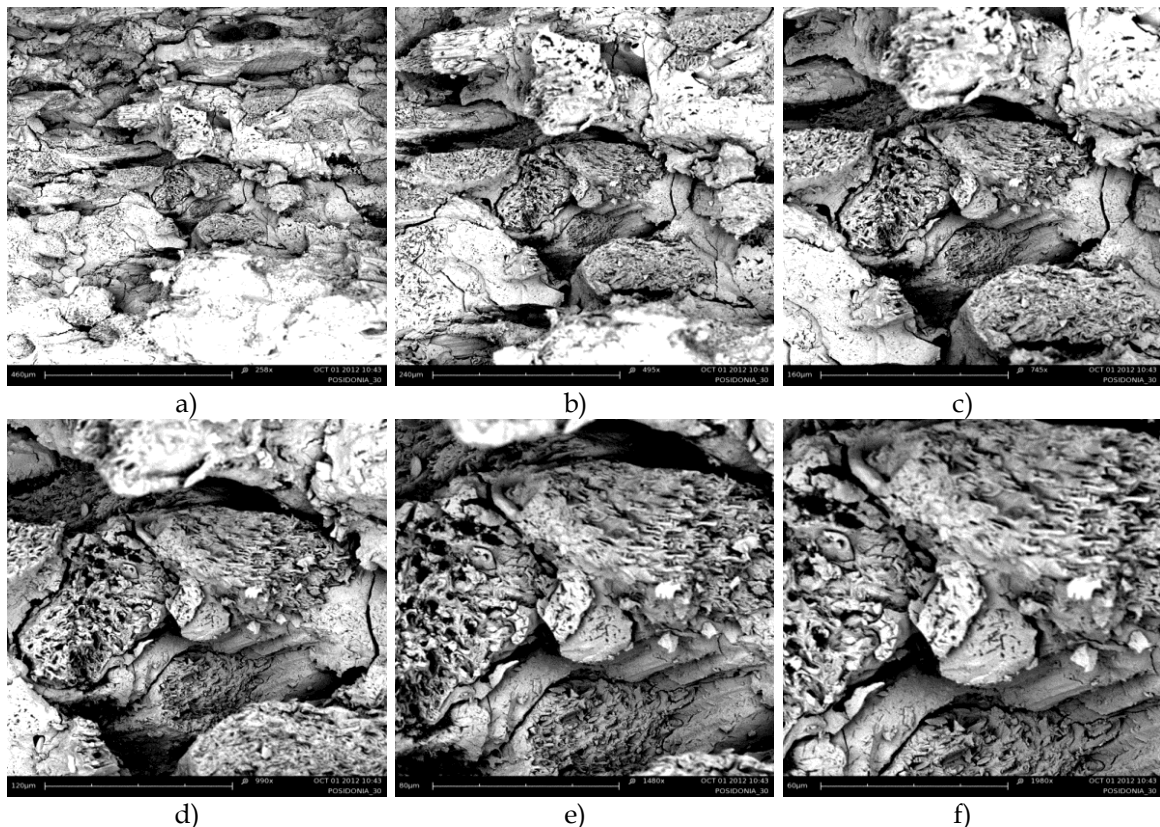
Con un contenido superior de gluten como matriz (20% en peso, **Figura IV.1. 7**), la morfología no es muy diferente a la anterior. No obstante, se ha duplicado el contenido en matriz en los compuestos y ello se refleja en incremento de la resistencia a flexión desde 22,2 MPa (compuestos con un 10% en peso de gluten) hasta casi 31 MPa en los compuestos con 20% en gluten. La cantidad de matriz ha aumentado y, con ello, se ha cohesionado en mayor extensión la estructura de fibras de PO en la matriz de gluten. Este incremento de resistencia, unido a la escasa capacidad de deformación que permiten estos compuestos lleva a módulos de flexión en torno a 4 GPa.



**Figura IV.1.7.** Imágenes SEM correspondientes a la fractura de compuestos gluten/PO con un 20% en peso de gluten, a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x, c) 750x, d) 1000x, e) 1500x y f) 2000x.

## IV. Resultados y discusión

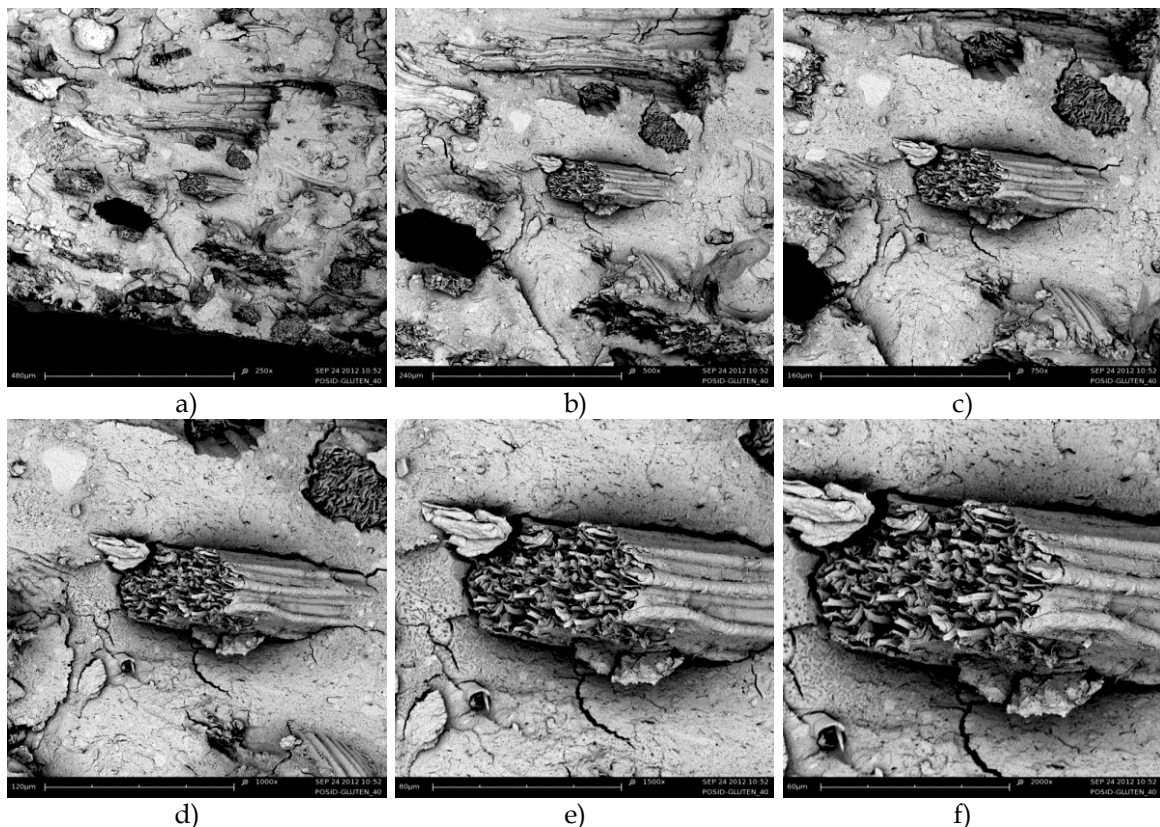
A medida que incrementa el contenido de gluten en los compuestos, se aprecia una mayor presencia de matriz en las zonas de fractura. Así pues, en los compuestos gluten/PO con un 30% en peso de gluten, ya se aprecia (sobre todo a bajos aumentos), una clara estructura de fase matriz (formada por la proteína de gluten cohesionada) y una fase dispersa formada por las fibras de PO embebidas aleatoriamente en la matriz **Figura IV.1.8**. A pesar de este cambio evidente en la morfología, se distingue un hueco u holgura entre las fibras de PO y la matriz situada alrededor. Este hecho indica una no óptima interacción fibra-matriz que, en última instancia repercute en las propiedades mecánicas. No obstante, como se ha descrito previamente, la resistencia a flexión es superior, con valores en torno a 35,4 MPa. Como se aprecia, a medida que aumenta el contenido en matriz de gluten, mejora la resistencia a la rotura, indicando una mayor cohesión en el compuesto.



**Figura IV.1.8.** Imágenes SEM correspondientes a la fractura de compuestos gluten/PO con un 30% en peso de gluten, a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x, c) 750x, d) 1000x, e) 1500x y f) 2000x.

## IV. Resultados y discusión

En los compuestos con un 40% de gluten, se alcanza el valor máximo de tensión de rotura, con valores en torno a 41 MPa y un módulo de flexión en torno a 3,8 GPa. La morfología de la superficie de fractura muestra un cambio significativo con respecto a los compuestos con menos de 30% en peso de gluten **Figura IV.1.9**. De hecho, se aprecia de forma clara y evidente la estructura bifásica con la matriz de gluten perfectamente cohesionada y homogénea en la que aparecen diversas fibras de PO embebidas. Se distingue un mayor mojado de las fibras con zonas donde el hueco fibra-matriz es relativamente reducido. Estas morfologías están perfectamente alineadas con los resultados mecánicos descritos previamente. A elevados aumentos, es claramente detectable la interacción fibra-matriz con unas fibras de PO formadas por numerosos huecos que contribuyen a la ligereza de los compuestos y una matriz homogénea alrededor.

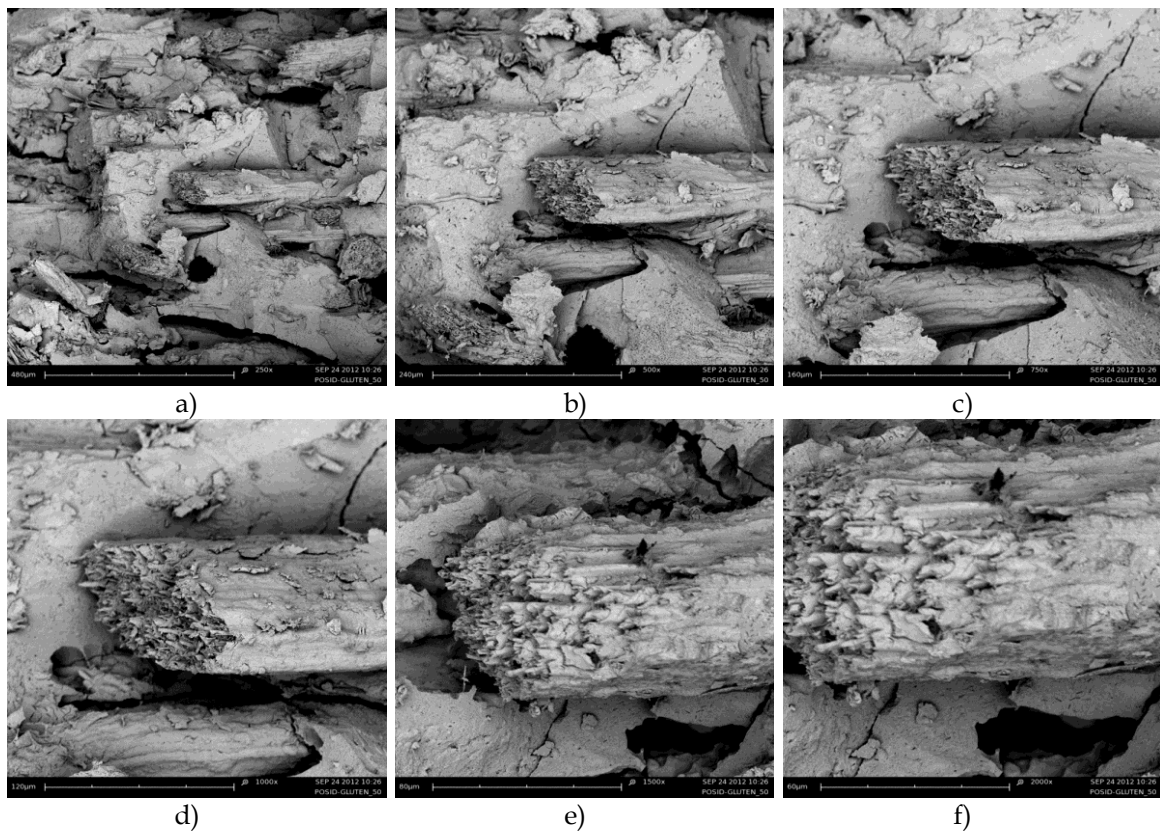


**Figura IV.1.9.** Imágenes SEM correspondientes a la fractura de compuestos PO/gluten con un 40% en peso de gluten, a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x, c) 750x, d) 1000x, e) 1500x y f) 2000x.



## IV. Resultados y discusión

Finalmente, en relación a los compuestos PO/gluten con el mayor contenido (50% en peso de gluten), se aprecia una estructura similar a la de los compuestos con un 40% de gluten, con una clara matriz de gluten en la que aparecen embebidas algunas fibras de PO. Al aumentar tanto el contenido de matriz y, teniendo en cuenta que los plásticos de gluten suelen ser rígidos si no se emplean plastificantes, se intuyen grietas en la propia matriz que, unidas a la pobre (no óptima) interacción con las fibras conducen a una resistencia mecánica inferior tal y como han revelado los ensayos mecánicos previos.



**Figura IV.1.10.** Imágenes SEM correspondientes a la fractura de compuestos PO/gluten con un 50% en peso de gluten, a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x, c) 750x, d) 1000x, e) 1500x y f) 2000x.

### IV.1.5. Propiedades termo-mecánicas.

#### IV.1.5.1. Propiedades de flexión bajo carga, HDT.

En la caracterización termomecánica del material mediante el ensayo de flexión térmica HDT, se puede observar en la **Tabla IV.1.3** que la temperatura de reblandecimiento del material disminuye con el contenido de gluten. Todo parece indicar que, la fibra de PO ofrece una elevada resistencia a flexión térmica ya que el compuesto gluten/PO con un 10% en peso de gluten ofrece valores de HDT en torno a 94,4 °C. En el rango de composiciones de gluten comprendido entre 20 - 40% en peso, los valores de HDT alcanzan una zona de meseta situada en torno a los 83 °C con una ligera tendencia decreciente con el aumento de gluten. Este hecho parece indicar que el gluten es más sensible al reblandecimiento que la fibra de PO y, con ello, los valores de HDT disminuyen a medida que aumenta el contenido en matriz de gluten. Con ello, se evidencia en los compuestos gluten/PO con un 50% en peso de gluten, caracterizados por valores de HDT de 65,3 °C, valores de HDT notablemente inferiores a los compuestos con menor contenido en gluten. A partir de los resultados obtenidos en las caracterizaciones previas, los compuestos con un contenido en gluten de 30 - 40% en peso, ofrecen el mayor equilibrio de propiedades mecánicas y termomecánicas.

**Tabla IV.1.3.** Resumen de las propiedades mecánicas de flexión térmica de compuestos gluten/PO en función del contenido en peso de gluten.

% en peso de gluten	Temperatura de flexión térmica, HDT (°C)
10	94,4 ± 3,82
20	84,5 ± 0,07
30	83,6 ± 0,07
40	82,9 ± 4,03
50	65,3 ± 0,21

---

### **IV.1.5.2. Propiedades térmicas mecánico-dinámicas (DMTA).**

Además de las propiedades mecánicas (flexión, impacto) y termomecánicas (HDT), también se ha determinado el comportamiento del material mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) en condiciones de torsión-cizalla.

La **Figura IV.1.11** muestra una representación gráfica de la variación del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en función de la temperatura para los diferentes compuestos gluten/PO desarrollados según diferentes composiciones. En ellas se observa que el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) a 40 °C es de 0,7; 1,0; 1,2 y 1,8 GPa para los compuestos que contienen 10, 20, 30 y 40 % en peso de gluten respectivamente. Estos resultados están en total concordancia con los observados previamente en relación al ensayo de flexión.

Las composiciones que contienen una menor cantidad de gluten (10% en peso) muestran un módulo de almacenamiento inicial relativamente bajo. Aunque este contenido de gluten es suficiente para obtener materiales compuestos homogéneos con una suficiente adhesión de la fibra, las propiedades mecánicas son relativamente pobres puesto que el gluten actúa sólo como un material aglutinante para proporcionar cohesión al compuesto.

Por otro lado, entre 50 °C y 90 °C se produce una disminución importante del módulo de almacenamiento, aspecto que está ligado a la transición vítrea ( $T_g$ ) de la matriz de gluten [250, 251]. A partir de 50 °C empieza un reblandecimiento de la matriz, tanto mayor cuanto mayor es el contenido de gluten en los compuestos. Los resultados obtenidos para los compuestos con un 40% en peso de gluten se ajustan con los obtenidos en ensayos de flexión, previamente descritos. La presencia de mayores cantidades de gluten conduce a una mejor transferencia de tensión, teniendo un efecto positivo en el rendimiento mecánico. Sin embargo, como el punto de reblandecimiento del gluten se encuentra en el rango de 70-80 °C, se observa una gran dependencia de las propiedades mecánicas a medida que aumenta la temperatura.

## IV. Resultados y discusión

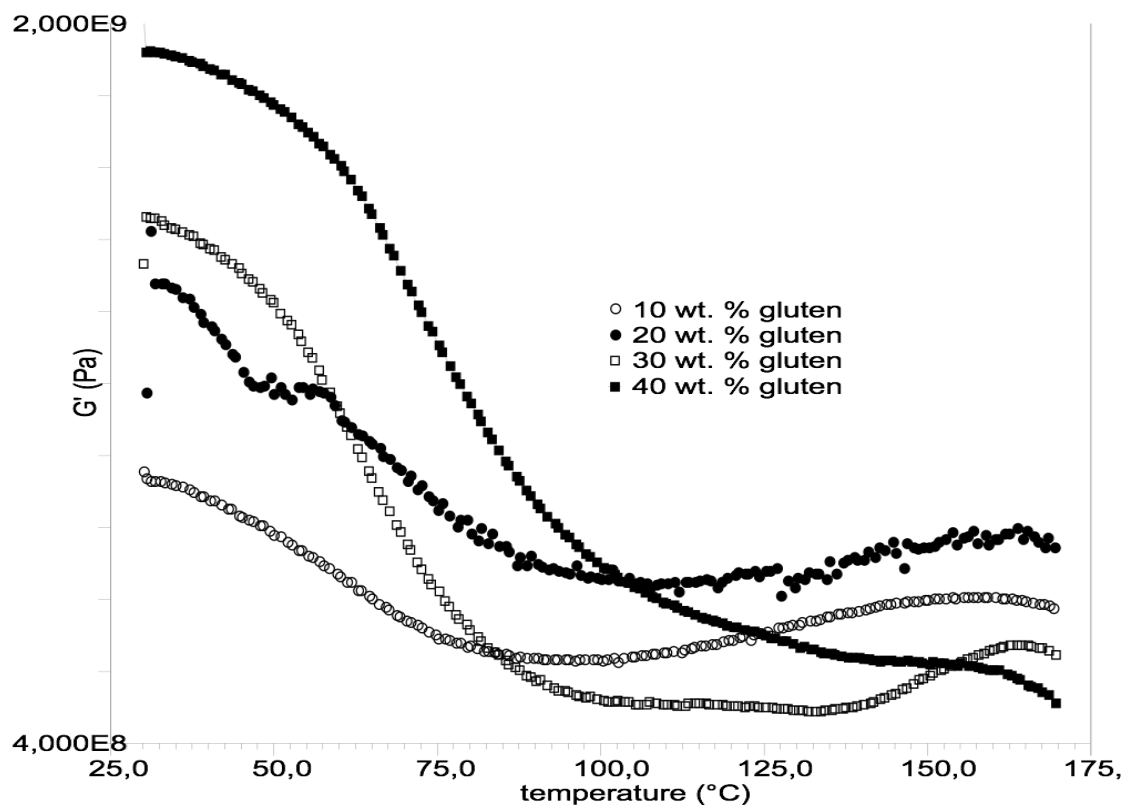


Figura IV.1.11. Variación del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en función de la temperatura para compuestos gluten/PO con diferentes contenidos en gluten.

Con el análisis DMTA, se observa que el gluten es muy sensible a las temperaturas en el rango de 70-80 °C, observándose una clara disminución en el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en este intervalo de temperatura. Esta sensibilidad de gluten a la temperatura conduce a la disminución de la estabilidad térmica cuando el contenido de gluten aumenta. Esta situación se puede evidenciar a partir de la observación de los valores de HDT de los materiales compuestos, previamente expuestos. La celulosa se caracteriza por una alta estabilidad térmica, mientras que el gluten sufre un reblandecimiento en el intervalo 70-80 °C. Por esta razón, los materiales compuestos de alto contenido de celulosa muestran mayor valor HDT si se compara con materiales compuestos con alto contenido de gluten.

### IV.1.6. Propiedades de absorción de agua.

A pesar de las numerosas ventajas que las fibras naturales poseen como sistema de refuerzo en comparación con las fibras sintéticas, es importante destacar su principal inconveniente: las fibras naturales son altamente hidrófilas. La presencia de grupos hidroxilo en la celulosa, hemicelulosa y lignina, conducen a una elevada hidrofiliidad, permitiendo atraer a las moléculas de agua estableciéndose interacciones por puentes de hidrógeno. En la **Tabla IV.1.4** se resumen los valores relativos al incremento de masa en los compuestos en función del tiempo y del contenido de gluten.

**Tabla IV.1.4.** Evolución de la ganancia en peso en compuestos de gluten/PO sumergidos en agua en función del tiempo de inmersión.

tiempo (h)	% en peso de gluten				
	10	20	30	40	50
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	39,72	31,02	22,14	19,50	18,51
2	44,00	33,88	28,96	25,06	25,29
3	49,50	41,45	34,97	30,87	30,95
6	58,29	48,50	43,53	39,74	39,93
9	61,24	54,04	51,81	44,75	45,02
24	69,54	63,87	58,92	53,38	53,52
48	75,65	69,38	66,59	59,82	58,02
72	78,09	73,09	69,71	61,60	58,08
154	80,69	79,68	74,55	63,31	58,12
202	80,78	79,83	75,59	63,81	58,15
226	80,90	79,94	76,16	63,87	58,18

## IV. Resultados y discusión

El estudio de la absorción de agua en los compuestos reforzados con fibras naturales es un factor fundamental a tener en cuenta para el diseño de los composites y la determinación de su ciclo de vida. Los compuestos de fibras naturales sometidos a atmósferas de alta humedad a menudo absorben agua afectando negativamente a las propiedades mecánicas, térmicas, etc.

Según la Figura IV.1.12 se observa que a medida que aumenta el % de PO en la los compuestos gluten/PO, se produce una mayor absorción de agua. Esto es debido, a la naturaleza de la fibra de PO, que al ser un material lignocelulósico presenta un elevado carácter hidrófilo.

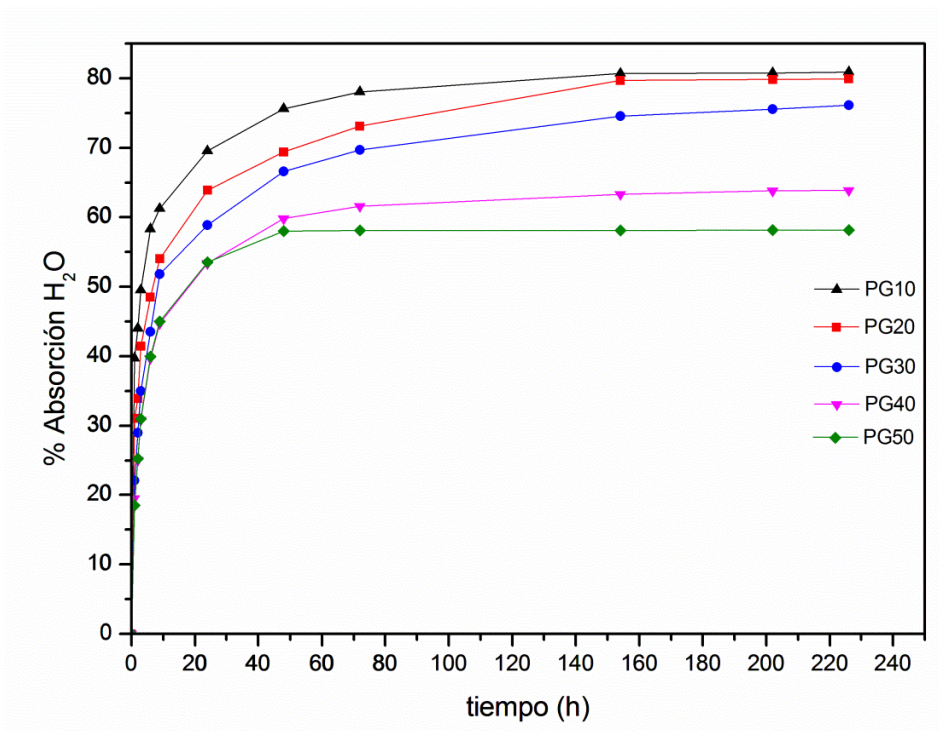


Figura IV.1.12. Incremento porcentual de absorción de agua en compuestos gluten/PO con diferentes contenidos en gluten, para diferentes tiempos de inmersión en agua.

### IV.1.7. Conclusiones parciales.

El gluten representa una opción altamente interesante para la obtención de compuestos de alto rendimiento medioambiental constituidos por residuos fibrosos de *Posidonia oceanica*. Las propiedades adhesivas del gluten son altamente positivas y permiten, al superar temperaturas del orden de 105-110 °C, la formación de una matriz completamente homogénea en la cual, aparecen dispersas de forma aleatoria las partículas fibrosas derivadas de los residuos de PO.

Si no se alcanza una temperatura mínima durante el procesado por termocompresión, el gluten no llega a cohesionar y se desmorona con facilidad (estado “*en verde*”). Sin embargo, en torno a los 120 °C, se produce un efecto de entrecruzamiento entre los diferentes residuos de aminoácidos que contienen azufre en su estructura y ello contribuye, en gran medida a la obtención de un grado de cohesión elevado.

Mediante el empleo de gluten como agente ligante o “*binder*” en compuestos con residuos lignocelulósicos es posible procesar los materiales mediante técnicas convencionales de termocompresión. A nivel de propiedades mecánicas, destaca la mejora en la resistencia a flexión a medida que aumenta el contenido en gluten. Concretamente, los compuestos gluten/PO con un 10% en peso de gluten, se caracterizan por tensiones de rotura a flexión de 22,2 MPa. Estos valores se incrementan hasta más de 40 MPa con un 40% en peso de gluten. En relación con el módulo de flexión, se incrementa desde valores en torno a 2,3 GPa para los compuestos con bajo contenido en gluten (10% en peso) hasta valores cercanos a 4 GPa en, prácticamente, todas las composiciones con contenido superior de gluten aglutinante.

Otro aspecto relevante, es la baja absorción de energía que presentan los diversos compuestos, aunque se distingue una ligera mejoría con el aumento de gluten en las formulaciones, pasando de valores de 8,33 kJ/m<sup>2</sup> para los compuestos con 10% de gluten hasta casi 10 kJ/m<sup>2</sup> en los compuestos con 50% en peso de gluten. De cualquier manera, estos valores continúan siendo relativamente bajos en comparación

## **IV. Resultados y discusión**

---

con otros materiales de ingeniería debido al elevado contenido de material lignocelulósicos en los diferentes compuestos.

El análisis mediante microscopía electrónica muestra claramente la falta de una intensa interacción en la entrecara gluten-PO que, en cierta manera, es responsable de la baja capacidad de absorción de impactos de los materiales obtenidos.

De cualquier manera, merece la pena destacar la validez de la técnica de termocompresión en la obtención de compuestos con elevados contenidos de residuos de fibras de PO con el empleo de un aglutinante de proteína de gluten. Los materiales compuestos de tipo gluten/PO obtenidos ofrecen un buen equilibrio de propiedades mecánicas y, si bien, no presentan unas propiedades a impacto excelentes, su uso en forma de tableros aglomerados para aplicaciones con escasa responsabilidad mecánica y con potencial aislamiento térmico y acústico, amplía las posibilidades de revalorización de los residuos de PO.



# **Capítulo IV.2**

**Capítulo IV.2. Materiales compuestos con residuo de fibra de *Posidonia oceanica* con matrices de biopolietileno procesados por inyección (BioPE/PO).**



### IV.2.1. Introducción.

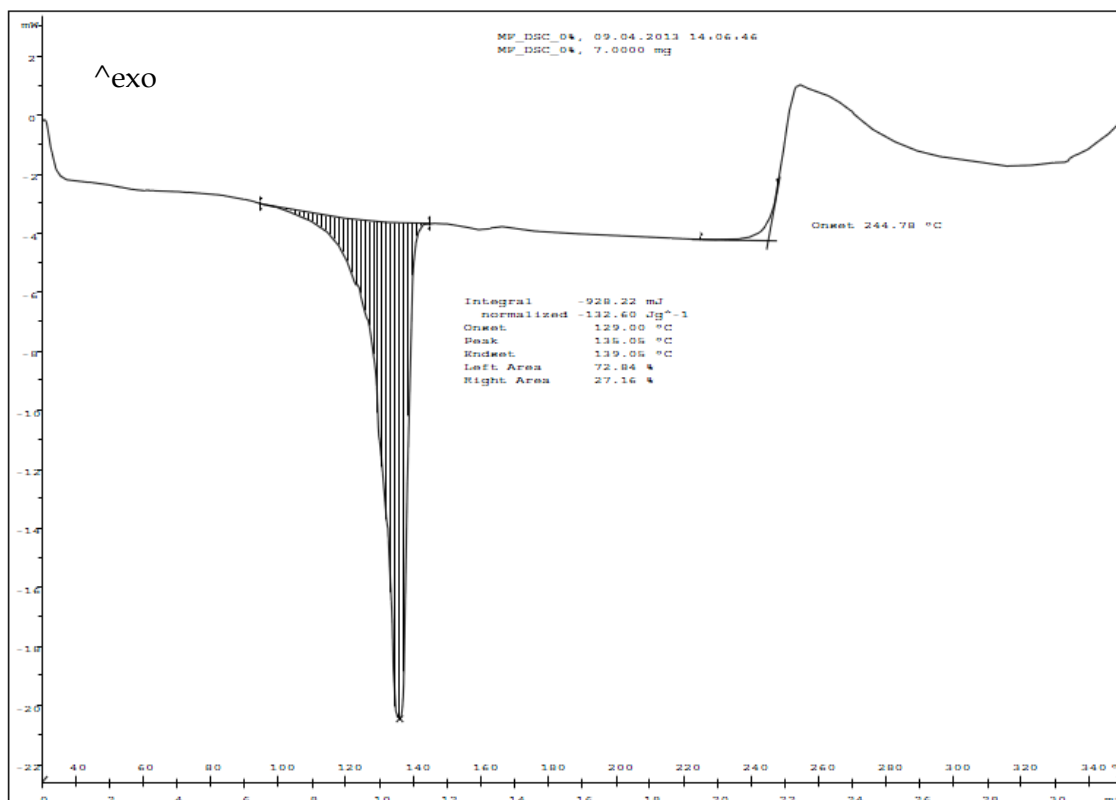
El presente capítulo resume los principales resultados obtenidos durante la caracterización previa, procesado y caracterización de materiales compuestos basados en fibras de *Posidonia oceanica* y matriz polimérica basada en BioPE, compuestos denominados BioPE/PO. Los compuestos realizados mediante inyección contienen un 5, 10, 20, 30 y 40% en peso de PO. Dichos compuestos serán comparados con una muestra de biopolietileno sin carga. La caracterización tanto de la materia prima por separado como de los diferentes materiales compuestos desarrollados se ha realizado mediante una completa batería de ensayos basados en técnicas térmicas (DSC y TGA), mecánicas (flexión, tracción, impacto y dureza), termomecánicas (índice de fluidez, HDT, DMA y TMA), morfológicas (microscopía óptica y SEM) y finalmente estudio de la absorción de agua (*water uptake*).

### IV.2.2. Caracterización previa de materiales de partida.

Tanto la matriz polimérica basada en biopolietileno como la PO se han caracterizado previamente a su uso mediante ensayos térmicos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y mediante termogravimetría (TGA). En el caso del BioPE, el análisis se ha realizado a partir de la granza.

En primer lugar, se muestra el ensayo realizado sobre la matriz polimérica de BioPE. La **Figura IV.2.1** muestra cómo el DSC del BioPE posee un pico endotérmico cuyo pico indica una temperatura de fusión situada en 139 °C. La integral normalizada del proceso endotérmico de fusión posee un valor de 132 J/g. Además, la gráfica aporta información del proceso de degradación termo-oxidativa, apareciendo el inicio de un proceso exotérmico alrededor de los 244 °C.

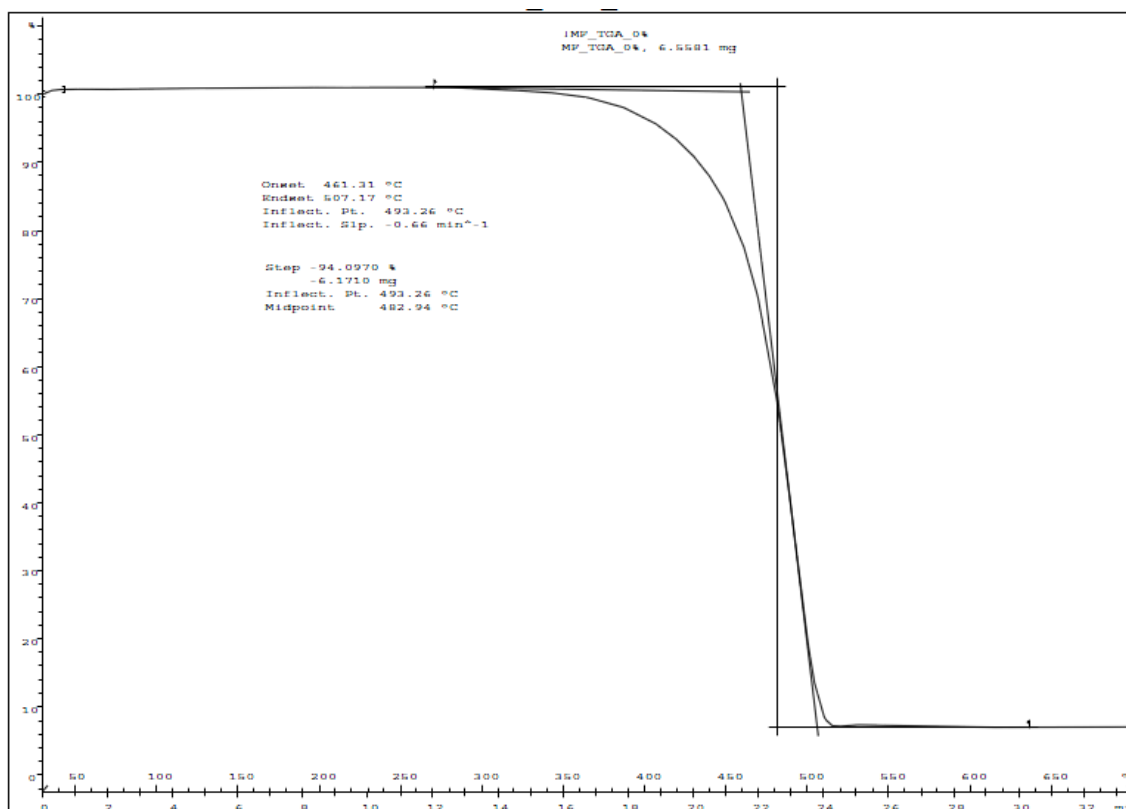
## IV. Resultados y discusión



**Figura IV.2.1.** Gráfico calorimétrico DSC del BioPE sometido a programa térmico de calentamiento dinámico.

En cuanto al termograma TGA **Figura IV.2.2** obtenido sobre el BioPE, éste nos aporta información sobre las temperaturas de degradación del material. Se puede apreciar cómo a partir de los 340 °C se inician los procesos de descomposición del material, lo que repercute en una pérdida de masa. Dicho proceso de descomposición del BioPE finaliza alrededor de los 510 °C, implicando una pérdida de masa superior al 94%. El punto de inflexión durante este proceso de degradación se encuentra a los 493 °C, temperatura tomada como referencia como punto de máxima velocidad de descomposición. El 6% de la masa restante presente en el crisol se debe a cenizas y residuo no degradado durante el calentamiento.

## IV. Resultados y discusión



**Figura IV.2.2.** Gráfico termogravimétrico TGA de BioPE sometido a programa térmico de calentamiento dinámico hasta descomposición

Por tanto, en líneas generales la caracterización térmica del BioPE indica que el pico de fusión está situado en 139 °C y empieza a sufrir una degradación termo-oxidativa a una temperatura de 244 °C. Los procesos de pérdida de masa, no se inician hasta superados los 340 °C.

En cuanto a la caracterización previa de la PO, como se ha comentado en anteriores apartados, el análisis mediante DSC no aporta información sustancial, ya que no experimenta transiciones térmicas similares a las de los típicos polímeros. No ocurre lo mismo con el TGA, ya que esta aporta múltiple información sobre los diferentes procesos de degradación presentes en la PO. En la **Figura IV.2.3** se puede apreciar cómo el termograma realizado sobre la PO tal cual es recolectada muestra una pérdida de masa correspondiente al 10% debido a la presencia de humedad y cuya temperatura de inicio empieza alrededor de los 100 °C. Posteriormente, a partir de los

## IV. Resultados y discusión

250 °C se puede apreciar la descomposición de dos componentes presentes en la PO como son la celulosa y la hemicelulosa. Dicho pico se solapa con un tercero, apreciable por un cambio de pendiente de la curva, perteneciente a la descomposición de la lignina. Dicho proceso de degradación finaliza en torno a los 550-600 °C.

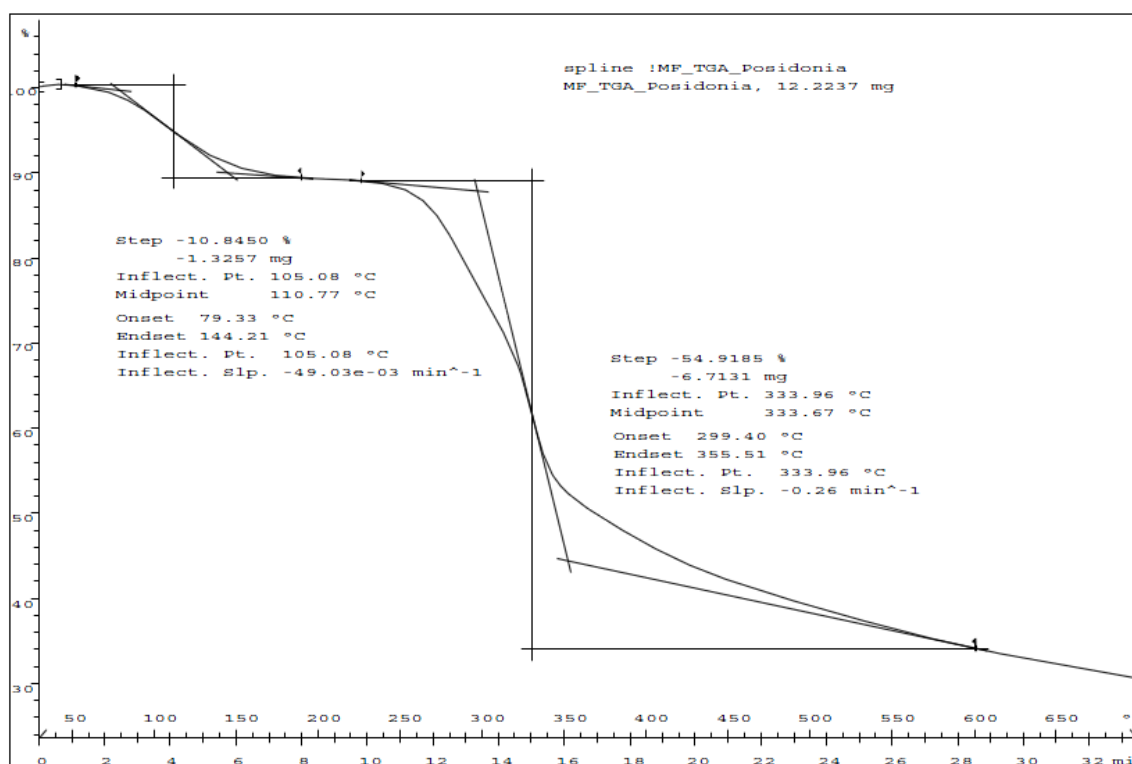
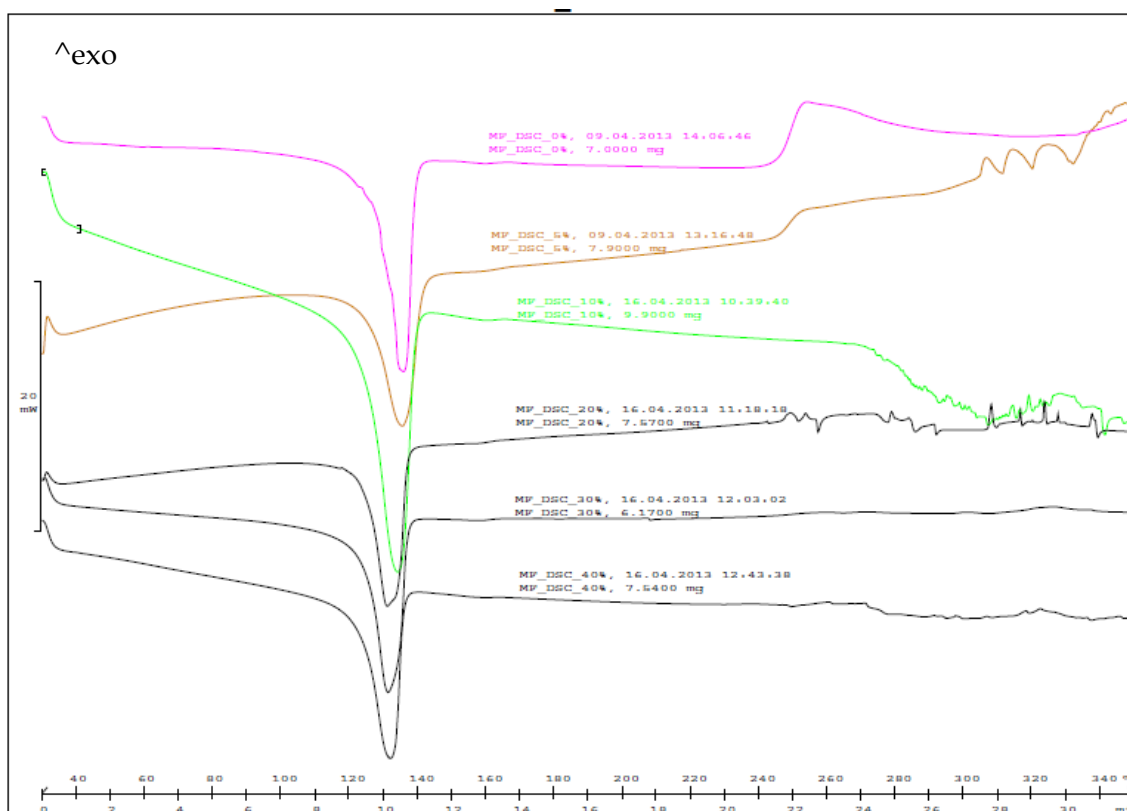


Figura IV.2.3. Gráfico termogravimétrico TGA de *Posidonia oceanica* sometida a programa térmico de calentamiento dinámico hasta descomposición

### IV.2.3. Propiedades térmicas de compuestos BioPE/PO.

#### IV.2.3.1. Propiedades térmicas obtenidas mediante DSC.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos mediante DSC sobre los diferentes materiales compuestos basados en PO y BioPE. La **Figura IV.2.4** muestra los gráficos calorimétricos superpuestos tanto para el BioPE sin carga, tomado como referencia, como para los compuestos BioPE/PO inyectados con un 5, 10, 20, 30 y 40% en peso de PO.



**Figura IV.2.4.** Gráficos DSC de compuestos BioPE/PO sometidos a programa térmico de calentamiento dinámico.

## IV. Resultados y discusión

Si se comparan los resultados de los diferentes materiales compuestos con el BioPE sin carga se puede apreciar cómo, los dos parámetros más relevantes, temperatura de fusión y el calor de fusión, apenas sufren variación. La **Tabla IV.2.1** resume los resultados obtenidos. En cuanto a la temperatura de fusión, las muestras con cargas de PO llegan a ser unos 3 °C superiores respecto a la muestra sin tratamiento. Esto puede ser debido a la presencia de grupos fenólicos presentes en la PO [292]. En cuanto a la temperatura de degradación observada mediante las calorimetrías, se puede apreciar cómo tiene la misma tendencia. Las muestras con PO poseen una escasamente superior temperatura de degradación. Algunos autores han estudiado mediante DSC muestras con PO obteniendo resultados similares [293]. Por otra parte, el calor de fusión ligado a este proceso endotérmico comprende valores entre los 104 J/g y los 138 J/g, siendo diferencias de calor de fusión poco significativas. Esto indica que la adición de PO a la matriz de BioPE no causa un descenso significativo en las propiedades térmicas de los compuestos, sino que además la presencia de antioxidantes naturales puede tener efectos positivos.

**Tabla IV.2.1.** Resumen de las propiedades térmicas obtenidas mediante DSC para el biopolitileno y los diferentes materiales compuestos BioPE/PO.

% en peso de PO	Temp, de fusión (°C)	Temperatura Degradación (°C)	Calor de fusión ( $\Delta H$ , J/g)
0	137,4	232,5	132,6
5	140,2	233,5	109,4
10	140,5	233,8	137,6
20	138,8	233,8	104,4
30	138,3	233,9	138,7
40	138,4	233,9	109,9



## IV. Resultados y discusión

### IV.2.3.2. Propiedades térmicas obtenidas mediante TGA.

Respecto al análisis realizado a los diferentes materiales compuestos mediante TGA, aquí si se aprecia una notable diferencia entre el BioPE sin carga y los materiales compuestos BioPE/PO. Mientras que el BioPE solo muestra un proceso de degradación perteneciente a la propia degradación de las cadenas de enlaces C-H, los materiales compuestos ofrecen los escalones correspondientes a la propia matriz polimérica, como se ha explicado para el BioPE y la degradación de los principales componentes de la PO (celulosa, hemicelulosa y lignina).

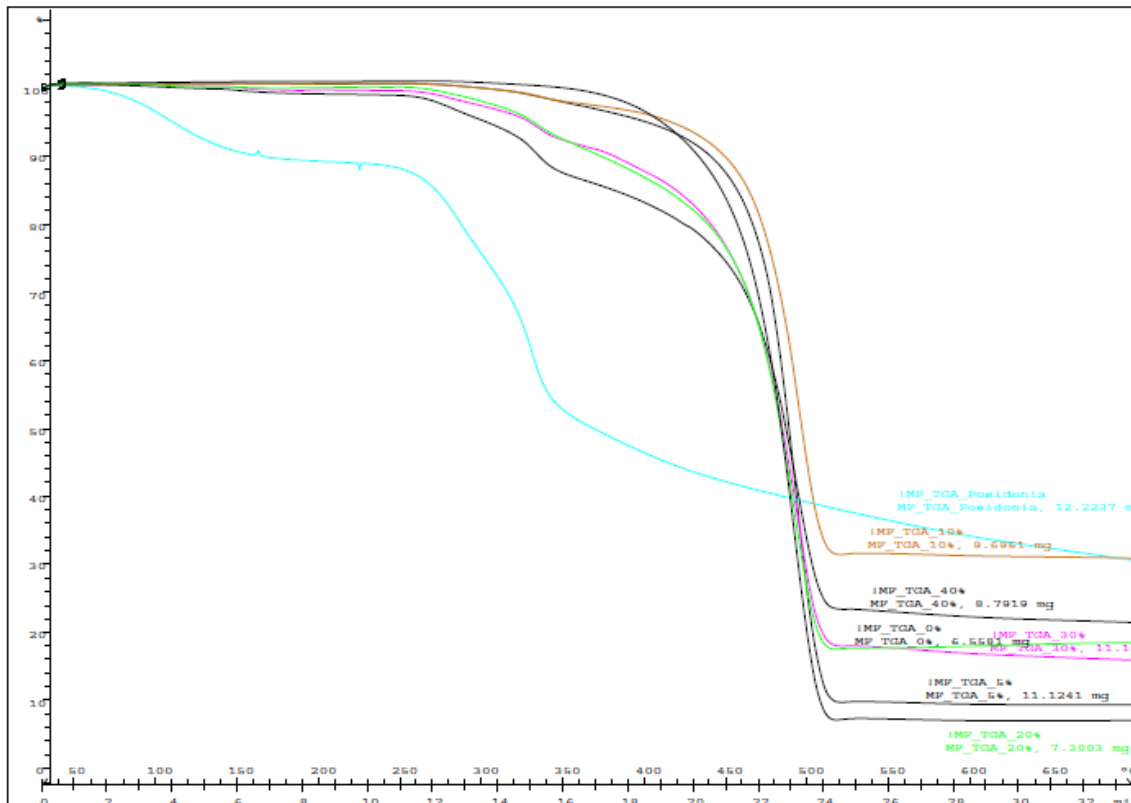


Figura IV.2.5. Termogravimetrías de BioPE y compuestos BioPE/PO sometidos a programa térmico de calentamiento dinámico hasta su descomposición.

## IV. Resultados y discusión

En la **Tabla IV.2.2** se resumen los datos pertenecientes al primer escalón visible en la degradación de las muestras, mientras que la **Tabla IV.2.3** muestra los datos del segundo escalón.

**Tabla IV.2.2.** Resumen de las propiedades térmicas obtenidas en el primer escalón de degradación del TGA para el BioPE y los diferentes materiales compuestos BioPE/PO.

% en peso de PO	Temp. Inicial (°C)	Temp. Final (°C)	Ratio Masa Residual (%)
0	-	-	-
5	250,0	390,5	4,9
10	250,0	390,5	8,9
20	250,0	390,5	12,1
30	250,0	390,5	13,2
40	138,4	390,5	14,8

**Tabla IV.2.3.** Resumen de las propiedades térmicas obtenidas en el segundo escalón de degradación del TGA para el BioPE y los diferentes materiales compuestos BioPE/PO.

% en peso de PO	Temp. Inicial (°C)	Temp. Final (°C)	Ratio Masa Residual (%)
0	389,5	520,4	92,8
5	390,5	520,4	86,1
10	390,7	521,0	74,3
20	391,1	519,7	70,4
30	390,4	518,2	68,7
40	392,1	521,3	61,5

## **IV. Resultados y discusión**

---

Los resultados mostrados en las dos tablas anteriores, indican cómo las muestras con PO empiezan a perder masa alrededor de los 235 °C finalizando el proceso de degradación cerca de los 520 °C. Los datos correspondientes al primer escalón pertenecen a la degradación de la PO. Sin embargo, hay que destacar que, en todos los compuestos desarrollados, la temperatura inicial de degradación del primer escalón, se incrementa por encima de los 15 °C. Esto sugiere que la estabilidad térmica que proporciona la PO dentro de la matriz polimérica de BioPE es mayor. Como es de esperar, a medida que el contenido de PO aumenta en los compuestos, el ratio de pérdida de masa es superior.

En cuanto al segundo escalón, éste corresponde a la degradación de las cadenas poliméricas presentes en el BioPE. Como puede apreciarse en la gráfica y en las tablas, la temperatura de inicio de la degradación se encuentra en torno a los 350 °C, perdiendo prácticamente el 92% de la masa alcanzados los 520 °C. De la misma forma que se apreció en el escalón perteneciente a la degradación de la PO, el inicio de este segundo proceso degradativo se incrementa desde los 350 °C hasta por encima de los 390 °C. Por lo tanto, parece existir un efecto sinérgico mediante el retraso de los procesos de degradación tanto de la PO como de la matriz de BioPE, como consecuencia de la presencia de compuestos fenólicos presentes en la propia PO [294].

### **IV.2.4. Propiedades mecánicas de compuestos BioPE/PO.**

#### **IV.2.4.1. Propiedades mecánicas a flexión.**

En el siguiente apartado se muestran los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización mecánica utilizadas para cada una de las muestras de los compuestos BioPE/PO obtenidos por inyección con diferentes contenidos en fibra de PO.

De la misma forma que se ha procedido con el capítulo correspondiente a los compuestos gluten/PO, el análisis de los resultados obtenidos en el ensayo de flexión

## IV. Resultados y discusión

---

de las diferentes probetas de cada uno de los materiales fabricados, permite determinar la resistencia a la rotura en flexión y el módulo elástico a flexión. El valor que se muestra para cada parámetro de la **Tabla IV.2.4** surge como media de un mínimo de 5 ensayos para cada compuesto.

**Tabla IV.2.4.** Resumen de las propiedades mecánicas a flexión de compuestos BioPE/PO en función del contenido en peso de PO.

% en peso de PO	Resistencia Máxima a Flexión (MPa)	Módulo Flexión (MPa)
0	23,0 ± 0,4	723 ± 12,6
5	25,4 ± 0,5	888 ± 22,0
10	27,0 ± 0,3	1037 ± 25,7
20	29,8 ± 0,2	1190 ± 22,9
30	30,3 ± 0,2	1430 ± 32,3
40	30,8 ± 0,3	1762 ± 22,6

Con el objetivo de facilitar la comprensión y visualización de los resultados obtenidos los valores de la resistencia a la rotura a flexión se representan en la **Figura IV.2.6**. Se puede apreciar cómo comparados con la muestra sin carga de fibras de PO todos los compuestos poseen mayor resistencia a la rotura. El máximo valor se alcanza con un 40% en peso de PO con una resistencia de 30,8 MPa.

## IV. Resultados y discusión

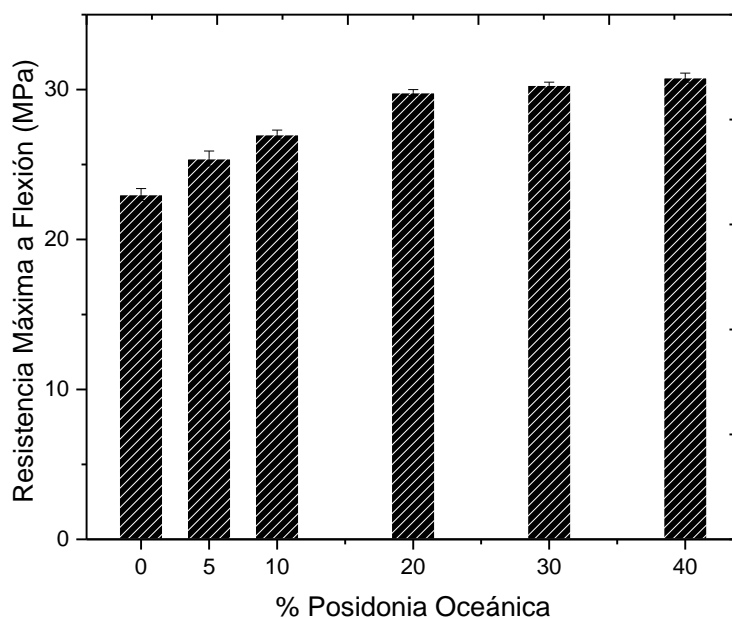


Figura IV.2.6. Representación gráfica de los valores de resistencia a rotura de los compuestos BioPE/PO sometidos a flexión.

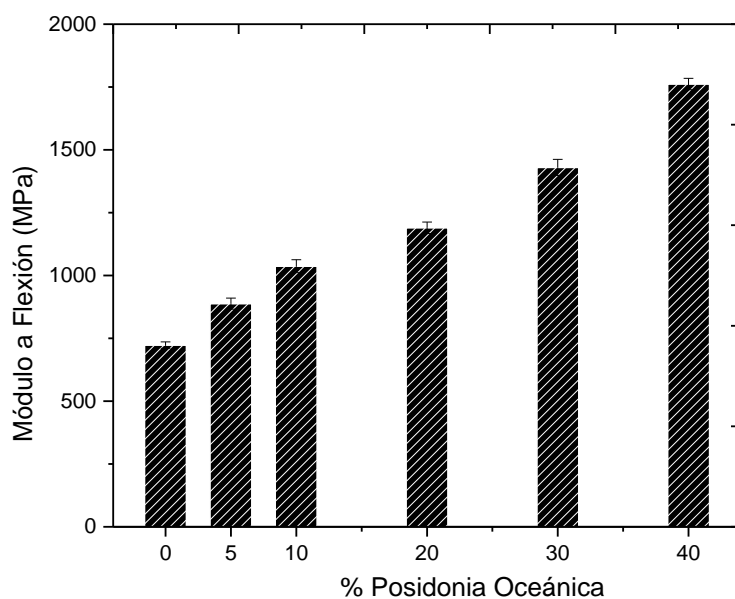


Figura IV.2.7. Representación gráfica de los valores de módulo de flexión de los compuestos BioPE/PO sometidos a flexión.

## IV. Resultados y discusión

Por otra parte, la representación gráfica del módulo de flexión **Figura IV.2.7** permite observar fácilmente cómo, al igual que lo observado con la resistencia máxima, el mayor valor del módulo de flexión, se obtiene para el compuesto con un 40% en peso de PO. Dicho compuesto posee un módulo de 1762 MPa, lo que supone un incremento de más de un 140% respecto al valor del BioPE sin PO.

### IV.1.3.2. Propiedades mecánicas a tracción.

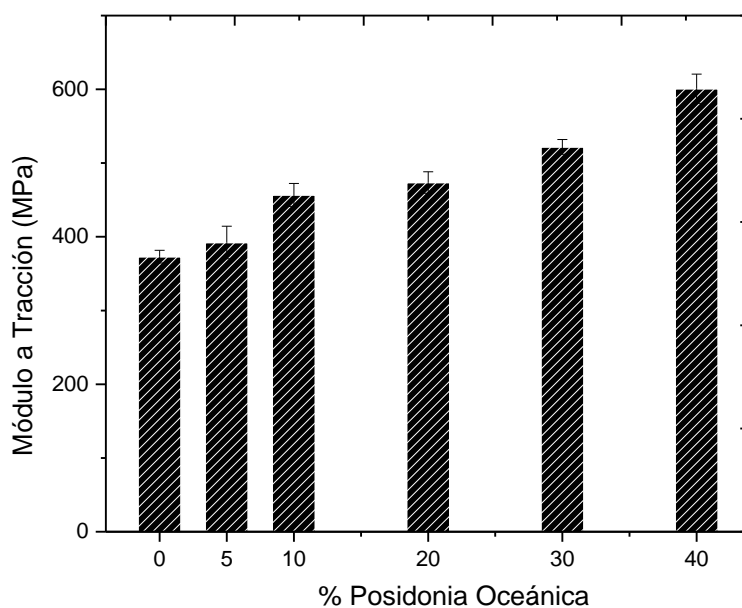
En cuanto al ensayo mecánico de tracción, los principales parámetros se resumen en la **Tabla IV.2.5**. De la misma forma que se ha observado mediante el ensayo de flexión, se puede apreciar, cómo a medida que los compuestos poseen mayor porcentaje de PO las propiedades mecánicas resistentes aumentan, tal y como se aprecia en el módulo de tracción. No se distingue un cambio significativo, sin embargo, en la resistencia máxima, permaneciendo en valores muy similares respecto al BioPE sin cargar. Finalmente, las propiedades dúctiles sí se ven fuertemente reducidas, tal y como se aprecia en los valores del alargamiento.

**Tabla IV.2.5.** Resumen de las propiedades mecánicas a tracción de compuestos BioPE/PO en función del contenido en peso de PO.

% en peso de PO	Módulo de Tracción (MPa)	Resistencia Máxima a Tracción (MPa)	Alargamiento (%)
0	373,0 ± 8,6	19,6 ± 0,2	520,1 ± 8,8
5	392,2 ± 22,1	17,9 ± 1,4	18,9 ± 1,7
10	456,8 ± 15,6	18,9 ± 0,9	10,5 ± 2,8
20	473,6 ± 14,6	19,4 ± 0,5	7,1 ± 0,5
30	521,9 ± 10,0	19,5 ± 0,1	5,4 ± 0,3
40	600,9 ± 19,8	18,9 ± 0,5	3,3 ± 1,4

## IV. Resultados y discusión

Con el fin de facilitar la comparativa de los resultados obtenidos, la **Figura IV.2.8** muestra la representación gráfica de los valores de módulo de tracción. Tal y como se aprecia, el valor del módulo de tensión del BioPE sin cargar está cercano a los 373 MPa. Este valor aumenta hasta valores del 521 MPa y 600 MPa, para las muestras con un 30 y un 40% en peso de fibra de PO, lo que supone incrementos de más del 40 y del 60% respectivamente.

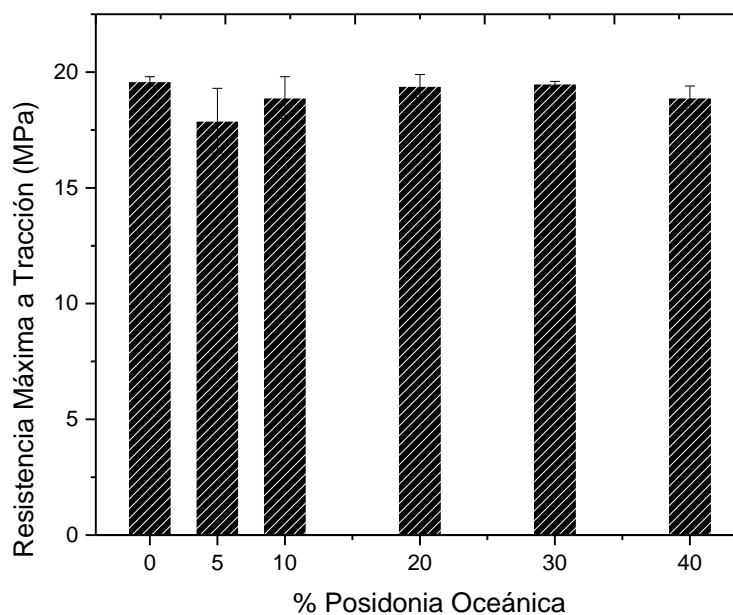


**Figura IV.2.8.** Representación gráfica de los valores de módulo de tracción de los compuestos BioPE/PO.

En lo que respecta a la tensión máxima de rotura, los valores permanecen, interesantemente, prácticamente constantes en torno a los 18-19 MPa para todos los compuestos **Figura IV.2.9**. Esto indica que, aunque haya habido un brusco descenso de las propiedades dúctiles del compuesto, tal y como muestra el % de alargamiento, la tensión máxima permanece constante.

## IV. Resultados y discusión

---



**Figura IV.2.9.** Representación gráfica de los valores de resistencia máxima de los compuestos BioPE/PO.

Por su parte, la elongación o alargamiento a la rotura de los compuestos es notablemente inferior respecto a la muestra de BioPE sin cargar **Figura IV.2.10**. Mientras que el material referencia posee un alargamiento del 520%, la muestra con un 40% en peso de fibra de PO alcanza solamente un alargamiento del 3,3%. Esta reducción del alargamiento es típica de los sistemas de polímeros cargados con partículas o fibras con una pobre o baja compatibilidad entre los componentes, dando lugar a un efecto concentrador de tensiones por parte de las fibras, como consecuencia de la no transmisión de las cargas a la matriz polimérica [295].



## IV. Resultados y discusión

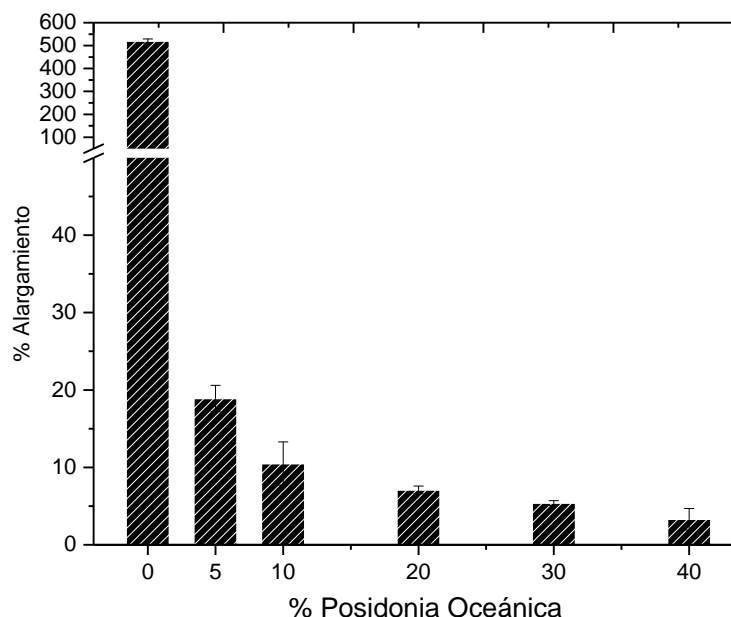


Figura IV.2.10. Representación gráfica de los valores de porcentaje de alargamiento de los compuestos BioPE/PO.

### IV.1.3.3. Propiedades mecánicas a dureza.

En este apartado se muestran los resultados correspondientes a la caracterización mecánica mediante el ensayo de dureza, concretamente con durómetro Shore y escala D. Los resultados mostrados en la **Tabla IV.2.6** surgen como un valor promedio de un mínimo de cinco medidas por muestra.

Los resultados obtenidos mediante la medida de la dureza Shore D, están en concordancia con la tendencia observada mediante el ensayo de tracción y flexión explicados anteriormente. La adición de fibras de PO tiende a reforzar mecánicamente las propiedades de los compuestos, creando materiales más resistentes y más duros, debido al efecto de refuerzo otorgado por las fibras de PO [296, 297]. Con la incorporación de un 40% de fibras de PO se consigue un incremento de más del 11% respecto a la muestra de BioPE sin cargar. La representación gráfica de los resultados se muestra en la **Figura IV.2.11**.

## IV. Resultados y discusión

Tabla IV.2.6. Resumen de la dureza Shore D de compuestos BioPE/PO en función del contenido en peso de PO.

% en peso de PO	Dureza Shore D
0	54,8 ± 1,6
5	55,6 ± 1,5
10	57,0 ± 1,4
20	59,4 ± 1,5
30	61,0 ± 1,2
40	62,0 ± 1,2

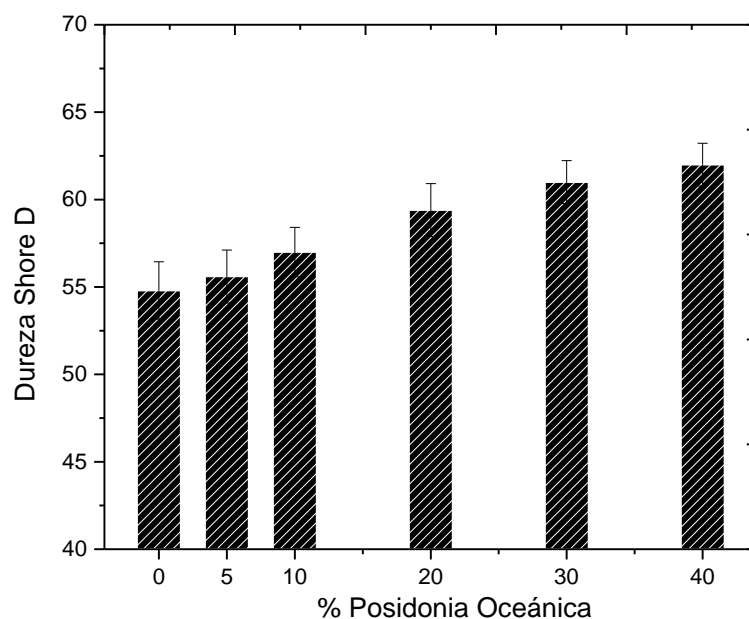


Figura IV.2.11. Representación gráfica de los valores de dureza Shore D de los compuestos BioPE/PO.

### IV.1.3.3. Propiedades mecánicas a impacto.

Finalmente, las propiedades mecánicas de los compuestos desarrollados con fibras de PO y matriz de biopolietileno se completan mediante el estudio de la energía

## IV. Resultados y discusión

---

absorbida en el ensayo de Impacto Charpy. En la **Tabla IV.2.7** se resumen los datos de resiliencia obtenidos en las diferentes muestras. Dicho resultado surge de dividir la energía de impacto de cada una de las muestras entre su sección. Esta sección, tal y como se ha determinado en el apartado experimental es de 10 mm de anchura por 4 mm de espesor, ya que son las dimensiones especificadas por la normativa correspondiente. Los resultados que se muestran son el promedio de un mínimo de cinco muestras por material.

**Tabla IV.2.7.** Resumen de la absorción de energía en el ensayo de impacto Charpy de compuestos BioPE/PO en función del contenido en peso de PO.

% en peso de PO	Resiliencia (kJ/m <sup>2</sup> )
0	2,63 ± 0,14
5	2,44 ± 0,14
10	2,46 ± 1,5
20	2,55 ± 0,03
30	2,64 ± 0,3
40	2,28 ± 0,04

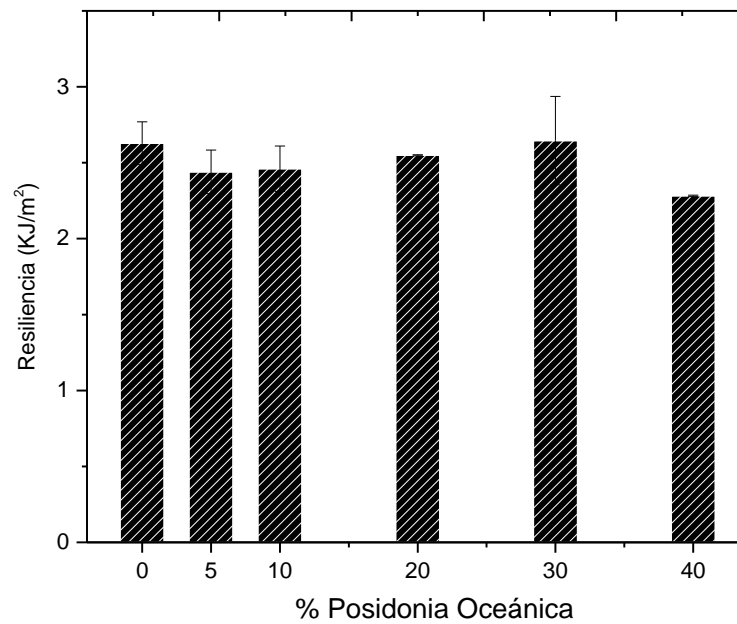
Tal y como se puede observar en la anterior tabla, la resiliencia de los materiales, en función del % de fibra de PO añadida, se mantiene en valores más o menos constantes. Dichos valores apenas varían, por ejemplo, entre un BioPE sin carga y un BioPE cargado con un 40% de fibra de PO, dicha diferencia es inferior a los 0.35 kJ/m<sup>2</sup>, lo que representa menos de un 14% de diferencia.

Si se tiene en cuenta que en el anterior ensayo de tracción el % de alargamiento disminuye drásticamente como consecuencia de la adición de fibras, en principio, se podría esperar que en el ensayo de impacto Charpy tuviera la misma tendencia. Por tanto, sorprenden positivamente los valores más o menos constantes. La resiliencia de las probetas, relacionadas con la cohesión de las partículas presentes en el material

## IV. Resultados y discusión

---

compuesto, indica cómo, a pesar de haber añadido un 40% de fibras de PO, la cohesión entre materiales parece estar en cantidades óptimas. La adición de mayores cantidades de fibra, podría repercutir en un déficit de matriz polimérica capaz de embeber y absorber toda la fibra presente, dando como consecuencia, un notable descenso en la tenacidad de las probetas. La representación gráfica de los resultados de la **Tabla IV.2.7** se pueden observar en la **Figura IV.2.12**.



**Figura IV.2.12.** Representación gráfica de los valores energía de impacto de los compuestos BioPE/PO sometidos a impacto Charpy.

### **IV.2.4. Morfología fractura compuestos BioPE/PO.**

La morfología de las superficies fracturadas en las probetas ensayadas en el test de impacto Charpy se ha evaluado utilizando microscopía óptica (mediante la toma de imágenes a 8x, 16x y 25x) y microscopía electrónica de barrido (SEM) (tomando imágenes a 500x, 1000x y 2000x). Mediante estas técnicas, y sobretodo, con la gran resolución aportada por el microscopio SEM, se puede revelar si la cohesión entre las fibras de PO añadidas, de naturaleza hidrofílica, y la matriz polimérica de BioPE, de naturaleza hidrofóbica, es óptima. Finalmente se puede establecer una correlación entre los resultados mecánicos y las imágenes de morfología obtenidas.

#### **IV.2.4.1. Morfología fracturas compuestos mediante lupa estereomicroscópica.**

En las siguientes figuras se representan las diferentes imágenes obtenidas mediante la lupa estereomicroscópica para el propio BioPE y los diferentes compuestos desarrollados BioPE/PO. De izquierda a derecha se muestran las imágenes a 8x, 16x y 25x para cada una de las muestras. Mediante estas imágenes, se puede apreciar, en primer lugar, cómo la fractura del BioPE sin ningún tipo de carga, posee una superficie lisa, pero con un ligero desgarrado de material en las inmediaciones de la superficie de fractura, como consecuencia de la ductilidad de la probeta. A medida que se analizan los diferentes compuestos, se aprecia el aumento de la densidad de pequeñas fibras de PO en la superficie de los compuestos. En las muestras con elevados contenidos de PO (30 y 40%), se puede observar cómo la gran proporción de fibras presentes en los compuestos, repercute en una superficie más rugosa y abrupta que las muestras con bajo porcentaje de fibra de PO. No obstante, mediante esta técnica no es posible estudiar la posible falta de cohesión entre fibras y polímeros.

## IV. Resultados y discusión

---

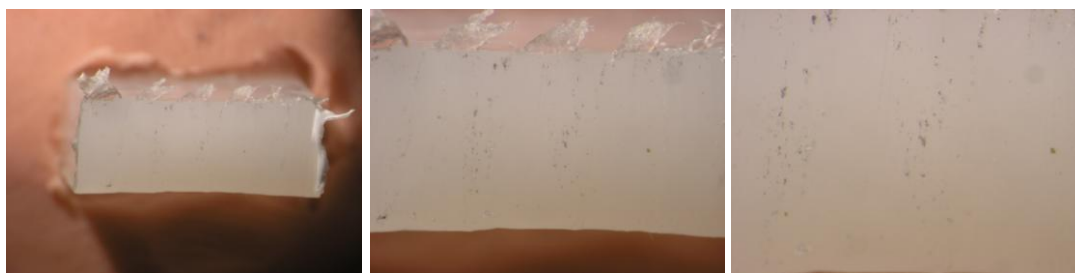


Figura IV.2.13. Imágenes de microscopía óptica a 8x, 16x y 25x para la muestra de biopolietileno.



Figura IV.2.14. Imágenes de microscopía óptica a 8x, 16x y 25x para el compuesto BioPE/PO con un 5% de fibra de PO.



Figura IV.2.15. Imágenes de microscopía óptica a 8x, 16x y 25x para el compuesto BioPE/PO con un 10% de fibra de PO.



Figura IV.2.16. Imágenes de microscopía óptica a 8x, 16x y 25x para el compuesto BioPE/PO con un 20% de fibra de PO.

## IV. Resultados y discusión

---

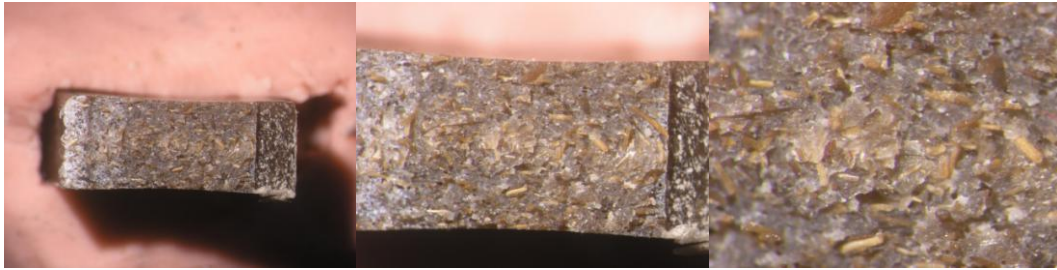


Figura IV.2.17. Imágenes de microscopía óptica a 8x, 16x y 25x para el compuesto BioPE/PO con un 30% de fibra de PO.



Figura IV.2.18. Imágenes de microscopía óptica a 8x, 16x y 25x para el compuesto BioPE/PO con un 40% de fibra de PO.

### IV.2.4.2. Morfología fractura compuestos mediante SEM.

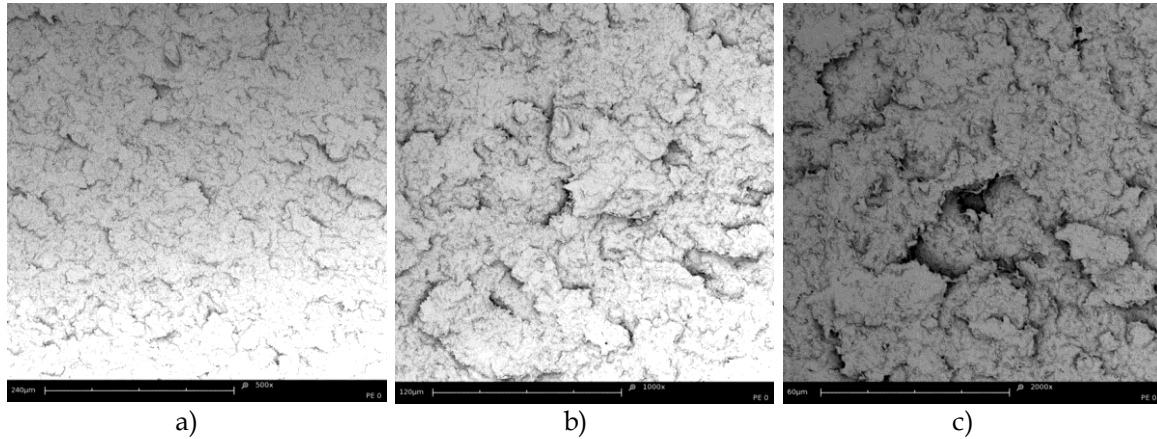
Con el objetivo de estudiar la morfología y la cohesión entre fibra y matriz, de la superficie fracturada del BioPE y de los compuestos BioPE/PO desarrollados se ha empleado microscopía electrónica de barrido (SEM) a diferentes aumentos. Esta técnica, con imágenes a 500x, 1000x y 2000x es capaz de revelar la posible interacción entre la fibra y la matriz. De esta forma se puede llegar a correlacionar las propiedades mecánicas obtenidas en el apartado anterior con las imágenes obtenidas.

Las siguientes figuras muestran, de izquierda a derecha, las imágenes obtenidas mediante SEM a 500x, 1000x y 2000x para las diferentes muestras estudiadas. La Figura IV.2.19 muestra las superficies de fractura a diferentes aumentos, correspondientes al propio BioPE sin ningún tipo de carga. Se puede apreciar cómo, la superficie se caracteriza por ser lisa, sin apenas discontinuidades y con solamente un poco de desgarro por deformación plástica del material apreciable a 1000x y 2000x. Dicha

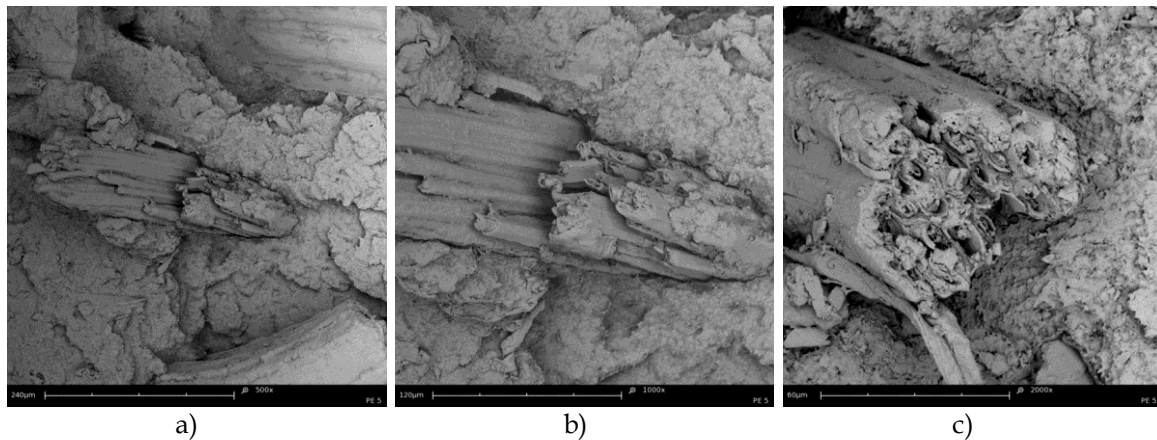


## IV. Resultados y discusión

superficie lisa y sin apenas deformación plástica es típica de polímeros sin cargas con propiedades de tenacidad medias-bajas.



**Figura IV.2.19.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para la muestra de BioPE a diferentes aumentos, a) 500x, b) 1000x y c) 2000x.



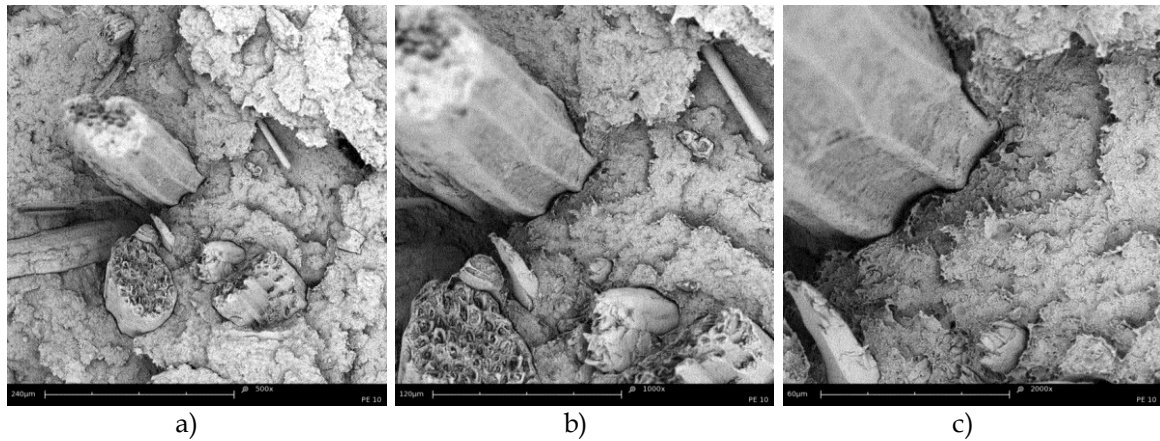
**Figura IV.2.20.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el compuesto BioPE/PO con un 5% de fibra de PO a diferentes aumentos a) 500x, b) 1000x y c) 2000x.

La **Figura IV.2.20** muestra la superficie de fractura del compuesto de BioPE y un 5% de fibra de PO. A 500x es posible apreciar la existencia de fibras dentro de la matriz de BioPE. La entrecara, tal y como se aprecia en mayor detalle en las imágenes a 1000x y 2000x, es óptima, existiendo una buena interacción entre la poca cantidad de



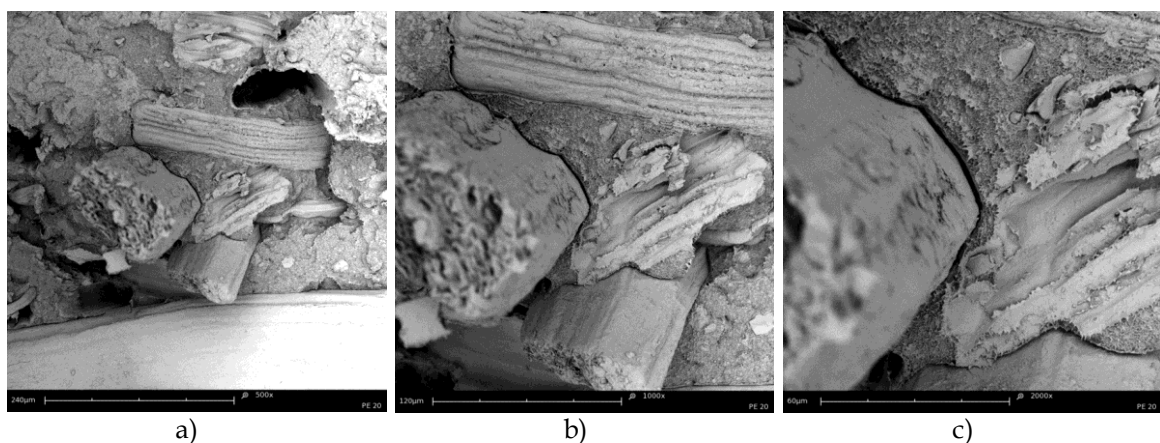
## IV. Resultados y discusión

fibra y la matriz polimérica. Como consecuencia del bajo contenido de fibra, el material actúa de forma cohesionada, siendo capaz de soportar test como el impacto Charpy.



**Figura IV.2.21.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el compuesto BioPE/PO con un 10% de fibra de PO a diferentes aumentos a) 500x, b) 1000x y c) 2000x.

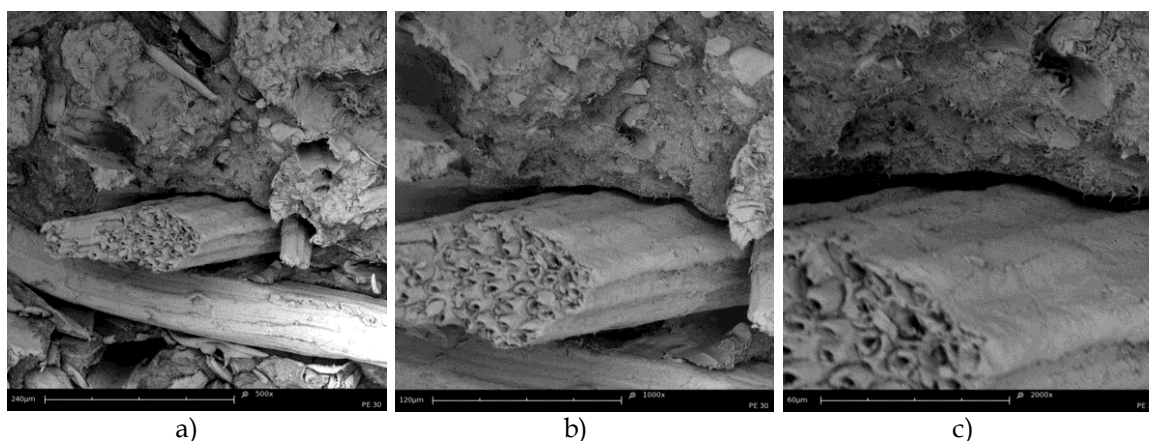
Con un contenido de fibra de PO del 10% **Figura IV.2.21**, la morfología de la superficie fracturada es muy similar. Al haber mayor contenido de fibra y menor de matriz polimérica, se puede apreciar, en las imágenes a 1000x y 2000x un ligero incremento de los fenómenos de entrecara. Existe una menor cohesión entre la fibra y la matriz. Estas muestras poseen una resiliencia del 2,45 kJ/m<sup>2</sup>.



**Figura IV.2.22.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el compuesto BioPE/PO con un 20% de fibra de PO a diferentes aumentos a) 500x, b) 1000x y c) 2000x.

## IV. Resultados y discusión

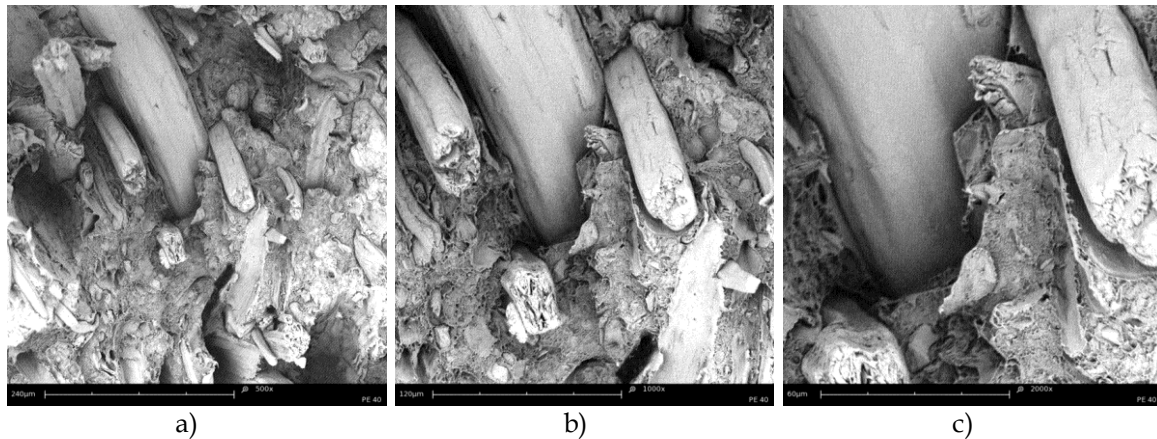
En las imágenes correspondientes a la muestra con un 20% de fibra de PO **Figura IV.2.22** ya se aprecia la gran proporción de fibra presente en el compuesto. Tal y como se observa en la imagen a 500x, existen huecos pertenecientes a fibras, que debido al déficit de matriz polimérica envolviéndolas, se han despegado durante el proceso de rotura a impacto. En las imágenes a 1000x y 2000x, se puede apreciar la baja interacción en la entrecara, aunque si bien es cierto que esta no crece en tamaño respecto a la muestra con un 10% de fibra de PO, lo que justifica que la tenacidad en el ensayo de impacto Charpy sea muy similar.



**Figura IV.2.23.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el compuesto de biopolietileno y un 30% de fibra de PO a diferentes aumentos a) 500x, b) 1000x y c) 2000x.

En la muestra con un 30% de fibra de PO **Figura IV.2.23** se aprecia la gran cantidad de fibras de PO presentes en todas las direcciones sin una orden aparente. La gran cantidad de fibras se traduce en un menor contenido de matriz de BioPE, lo cual se puede apreciar en algunas de las fibras. Parte de las fibras son despegadas durante el proceso de rotura, tal y como se aprecian en los huecos de la imagen a 500x. En las imágenes de mayores aumentos, de nuevo se aprecia baja interacción en la entrecara entre la fibra y la matriz, pero el hueco u holgura es muy similar al observado en anteriores muestras.

## IV. Resultados y discusión



**Figura IV.2.24.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el compuesto de biopolietileno y un 40% de fibra de PO a diferentes aumentos a) 500x, b) 1000x y c) 2000x.

Finalmente, la muestra con un contenido de fibra del 40% **Figura IV.2.24** muestra cómo la gran cantidad de fibras dificulta que todas estas estén embebidas por la propia matriz de BioPE. Algunas de estas fibras, tal y como se aprecia en las imágenes, situadas de forma horizontal en la imagen, poseen una baja cohesión con la matriz, quedando éstas sin una buena cohesión con la matriz. Aunque este efecto no se ha visto repercutido en un descenso de las propiedades tenaces de las muestras en el ensayo de impacto Charpy, si da una idea de que se ha llegado a la máxima proporción posible entre fibra y matriz, ya que mayores cantidades de fibra impedirían la correcta adhesión con un déficit de matriz polimérica.

### IV.2.5. Propiedades termo-mecánicas.

En el siguiente apartado se completa la caracterización de los compuestos desarrollados mediante unas técnicas que nos aportan información mecánica bajo la influencia del efecto de la temperatura. Los polímeros y los materiales compuestos de matriz termoplástica como los estudiados en el presente apartado, son materiales cuyas propiedades finales van a depender en gran medida de la variable temperatura. Por tanto, las siguientes técnicas: ensayo de flexión térmica (HDT), análisis térmico

## IV. Resultados y discusión

---

mecánico dinámico en condiciones de torsión-cizalla (DMTA) y análisis termomecánico (TMA), nos proporcionan información sobre transiciones térmicas y propiedades mecánicas de los materiales compuestos BioPE/PO. Además de estas técnicas, también se ha estudiado el índice de fluidez (IMF) de los diferentes compuestos BioPE/PO cargados con diferentes contenidos de PO, con el objetivo de estudiar la procesabilidad de dichos compuestos.

### IV.2.5.1. Propiedades de flexión bajo carga, HDT.

El presente apartado muestra los resultados obtenidos mediante el ensayo de flexión térmica tanto del BioPE como de los materiales compuestos. Los resultados se resumen en la **Tabla IV.2.8**.

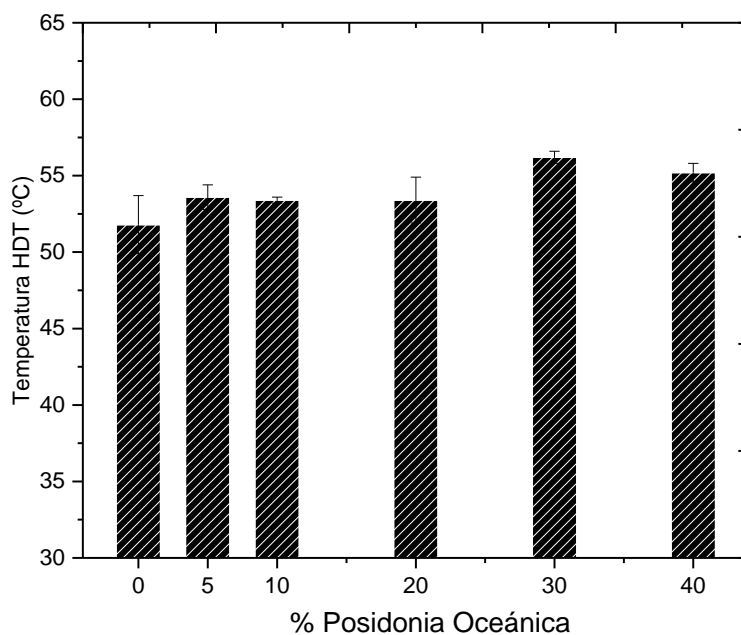
**Tabla IV.2.8.** Resumen de la temperatura de flexión térmica (HDT) de compuestos BioPE/PO en función del contenido en peso de PO.

% en peso de PO	Temperatura de flexión térmica, HDT (°C)
0	51,8 ± 1,9
5	53,6 ± 0,8
10	53,4 ± 0,2
20	53,4 ± 1,5
30	56,2 ± 0,4
40	55,2 ± 0,6

En la caracterización termomecánica mediante la temperatura HDT se puede observar cómo a medida que se aumenta el contenido de fibra de PO presente en los compuestos, la temperatura de HDT aumenta. La mayor proporción de fibras de PO otorga a los compuestos una mayor resistencia a flexión térmica. Las muestras con un

## IV. Resultados y discusión

30 y 40% de fibra de PO tienen valores un 8,5% y un 6,5% superiores a los del BioPE. La matriz polimérica de BioPE, al tratarse de un material termoplástico, posee unas propiedades mecánicas más influenciadas por el efecto de la temperatura. A partir de los resultados presentes en la **Tabla IV.2.8** se lleva a cabo la representación gráfica de la **Figura IV.2.25**.



**Figura IV.2.25.** Representación gráfica de los valores de temperatura de flexión térmica (HDT) para los diferentes compuestos BioPE/PO.

### IV.2.5.2. Propiedades térmicas mecánico-dinámicas (DMTA).

Las propiedades térmicas mecánico-dinámicas se han evaluado mediante un ensayo DMTA en un reómetro oscilatorio sometiendo las probetas sólidas a condiciones de torsión-cizalla. En las siguientes gráficas se representan tres variables: módulo de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de pérdidas ( $G''$ ) y ángulo de desfase ( $\delta$ ). En color rojo se representa  $G'$ , en color azul  $G''$  y en color negro  $\delta$ . Mediante este tipo de análisis podemos observar la influencia de la temperatura en las propiedades mecánicas de los compuestos.

## IV. Resultados y discusión

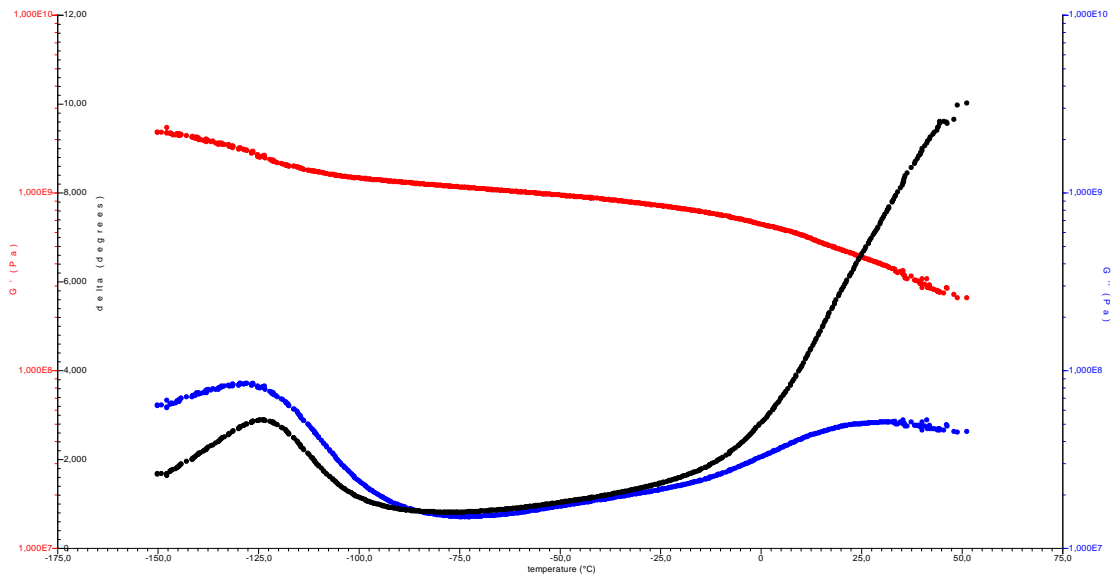


Figura IV.2.26. Representación gráfica de la variación de  $G'$ ,  $G''$  y ángulo de desfase ( $\delta$ ) en función de la temperatura para BioPE.

El BioPE posee una transición vítrea alrededor de los  $-125$  °C. Según la técnica DMTA puede ser determinado mediante tres formas: (I) el pico que aparece en la curva del ángulo de desfase ( $\delta$ ), (II) el pico que aparece en  $G''$  y (III) en el punto de inflexión de la caída de las propiedades mecánicas de  $G'$ . Aunque en función de los tres criterios utilizados puede haber pequeñas diferencias, la  $T_g$  del material virgen se sitúa en los  $-125$  °C. Dicha transición repercute en un descenso de las propiedades mecánicas del material, tal y como se aprecia en  $G'$ . Una vez traspasada esta temperatura, las propiedades mecánicas se mantienen de una forma ligeramente constante, hasta temperaturas superiores a los  $40-50$  °C donde el material empieza a reblandecer por efecto de la temperatura.

Los compuestos BioPE/PO con porcentajes de fibra de PO entre un 5 y un 40% están analizados entre  $-50$  °C y  $100$  °C. Por tanto, la transición vítrea de la matriz de BioPE no puede observarse, aunque debido a encontrarse a una temperatura por debajo de los  $-125$  °C, las posibles variaciones por adición de fibras de PO en esta transición son limitadas. En líneas generales se puede apreciar cómo las propiedades mecánicas disminuyen ligeramente a medida que aumenta la temperatura. Esto es

## IV. Resultados y discusión

debido a la mayor movilidad de las moléculas poliméricas por efecto del calentamiento.

El módulo de almacenamiento ( $G'$ ), en líneas generales, a temperatura ambiente de 25 °C supera los 900 MPa. Dicho valor va reduciéndose progresivamente por efecto de la temperatura y a 100 °C su valor se ha reducido hasta 225 MPa, tal y como se aprecia en la evolución de  $G'$ . Este hecho indica un claro reblandecimiento provocado por la temperatura.

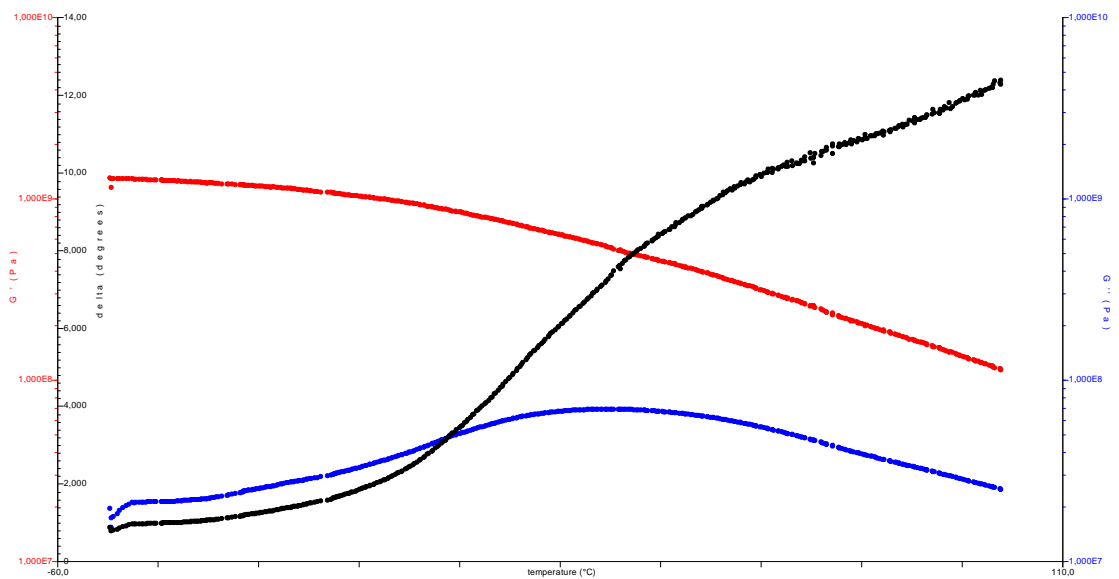


Figura IV.2.27. Representación gráfica de la variación de  $G'$ ,  $G''$  y ángulo de desfase ( $\delta$ ) en un compuesto BioPE/PO con un 5% de PO.

## IV. Resultados y discusión

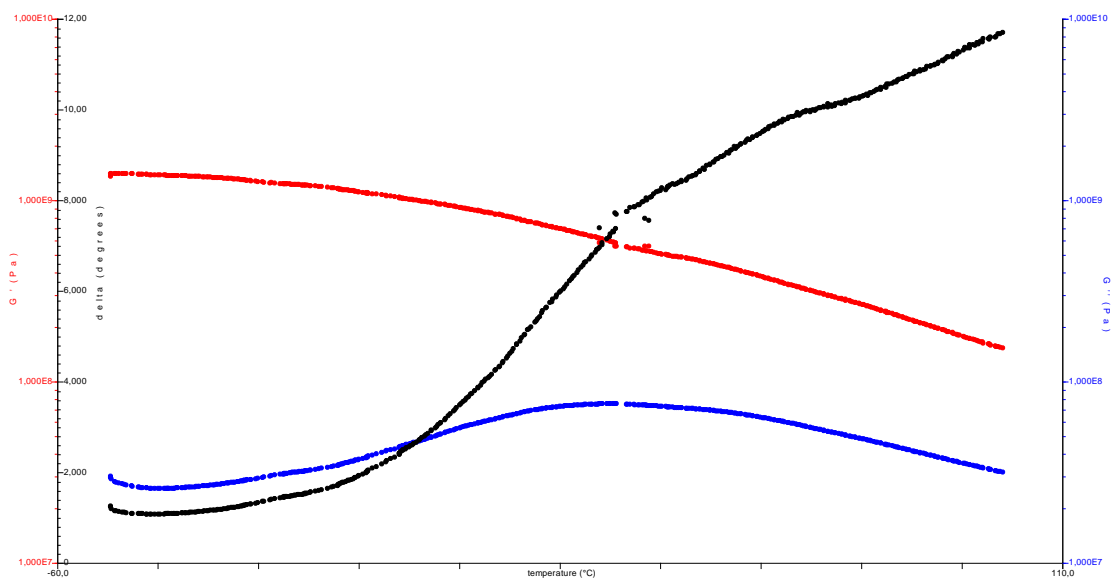


Figura IV.2.28. Representación gráfica de la variación de  $G'$ ,  $G''$  y ángulo de desfase ( $\delta$ ) en un compuesto BioPE/PO con un 10% de PO.

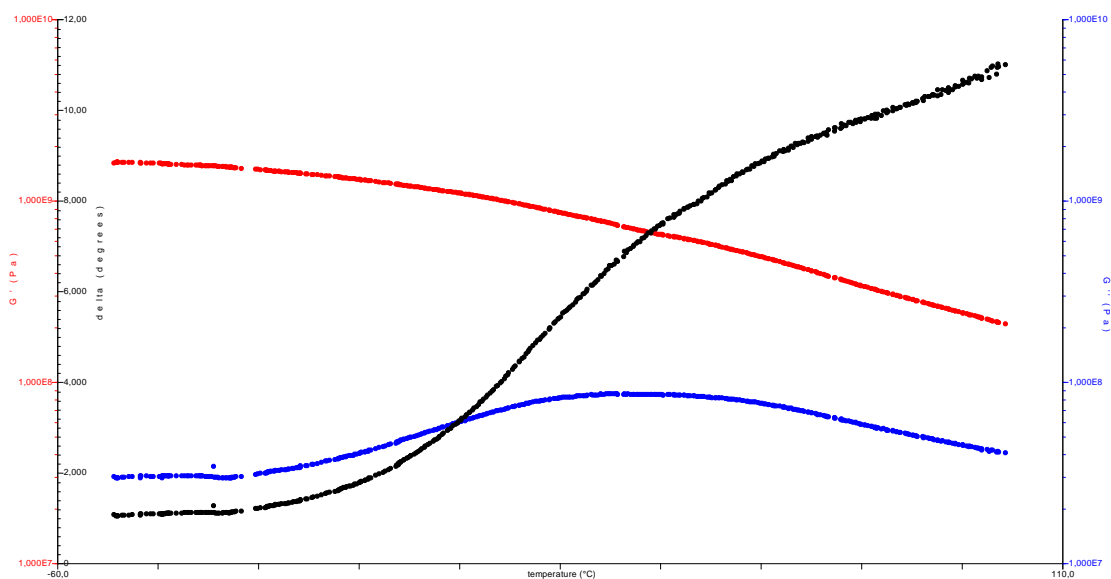


Figura IV.2.29. Representación gráfica de la variación de  $G'$ ,  $G''$  y ángulo de desfase ( $\delta$ ) en un compuesto BioPE/PO con un 20% de PO.



## IV. Resultados y discusión

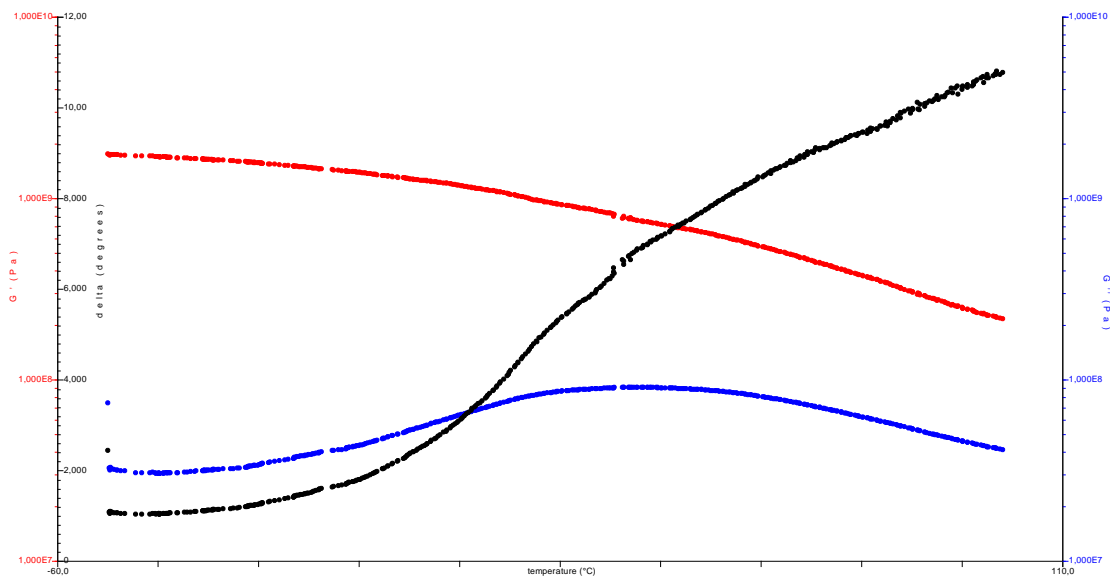


Figura IV.2.30. Representación gráfica de la variación de  $G'$ ,  $G''$  y ángulo de desfase ( $\delta$ ) en un compuesto BioPE/PO con un 30% de PO.

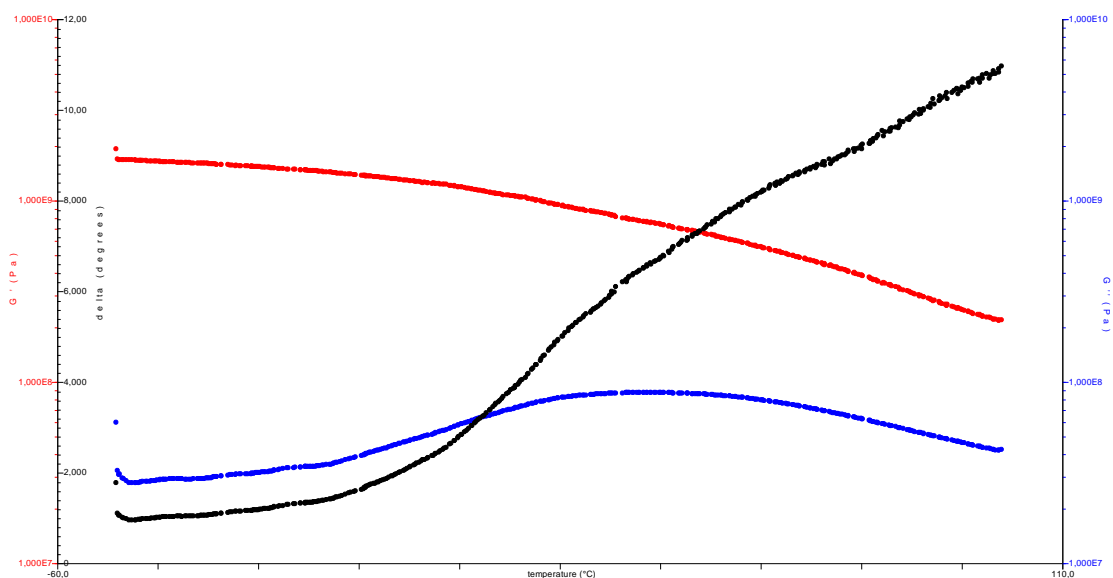
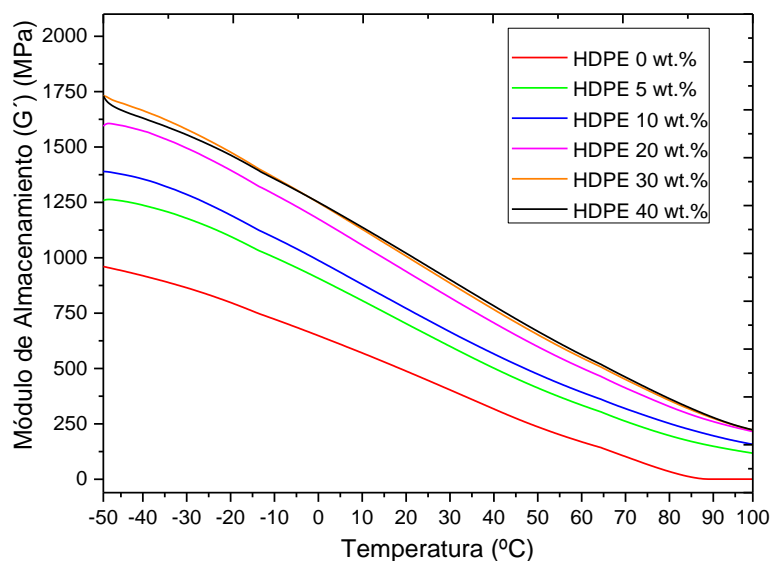


Figura IV.2.31. Representación gráfica de la variación de  $G'$ ,  $G''$  y ángulo de desfase ( $\delta$ ) en un compuesto BioPE/PO con un 40% de PO.

Las composiciones que contienen mayor proporción de fibra de PO, muestran un comportamiento mecánico más rígido y con mayores propiedades mecánicas, tal y como se observa mediante la representación de  $G'$ . Las fibras de PO actúan reforzando el material compuesto, y haciendo que éste posea un comportamiento mecánico menos

## IV. Resultados y discusión

influido por el calentamiento, ya que la fibra de origen celulósico posee menor influencia de la temperatura que la matriz polimérica. Con el objetivo de visualizar mejor cómo influye el contenido de PO en las propiedades mecánicas a torsión-cizalla de los compuestos BioPE/PO, en la **Figura IV.2.32** se representa únicamente la evolución de  $G'$  en función de la temperatura.



**Figura IV.2.32.** Representación gráfica de la variación del módulo de almacenamiento,  $G'$  para los diferentes materiales compuestos BioPE/PO.

El rango de temperaturas representado solamente alcanza los  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  por un lado porque no parece probable que la adición de fibras de PO repercuta en variaciones en la transición vítrea significativas, y, por otro lado, porque no se espera que los materiales compuestos desarrollados trabajen en rangos de temperatura inferiores en su uso durante la vida real. A estas bajas temperaturas, los materiales se caracterizan por poseer propiedades mecánicas muy elevadas, con valores de  $G'$  superiores a los 1700 MPa. No obstante, esto repercute en una fragilización del material, lo cual disminuye su aplicabilidad real. A medida que la temperatura va incrementándose, debido a la movilidad de las moléculas poliméricas <sup>[298]</sup>, las propiedades mecánicas

## **IV. Resultados y discusión**

---

disminuyen hasta alcanzar la temperatura de fusión (no representadas en el gráfico). Todos los compuestos BioPE/PO, a una temperatura de trabajo de 25 °C poseen mayores propiedades mecánicas ( $G'$ ) que el BioPE sin cargar. Solamente una adición de un 5% de PO repercute en un incremento de más del 46%, mientras que, en el caso más favorable, con un 40% de PO,  $G'$  es prácticamente un 120% superior. El comportamiento evidencia el efecto reforzante aportado por las fibras de PO y está en concordancia con los resultados mecánicos obtenidos en anteriores test, como ensayos de flexión, tracción, dureza, etc. También es remarcable como la diferencia en el valor de  $G'$  entre los compuestos con un 30% y un 40% de fibra de PO, es prácticamente inexistente. Dicha tendencia, también observable en anteriores pruebas mecánicas, indica que mayores adiciones de fibra no repercutirían en un incremento sustancial de las propiedades mecánicas del material.

### **IV.2.5.3. Propiedades termo-mecánicas (TMA).**

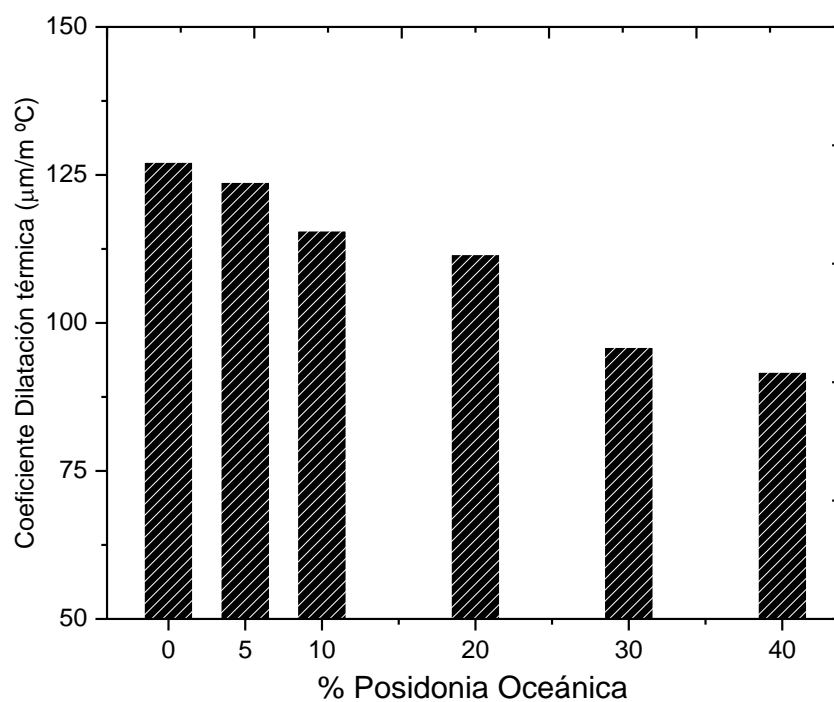
El ensayo termo-mecánico (TMA) se utiliza para medir el desplazamiento de una muestra en función de una temperatura y fuerza aplicada. El TMA puede aportar información acerca de la expansión lineal del material, así como de posibles transiciones térmicas, como la transición vítrea. Puesto que el anterior ensayo DTMA ha aportado información sobre la transición vítrea del material, y suponiendo que las adiciones de las fibras de PO no influyen en gran medida en esta transición, los ensayos TMA se han llevado a cabo desde -50 °C hasta 60 °C. Por tanto, el principal objetivo de este ensayo es medir el coeficiente de dilatación térmica de los diferentes materiales, medidos en  $\mu\text{m}/\text{m } ^\circ\text{C}$ . Los resultados obtenidos se plasman en la **Tabla IV.2.9**. Con el fin de visualizar mejor los resultados obtenidos, se representa en la **Figura IV.2.33** el coeficiente de dilatación térmica lineal (CDTL) en función del porcentaje de fibra de PO añadida en los compuestos BioPE/PO. Tal y como se puede apreciar, a medida que se aumenta el contenido de fibra de PO el coeficiente de dilatación térmica disminuye. Mientras que un BioPE posee un coeficiente de 127,2  $\mu\text{m}/\text{m } ^\circ\text{C}$ , una muestra con un 40% de fibra de PO posee un valor inferior a 92  $\mu\text{m}/\text{m } ^\circ\text{C}$ . Por tanto, la adición de fibras de PO aporta una mayor estabilidad térmica a las

## IV. Resultados y discusión

muestras, dilatando menos en función de los incrementos de temperatura. Este efecto puede ser beneficioso en tal de garantizar la correcta estabilidad dimensional de los materiales compuestos.

**Tabla IV.2.9.** Resumen del coeficiente de dilatación térmica de compuestos BioPE/PO en función del contenido en peso de PO.

% en peso de PO	Coef. Dilatación Térmica( $\mu\text{m}/\text{m } ^\circ\text{C}$ )
0	127,2
5	123,8
10	115,6
20	111,6
30	95,94
40	91,73



**Figura IV.2.33.** Representación gráfica del coeficiente de dilatación térmica para los diferentes materiales compuestos BioPE/PO.

### **IV.2.5.4. Índice de fluidez (MFI)**

Para finalizar la caracterización termo-mecánica de los materiales compuestos y del BioPE, se ha estudiado el índice de fluidez (MFI). Este análisis reológico mide la cantidad de masa de polímero fundido que fluye a través de una boquilla determinada con una presión y temperatura constante durante 10 minutos.

Este ensayo realizado tanto para el material de partida (BioPE) como para los materiales compuestos se lleva a cabo con la granza de material obtenida tras el proceso de extrusión de la matriz polimérica y las fibras de PO. El objetivo es determinar si la adición de fibras influye en un aumento significativo de la viscosidad y, por tanto, poder dificultar procesos de extrusión, rotomoldeo o inyección propios de los materiales poliméricos termoplásticos.

Los resultados del índice de fluidez se muestran en la **Tabla IV.2.10**. Los valores obtenidos surgen como promedio de un total de cinco medidas para los diferentes materiales. Los valores obtenidos muestran como la presencia de fibras de PO en el seno de la matriz de biopolietileno dificulta el deslizamiento de las cadenas poliméricas. Como consecuencia el cizallamiento del material al ser obligado a pasar a través de una boquilla aumenta, lo que repercute en un aumento de la viscosidad del material.

El BioPE sin ningún tipo de carga posee un índice de fluidez de 13,46 g/10 min. Se observa cómo a medida que la cantidad de fibra aumenta, el índice de fluidez disminuye. Para la muestra con un 40% de fibra de PO, el índice de fluidez es prácticamente la mitad del mostrado por el BioPE sin carga. No obstante, aunque la fluidez se haya reducido a 6,1 g/10 min, dichos valores de fluidez del material, continúan siendo fácilmente procesables mediante las máquinas convencionales. La representación gráfica del índice de fluidez se muestra en la **Figura IV.2.34**.

## IV. Resultados y discusión

Tabla IV.2.10. Índice de Fluidez (IMF) de compuestos BioPE/PO en función del contenido en peso de PO.

% en peso de PO	Índice de Fluidez (g/10 min)
0	18,46 ± 0,83
5	11,23 ± 0,67
10	10,81 ± 0,48
20	9,69 ± 0,78
30	8,33 ± 0,64
40	6,10 ± 0,14

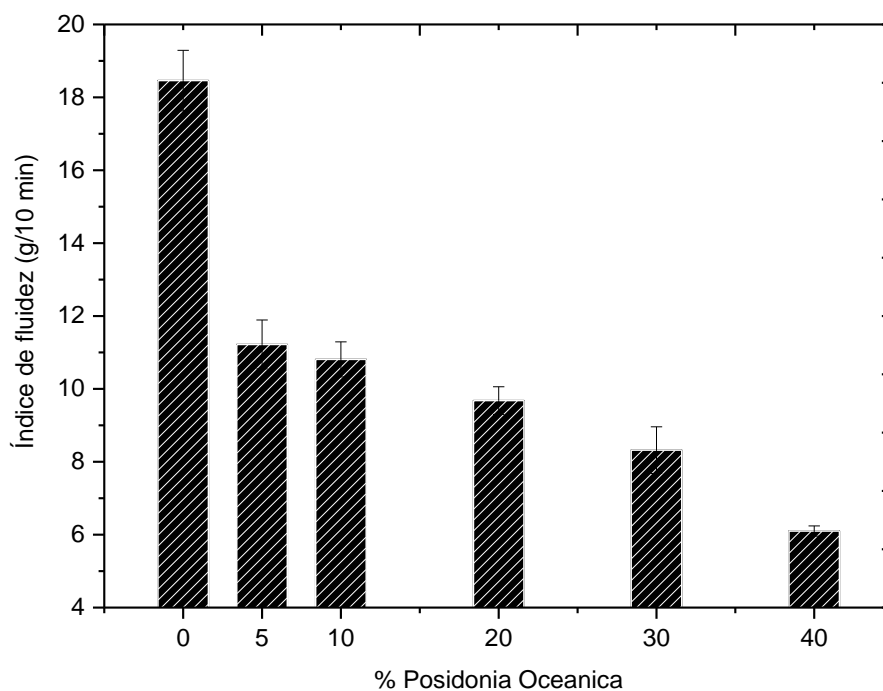
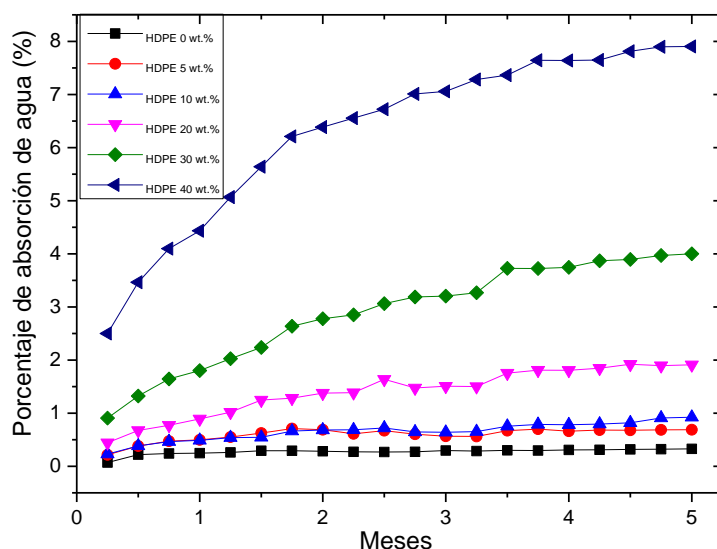


Figura IV.2.34. Representación gráfica del índice de fluidez para los diferentes materiales compuestos BioPE/PO.

### IV.2.6. Estudio de absorción de agua (*water uptake*).

Tras determinar las características mecánicas, térmicas, termo-mecánicas y de morfología de los compuestos, se puede concluir que la adición de fibras de PO proporciona múltiples ventajas desde el punto de vista industrial, ambiental, económico y técnico en los compuestos BioPE/PO. No obstante, la adición de fibras lignocelulósicas para crear materiales compuestos posee una desventaja en piezas o productos destinados a permanecer en el exterior: la absorción de agua. Esto es debido a la naturaleza hidrofílica de las fibras de PO, ya que la presencia de grupos hidroxilos (-OH) en la estructura de las fibras atrae la humedad y el agua. Esta absorción de agua puede provocar cambios dimensionales en piezas como suelo exterior, recubrimientos, muebles, pasamanos, material para jardinería o terrazas, etc. Por esta razón es de vital importancia evaluar la absorción de agua de las muestras desarrolladas. La **Figura IV.2.35** muestra la absorción de agua de los materiales compuestos y el biopolietileno durante un tiempo de inmersión de 5 meses. Los resultados se muestran en porcentaje de absorción de agua respecto a la masa inicial de las muestras. Dichos resultados se comparan con la absorción del BioPE sin cargas.



**Figura IV.2.35.** Evolución de la absorción de agua para los diferentes materiales compuestos BioPE/PO en función del tiempo de inmersión.

## **IV. Resultados y discusión**

---

El BioPE sin cargar, dada su naturaleza hidrofóbica es el material que menos cantidad de agua absorbe transcurridos los cinco meses. Concluido este tiempo de inmersión esta muestra únicamente absorbe un 0,32% respecto a la masa inicial, lo que garantiza una correcta estabilidad dimensional. A pesar de tratarse de un polímero hidrofóbico, el hecho de ser de origen bio hace que durante este periodo de tiempo empiecen a aparecer pequeños procesos de degradación muy puntual, lo que justifica este leve aumento de la masa absorbida de agua.

Por otra parte, las muestras con fibras de PO absorben mayor cantidad de agua a medida que la cantidad de fibra de PO aumenta. Esto es debido a la mayor proporción de fibras hidrofílicas presentes en los materiales compuestos, ya que las fibras de PO están compuestas por celulosa y hemicelulosa, dos compuestos altamente sensitivos a la presencia de humedad. La muestra con un 5% de fibra de PO absorbe, tras cinco meses, un 0,68%. Dicho valor va incrementándose, hasta alcanzar valores de 4 y 7,9% para las muestras con un 30 y 40% de fibra de PO.

Comparado con otros estudios similares, la absorción de agua no es muy elevada. Klyosov y col. determinó valores de absorción de agua en wood plastic composites (WPC) superiores al 18%. De manera general, se obtiene una horquilla de valores comprendidos entre el 15 y el 16% [299].

Por otra parte, en materiales como los WPCs se considera que para que exista un descenso de las propiedades mecánicas y un crecimiento de bacterias como motivo de la humedad, dicho porcentaje debe superar el 25% [300, 301]. Por tanto, los valores obtenidos en el presente estudio garantizan una estabilidad dimensional y el no crecimiento bacteriológico o fúngico en aplicaciones diseñadas para permanecer en el exterior.



### **IV.2.7. Conclusiones parciales.**

El uso de *Posidonia oceanica* como partículas en forma de fibras en polímeros reforzados se ha mostrado como una solución interesante tanto para la reutilización de fibras naturales, actualmente tratadas como un residuo, así como alternativa al uso de fibras sintéticas como la fibra de vidrio. La adición de fibras al biopolietileno obtenido a partir de caña de azúcar da lugar a un material obtenido totalmente de productos renovables, siendo una alternativa al uso de materiales petroquímicos. La adición de porcentajes del 30 y 40 % de PO garantiza las mejores propiedades mecánicas de los compuestos.

Además, otros aspectos negativos de la adición de fibras, como puede ser el aumento de la viscosidad, reducción de procesabilidad o aumento de la absorción de agua no imposibilitan el procesado de materiales mediante equipamiento convencional, así como no impiden el uso en aplicaciones exteriores, como jardinería, suelo, pavimentos, recubrimientos, muebles exteriores, etc.

El estudio de la morfología de las superficies fracturadas muestra una pobre interacción entre la fibra y la matriz polimérica, pero, no obstante, las propiedades mecánicas aumentan y la tenacidad permanece prácticamente constante. La presencia de grupos fenólicos en la propia fibra de PO aporta un efecto estabilizante en las propiedades térmicas de los compuestos, dando lugar a mayores temperaturas de degradación. Por tanto, el desarrollo de compuestos de biopolietileno con fibras de PO da lugar a un material ecológico y obtenido 100% de productos de origen bio.



# **Capítulo IV.3**

**Capítulo IV.3. Materiales compuestos con  
residuos de fibra de *Posidonia oceanica* y  
aglomerantes de poliuretano de origen  
renovable (BioPUR/PO).**



### **IV.3.1. Introducción.**

El presente capítulo resume los principales resultados obtenidos durante la caracterización previa, procesamiento y caracterización de materiales compuestos basados en fibras de *posidonia oceanica* y matriz polimérica de poliuretano ecológico procedente del anacardo. Los materiales compuestos desarrollados mediante termocompresión contienen un 50, 60, 70, 75, 80 y 85% en peso de *Posidonia oceanica*. La caracterización de los diferentes materiales compuestos desarrollados se ha realizado mediante una completa batería de ensayos basados en técnicas mecánicas (flexión, compresión y dureza), morfológica (microscopía óptica), capacidad de aislamiento acústico y capacidad de aislamiento térmico.

### **IV.3.2. Propiedades mecánicas de compuestos BioPUR/PO.**

En el siguiente apartado se muestran los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización mecánica utilizadas para cada una de las muestras de los compuestos obtenido por termocompresión a partir de fibra de PO y resina de poliuretano ecológica (BioPUR).

#### **IV.3.2.1. Propiedades mecánicas a flexión.**

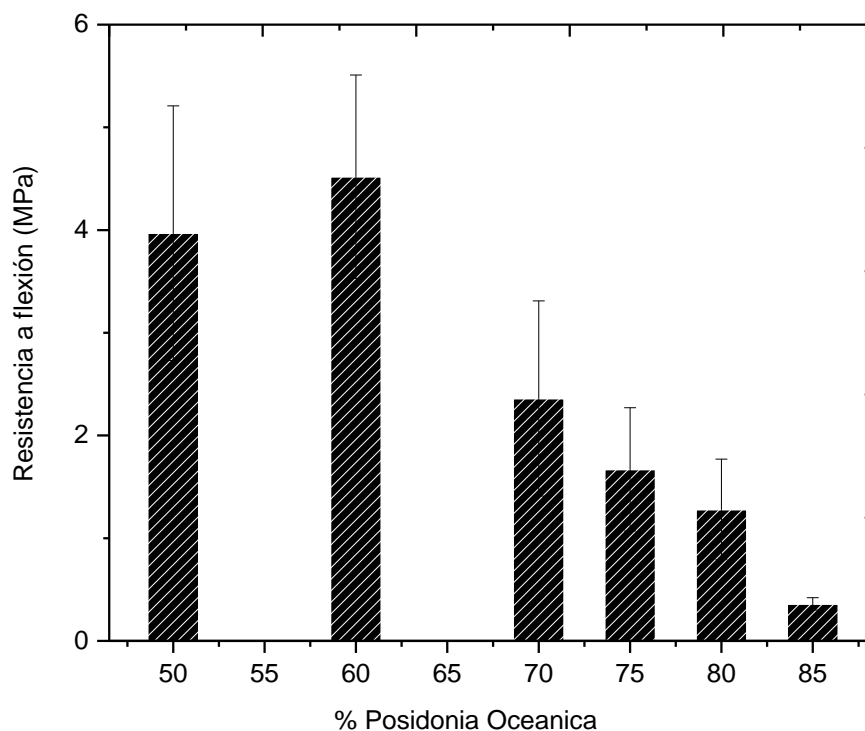
De la misma forma que se ha llevado a cabo en el capítulo correspondiente a los compuestos fabricados con PO y gluten (gluten/PO), y a los fabricados con PO y biopolietileno (BioPE/PO), el análisis de los resultados obtenidos en el ensayo de flexión de las diferentes probetas para cada una de las muestras fabricadas, permite determinar la resistencia a la rotura en flexión y el módulo elástico a flexión [302-304]. El valor mostrado para cada parámetro de la **Tabla IV.3.1** se obtiene como media aritmética de un mínimo de 5 ensayos para cada compuesto.

## IV. Resultados y discusión

**Tabla IV.3.1.** Resumen de las propiedades mecánicas a flexión de compuestos BioPUR/PO en función del contenido en peso de PO.

% en peso de PO	Resistencia Máxima a Flexión (MPa)	Módulo Flexión (MPa)
50	3,97 ± 1,24	80,08 ± 18,25
60	4,52 ± 0,99	91,88 ± 14,2
70	2,36 ± 0,95	65,23 ± 26,23
75	1,67 ± 0,60	62,14 ± 22,98
80	1,28 ± 0,49	50,72 ± 20,18
85	0,36 ± 0,06	10,29 ± 0,79

Para facilitar la visualización y comparación de los resultados obtenidos, los valores de la resistencia a la rotura a flexión se representan en la **Figura IV.3.1.**

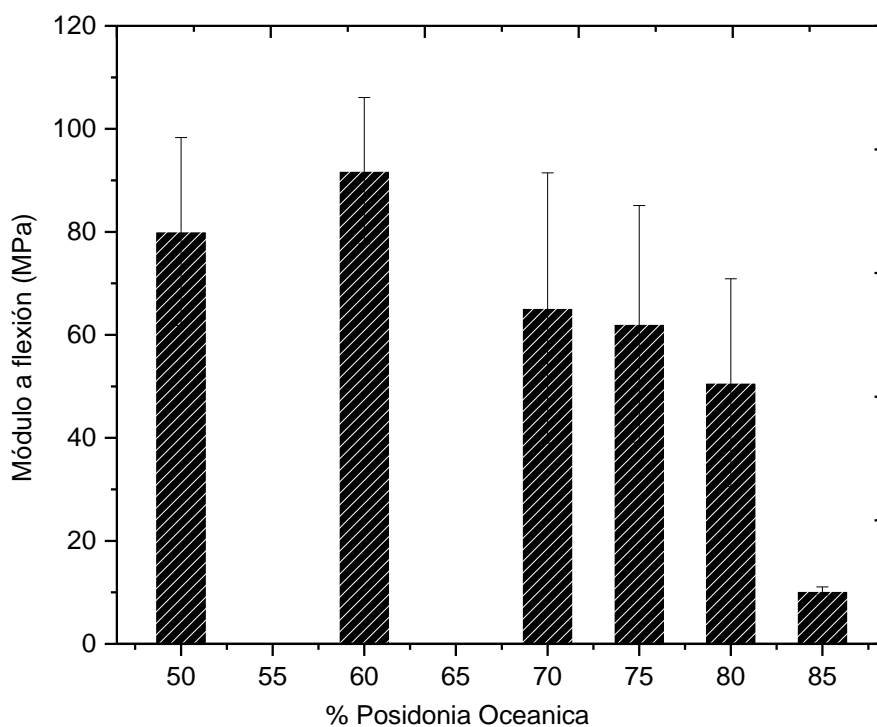


**Figura IV.3.1.** Representación gráfica de los valores de resistencia a rotura de los compuestos BioPur/PO sometidos a flexión.

## IV. Resultados y discusión

Se puede apreciar como las muestras de los compuestos con menor % en peso de PO, concretamente 50 y 60% en peso poseen mayor resistencia a la rotura. El máximo valor se alcanza con un 60% en peso de PO con un valor de resistencia de 4,52 MPa.

Por otra parte, la representación gráfica del módulo de flexión, **Figura IV.3.2**, nos permite observar gráficamente como, al igual que la tendencia observada con la resistencia máxima, el mayor valor del módulo de flexión, se obtiene para el compuesto con un 60% en peso de PO. Dicho compuesto posee un módulo de 91,88 MPa, lo que supone un incremento considerable si se compara con el valor del módulo para la muestra con un 85% en peso de PO de 10,29 MPa.



**Figura IV.3.2.** Representación gráfica de los valores de módulo de flexión de los compuestos BioPur/PO.

## IV. Resultados y discusión

### IV.3.2.2. Propiedades mecánicas a compresión.

Para los compuestos desarrollados con PO y PUR se ha realizado el ensayo de compresión, por tratarse de una propiedad de interés en base a las características de las planchas obtenidas y en su posible aplicación final. El análisis de los resultados obtenidos en el ensayo de compresión de las diferentes probetas para cada una de las muestras fabricadas, permite determinar la resistencia a compresión y el módulo a compresión. El valor mostrado para cada parámetro de la **Tabla IV.3.2** se obtiene como media de un mínimo de 5 ensayos para cada compuesto.

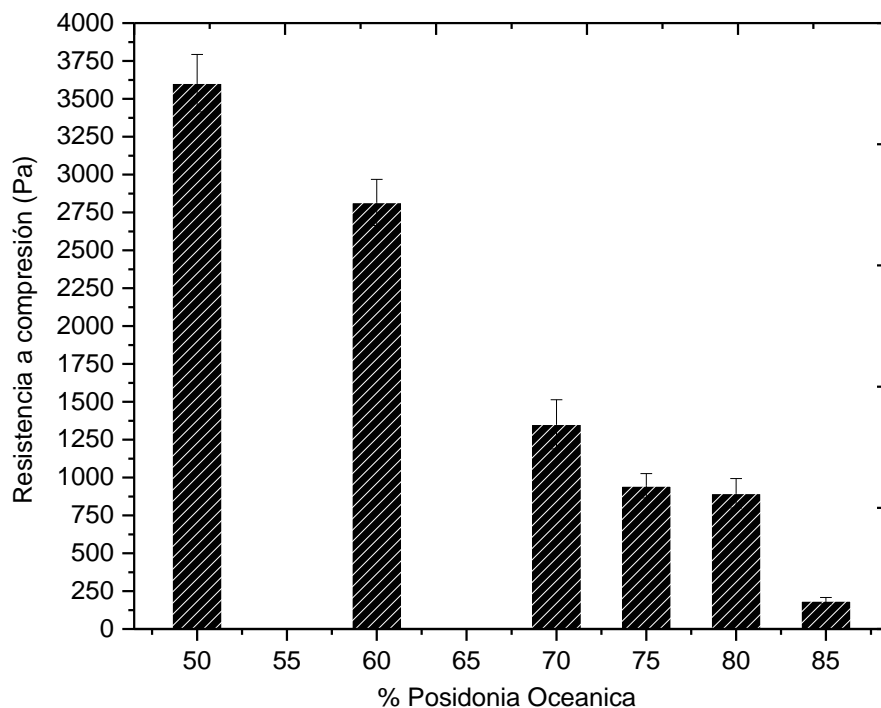
**Tabla IV.3.2.** Resumen de las propiedades mecánicas a compresión de compuestos BioPur/PO en función del contenido en peso de PO.

% en peso de PO	Resistencia a compresión (Pa)	Módulo Compresión (Pa)
50	3603,6 ± 189,6	1470,8 ± 96,7
60	2816,2 ± 152,0	1199,8 ± 153,3
70	1351,4 ± 162,2	723,2 ± 118,0
75	945,8 ± 80,0	503,8 ± 72,5
80	896,3 ± 97,2	396,3 ± 34,6
85	187,2 ± 20,6	90,5 ± 15,9

Seguidamente se incluyen las representaciones gráficas de los resultados obtenidos en el ensayo de compresión para un mejor entendimiento de los resultados. Los valores de la resistencia a compresión se representan en la **Figura IV.3.3**. Se puede apreciar como las muestras de los compuestos con menor % en peso de PO, concretamente 50 y 60% en peso poseen mayor resistencia a compresión, dado que también presenta mayor cantidad de resina de poliuretano y hace que esté mejor compactado el material compuesto. El máximo valor se alcanza con un 50% en peso de PO con un valor de resistencia de 3603,6 Pa.



## IV. Resultados y discusión



**Figura IV.3.3.** Representación gráfica de los valores de resistencia a compresión de los compuestos BioPur/PO.

Por otra parte, la representación gráfica del módulo de compresión, **Figura IV.3.4**, nos permite observar gráficamente como, al igual que la tendencia observada con la resistencia a compresión, el mayor valor del módulo de compresión, se obtiene para el compuesto con un 50% en peso de PO. Dicho compuesto posee un módulo de 1470,8 Pa, lo que supone un incremento considerable si se compara con el valor del módulo para la muestra con un 85% en peso de PO de 90,5 Pa.

## IV. Resultados y discusión

---

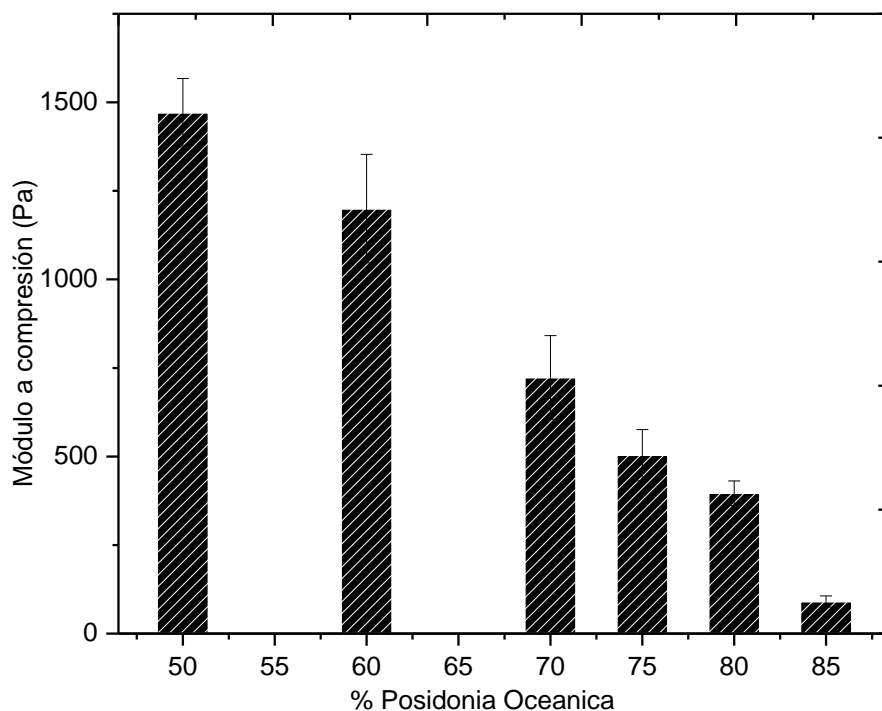


Figura IV.3.4. Representación gráfica de los valores de módulo de compresión de los compuestos BioPur/PO.

### IV.3.2.3. Propiedades mecánicas a dureza.

En este apartado se han estudiado las propiedades mecánicas a dureza, utilizando la escala Shore A **Tabla IV.3.3**.

Si se comparan los resultados obtenidos mediante la medida de la dureza Shore A, se observa que están en concordancia con la tendencia observada mediante el ensayo de flexión y compresión expuestos anteriormente.

## IV. Resultados y discusión

---

**Tabla IV.3.3.** Valores resumen de la dureza Shore A de compuestos BioPur/PO en función del contenido en peso de PO.

% en peso de PO	Dureza Shore A
50	85,6 ± 1,0
60	79,6 ± 0,4
70	76,6 ± 1,5
75	72,3 ± 1,1
80	67,1 ± 2,2
85	49,6 ± 2,1

Teniendo en cuenta que los materiales compuestos desarrollados en este capítulo del trabajo presentan gran cantidad de volumen de fibra de *posidonia* en comparación con la cantidad de resina presente, las muestras han mejorado sus prestaciones mecánicas en aquellas muestras que presentan un 50% y 60% fibra dado que se han podido fabricar placas bastante compactas y resistentes.

Sin embargo, en aquellas muestras en las que la cantidad de fibra de *posidonia* es mayor como es el caso de las muestras con un 80 y 85% de fibra, la cantidad de resina presente en la muestra no es suficiente para obtener placas de material más sólidas o consistentes, ya que las fibras de PO suelen separarse al manipularlas. Estas observaciones en cuanto a comportamiento técnico del material están en concordancia con los valores obtenidos de dureza, de forma que el valor obtenido de dureza para la muestra con un 50%PO-50%PUR es de 85,6 lo que representa un 73% más respecto al valor de dureza obtenido para la muestra con un 85%PO-15%PUR.

## IV. Resultados y discusión

---

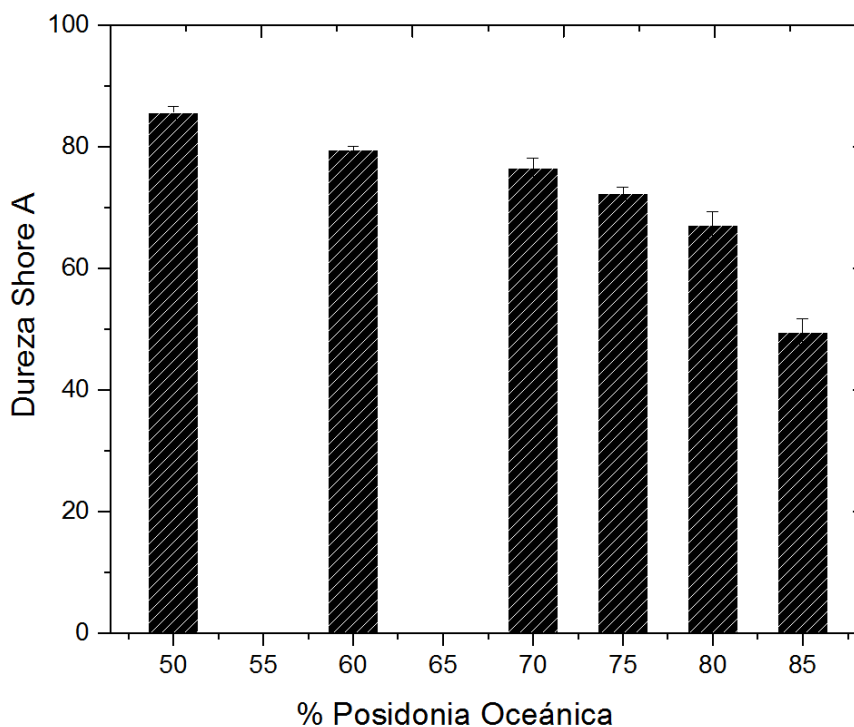


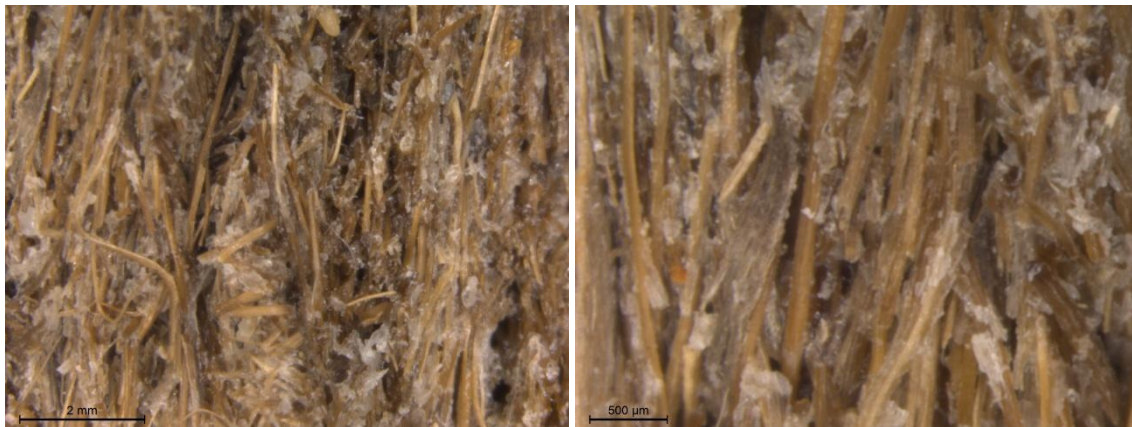
Figura IV.3.5. Representación gráfica de los valores de dureza Shore A de los compuestos BioPur/PO.

### IV.3.3. Morfología fractura compuestos PO/poliuretano.

La morfología de las superficies fracturadas en las probetas ensayadas en el test de flexión, se han evaluado utilizando microscopía óptica mediante la toma de imágenes a 8y 20 aumentos. Esta técnica permite observar a grandes rasgos si la cohesión entre las fibras de PO añadidas, de naturaleza hidrofílica, y la matriz polimérica de poliuretano, de naturaleza hidrofóbica. Finalmente se puede establecer una correlación entre los resultados mecánicos y las imágenes de morfología obtenidas.

### IV.3.3.1. Morfología fracturas compuestos mediante lupa óptica.

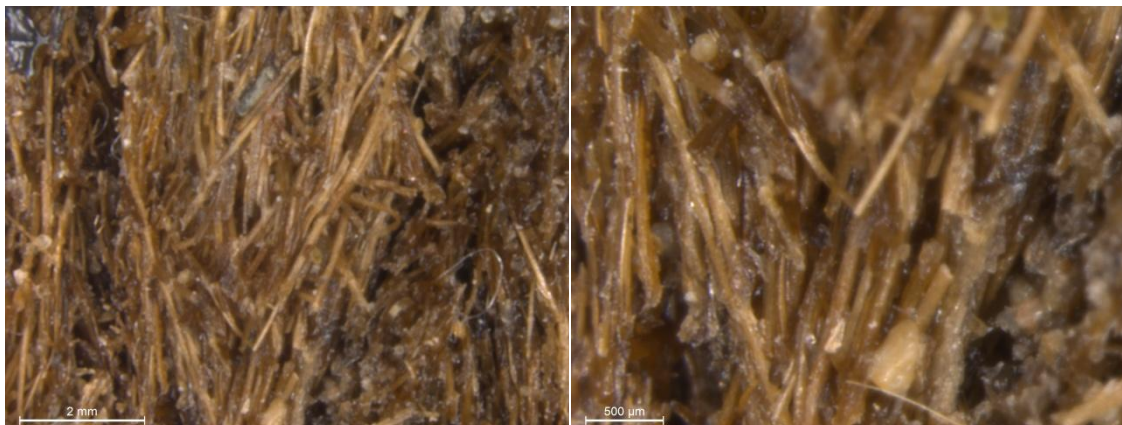
Las siguientes figuras representan las diferentes imágenes obtenidas mediante la lupa óptica para los diferentes compuestos desarrollados con fibra de PO y poliuretano. De izquierda a derecha se muestran las imágenes de 8x y 20x para cada una de las muestras. A medida que se analizan las fotografías tomadas de los diferentes compuestos, se aprecia el aumento de la cantidad de fibra de *posidonia* presente en la muestra y la disminución de la cantidad de resina, lo que hace que se observe bastante holgura entre las fibras de *posidonia* para las muestras con poca cantidad de resina. La gran proporción de fibras presentes en los compuestos, repercute en una superficie más rugosa y abrupta que las muestras con menor porcentaje de fibra de PO, cuya superficie resulta más alisada.



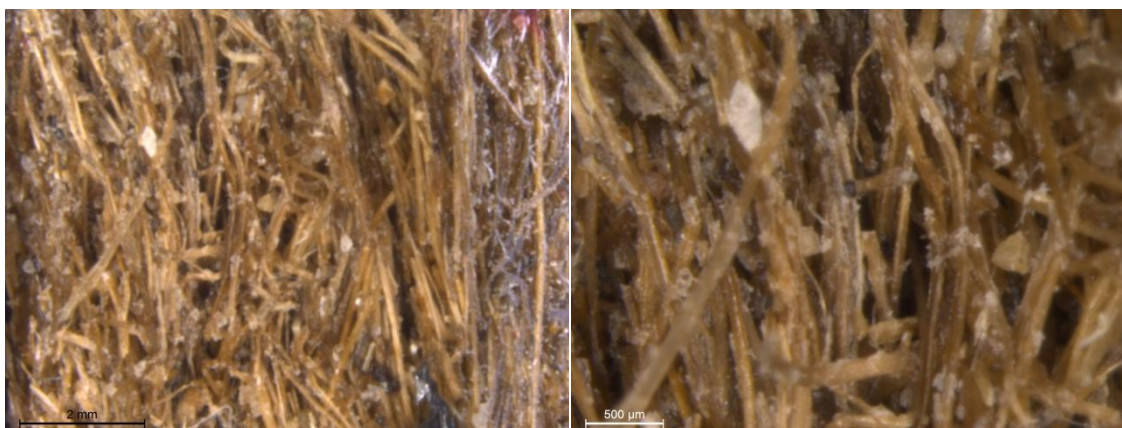
**Figura IV.3.6.** Imágenes de microscopía óptica a 8x y 20x para el compuesto de poliuretano y un 50% de fibra de PO (BioPUR/PO).

## IV. Resultados y discusión

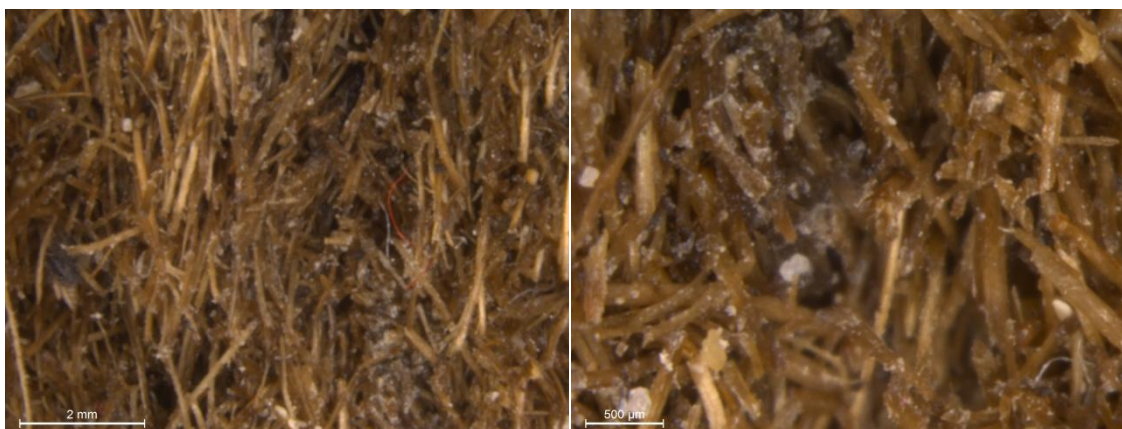
---



**Figura IV.3.7.** Imágenes de microscopía óptica a 8x y 20x para el compuesto formado por un 40% de poliuretano y un 60% de fibra de PO (BioPUR/PO).



**Figura IV.3.8.** Imágenes de microscopía óptica a 8x y 20x para el compuesto formado por un 30% de poliuretano y un 70% de fibra de PO (BioPUR/PO).



**Figura IV.3.9.** Imágenes de microscopía óptica a 8x y 20x para el compuesto formado por un 25% de poliuretano y un 75% de fibra de PO (BioPUR/PO).



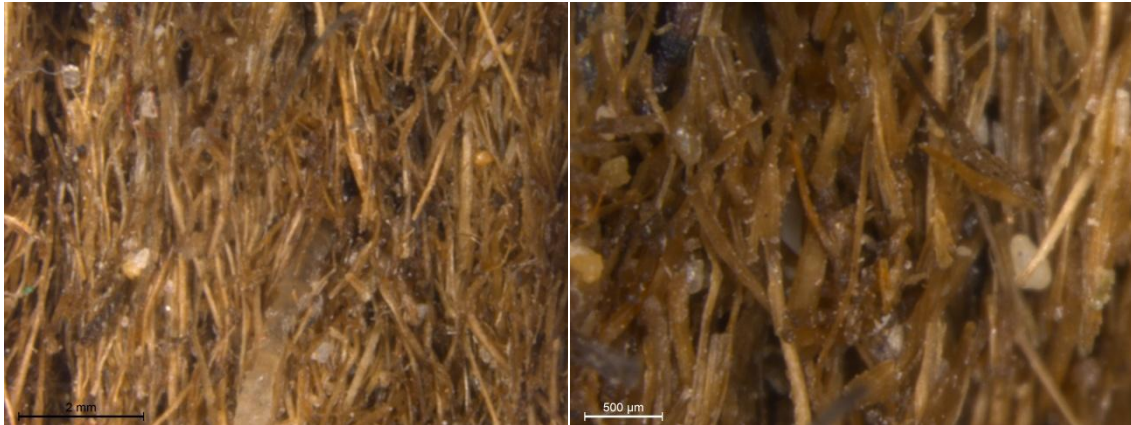


Figura IV.3.10. Imágenes de microscopía óptica a 8x y 20x para el compuesto formado por un 20% de poliuretano y un 80% de fibra de PO (BioPUR/PO).

### IV.3.4. Capacidad de aislamiento acústico compuestos BioPUR/PO.

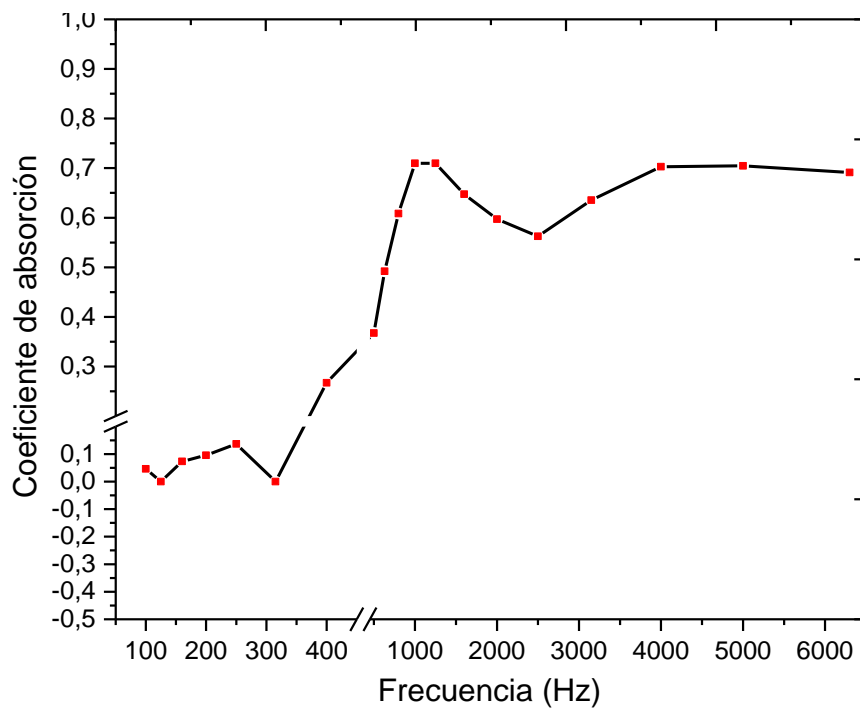
Para poder llevar a cabo el ensayo de aislamiento acústico, es necesario obtener una serie de probetas cilíndricas cuyo espesor depende del espesor del material fabricado. Para ello, se requirieron de 3 probetas de 100 mm de diámetro y 3 probetas de 29mm de diámetro. Dada la complejidad asociada a la preparación de estas probetas por las características intrínsecas de material, éstas se han cortado manualmente con el tamaño de la circunferencia marcado sobre la muestra.

En este sentido, cabe destacar que únicamente ha sido posible obtener los dos tipos de probetas (29 y 100 mm de diámetro) de la muestra con un 60% de fibra de PO y un 40% de resina de PUR, dado que las otras muestras al tener menos resina se rompían a trozos con el movimiento del corte ejercido mediante una pequeña sierra de marquetería utilizada para cortar las probetas. Es por ello, que se ha tenido que ensayar acústicamente las referencias con un 80% y 70% de fibra de PO respectivamente, únicamente con la probeta grande de 100mm y la muestra con un 60% de PO se ha podido ensayar con ambas probetas. En base a ello, para el caso de la muestra con un 60% de fibra se ha caracterizado el material tanto a bajas como a altas

## IV. Resultados y discusión

frecuencias, mientras que en la muestra con un 70% Y 80% de fibra únicamente se ha podido caracterizar a bajas frecuencias.

En las siguientes gráficas se incluyen los resultados obtenidos para cada uno de los casos.



**Figura IV.3.11.** Gráfica de valores de absorción acústica para la muestra de compuesto BioPUR/PO con un 60% de fibra de PO.



## IV. Resultados y discusión

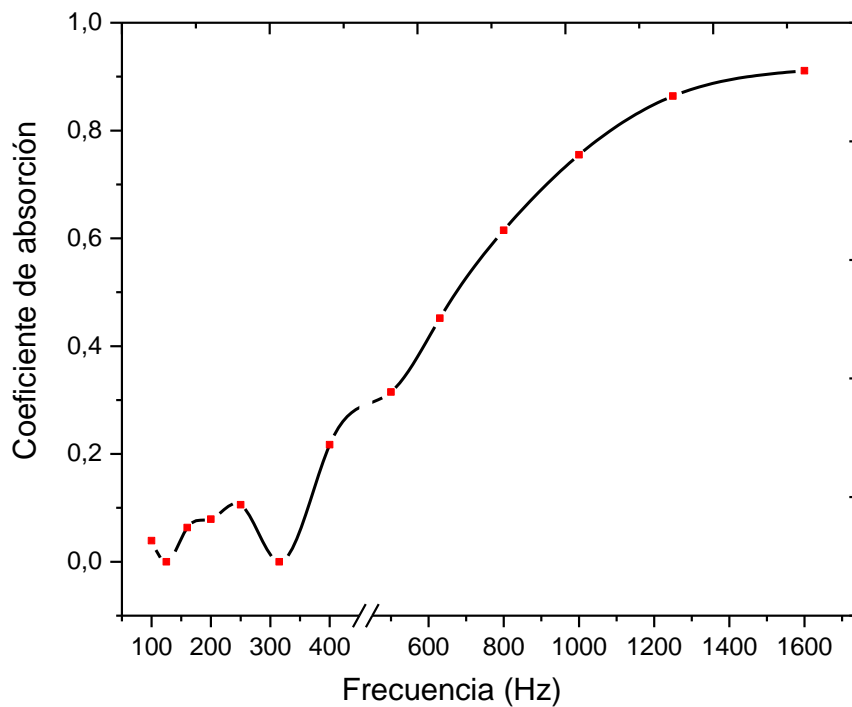


Figura IV.3.12. Gráfica de valores de absorción acústica para la muestra de compuesto (BioPUR/PO) con un 70% de fibra de PO.

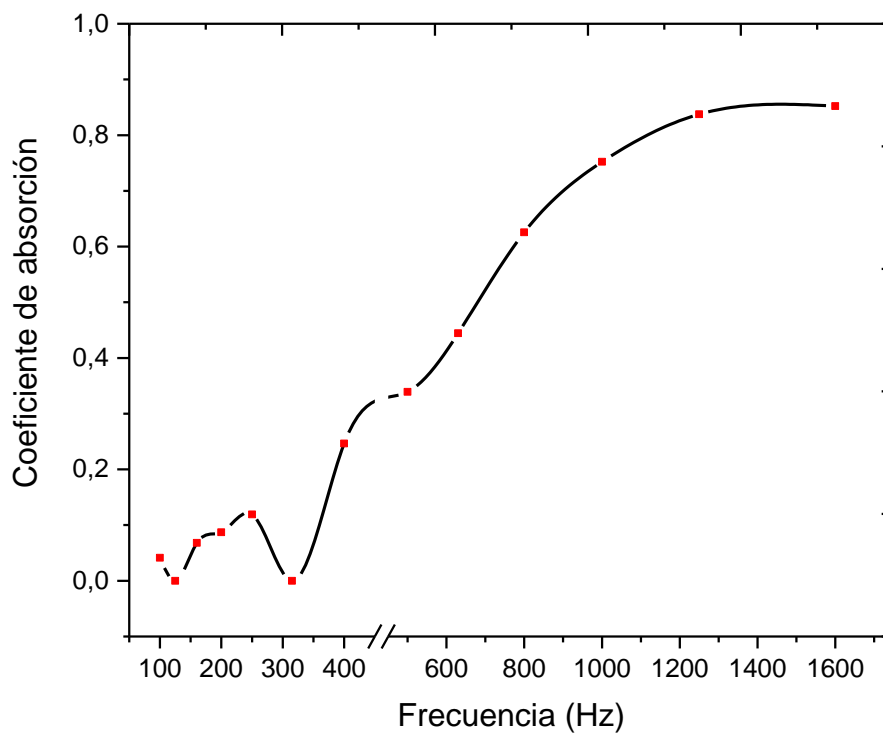


Figura IV.3.13. Gráfica de valores de absorción acústica para la muestra de compuesto (BioPUR/PO) con un 80% de fibra de PO.

## IV. Resultados y discusión

---

Según la norma UNE EN ISO-11654:1997 “*Absorbentes acústicos para su utilización en edificios. Evaluación de la absorción acústica*”, aplicable en principio a todos los productos para la construcción, se hace una clasificación de los materiales en base al valor único,  $\alpha_w$ , absorción acústica.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la caracterización del material para determinar su capacidad de aislamiento acústico, cabe destacar que el coeficiente de absorción a bajas frecuencias es mayor conforme aumenta la cantidad de PO presente en la muestra. Para el caso de la muestra con un 80% y 70% de PO, se obtienen valores del coeficiente de absorción acústica de 0,852 y 0,911 respectivamente, superiores al valor del coeficiente de absorción acústica de la muestra con un 60% de PO, que corresponde a 0,6. Sin embargo, cabe destacar que la procesabilidad de estas placas no es sencilla por la gran cantidad de fibra de PO presente en la muestra [305-307].

**Tabla IV.3.4.** Clases de absorción acústica según el coeficiente de absorción acústica.

Clase de absorción acústica	$\alpha_w$
A	0,90; 0,95; 1,00
B	0,80; 0,85
C	0,60; 0,65; 0,70; 0,75
D	0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50; 0,55
E	0,25; 0,20; 0,15
Sin clasificar	0,10; 0,05; 0,00

## IV. Resultados y discusión

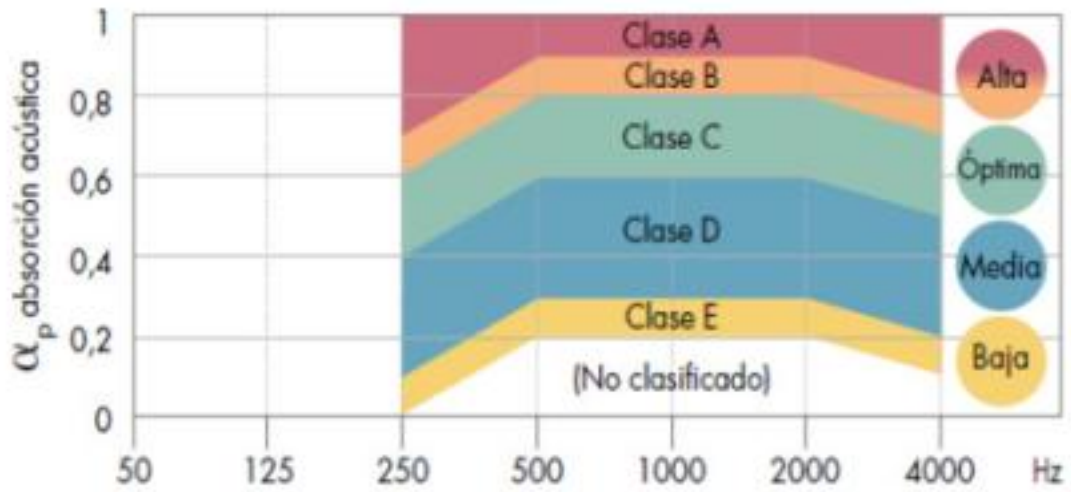


Figura IV.3.14. Gráfico representativo de los coeficientes de absorción de las clases.

En cuanto a los valores obtenidos de las muestras con un 70% y 80% de PO, cabe destacar que se trata valores muy buenos en cuanto a capacidad de aislamiento acústico para ambos, alcanzando valores de coeficiente de absorción entre 0,8-0,9, que los clasificaría en materiales de clase B y A, según la **Tabla IV.3.4** y la **Figura IV.3.14**.

### IV.3.5. Capacidad de aislamiento térmico compuestos BioPur/PO.

Los diferentes materiales compuestos desarrollados a partir de fibra de PO y resina BioPur, han sido caracterizados mediante el ensayo de conductividad térmica para determinar su capacidad de aislamiento térmico, que permita determinar posibles aplicaciones finales de estos nuevos materiales. Para ello, tal y como se ha indicado anteriormente, el ensayo se ha realizado según norma UNE-EN 12667:2002, equivalente a EN 12667:2001 que es útil para la medida de la conductividad térmica de láminas (Medidor de flujo de calor acorde con la norma ISO 8301:1991).

En la **Tabla IV.3.5** se incluyen los resultados obtenidos de conductividad y resistencia térmica de cada una de las muestras desarrolladas de BioPur/PO. Tal y como se puede observar en la **Figura IV.3.15** el valor de la conductividad térmica disminuye conforme aumenta la cantidad de fibra de PO presente en la muestra, obteniendo un valor mínimo de 0,0605 W/mK para la muestra con un 80% de fibra de PO. Comportamiento similar, pero en sentido contrario es el que presenta la resistencia térmica, **Figura IV.3.16**, de los compuestos BioPur/PO aumentado de valor conforme aumenta la cantidad de fibra de PO en la muestra, alcanzando un valor máximo de 0,4859 m<sup>2</sup>K/W. Este comportamiento es lógico teniendo en cuenta que la resistencia está relacionada con la conductividad térmica mediante el espesor del material [308, 309].

**Tabla IV.3.5.** Resultados de conductividad y resistencia térmica de las muestras de BioPur/PO caracterizadas mediante el ensayo de conductividad térmica.

% en peso de PO	Conductividad (W/mK)	Resistencia (m <sup>2</sup> K/W)
60	0,0769	0,3820
70	0,0668	0,4381
80	0,0605	0,4859

## IV. Resultados y discusión

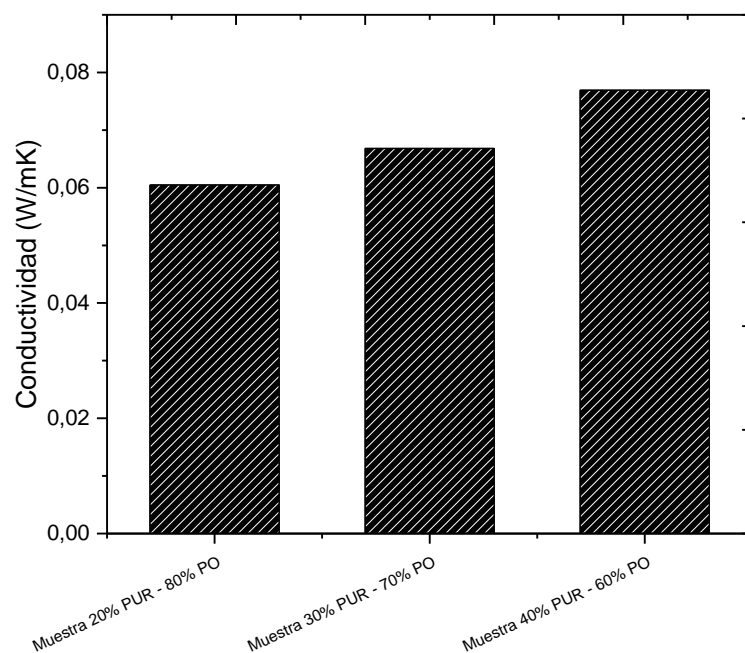


Figura IV.3.15. Gráfico que representa los resultados de conductividad térmica obtenidos de las muestras de compuestos BioPUR/PO.

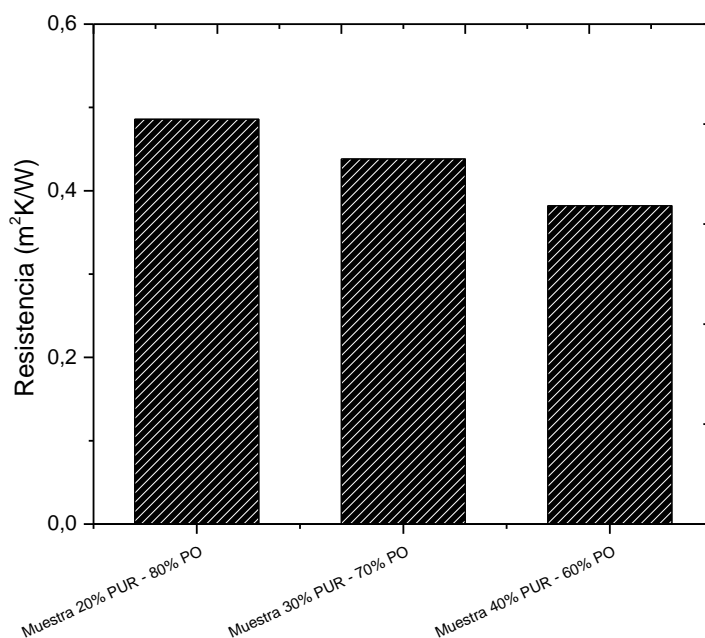


Figura IV.3.16. Gráfico que representa los resultados de resistencia térmica obtenidos de las muestras de compuestos BioPUR/PO.

## IV. Resultados y discusión

---

Adicionalmente a la obtención de los resultados de conductividad y resistencia térmica de los nuevos materiales compuestos, se ha llevado a cabo una tarea de comparación de estos valores, con los valores de conductividad y resistencia térmica que presentan algunos de los materiales ampliamente empleados en el sector de la construcción como materiales aislantes, tales como lana de roca, lana de vidrio, poliestireno expandido, poliuretano, vidrio celular, lana de oveja, algodón, cáñamo, corcho, etc. Para que estos datos sean comparativos, y teniendo en cuenta que la conductividad térmica y resistencia térmica están relacionados en base a la siguiente ecuación,

$$R = \frac{e (m)}{\alpha \left(\frac{W}{mK}\right)}$$

Se ha definido un valor de espesor de 0,02 m para que sea comparable con todos los materiales seleccionados la resistencia térmica de los nuevos compuestos BioPur/PO, tal y como se puede observar en la **Figura IV.3.18**.

## IV. Resultados y discusión

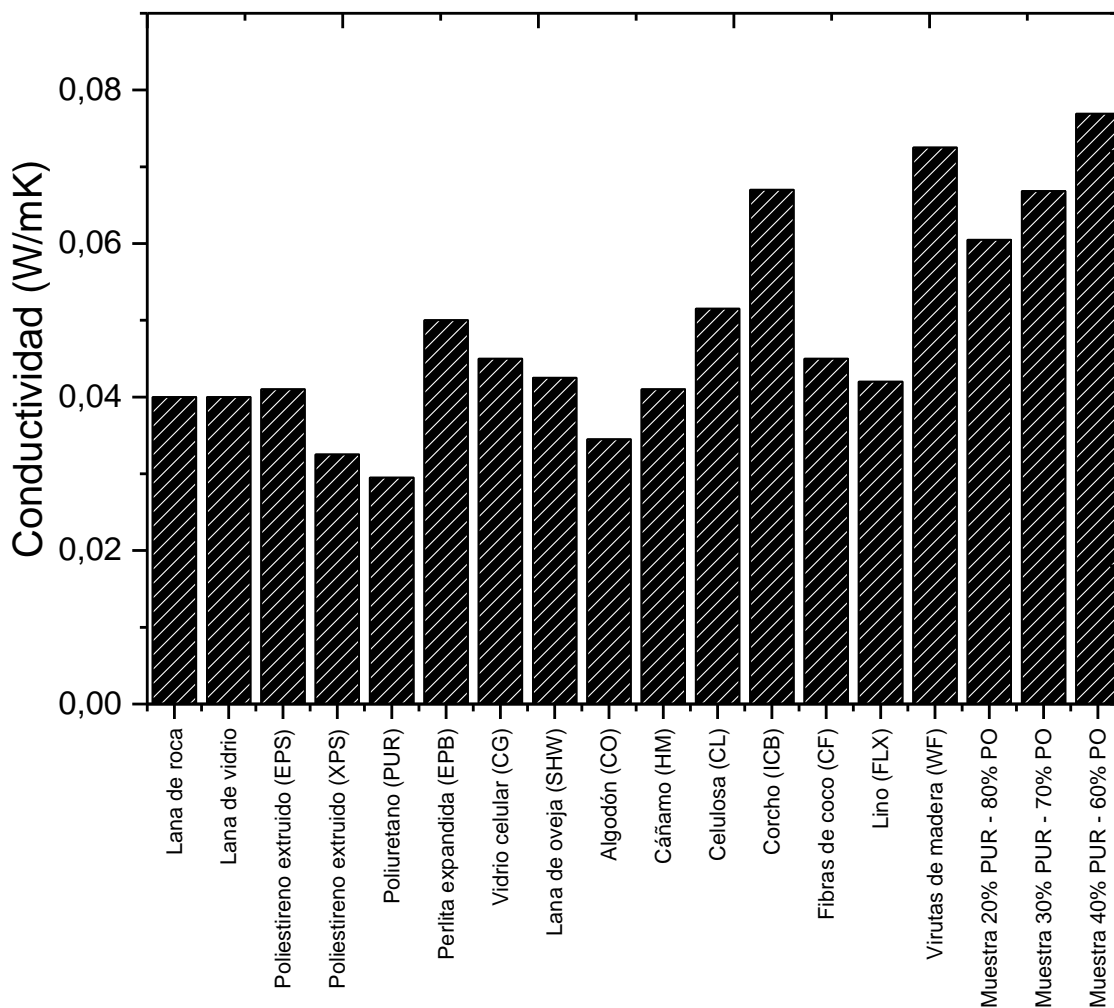
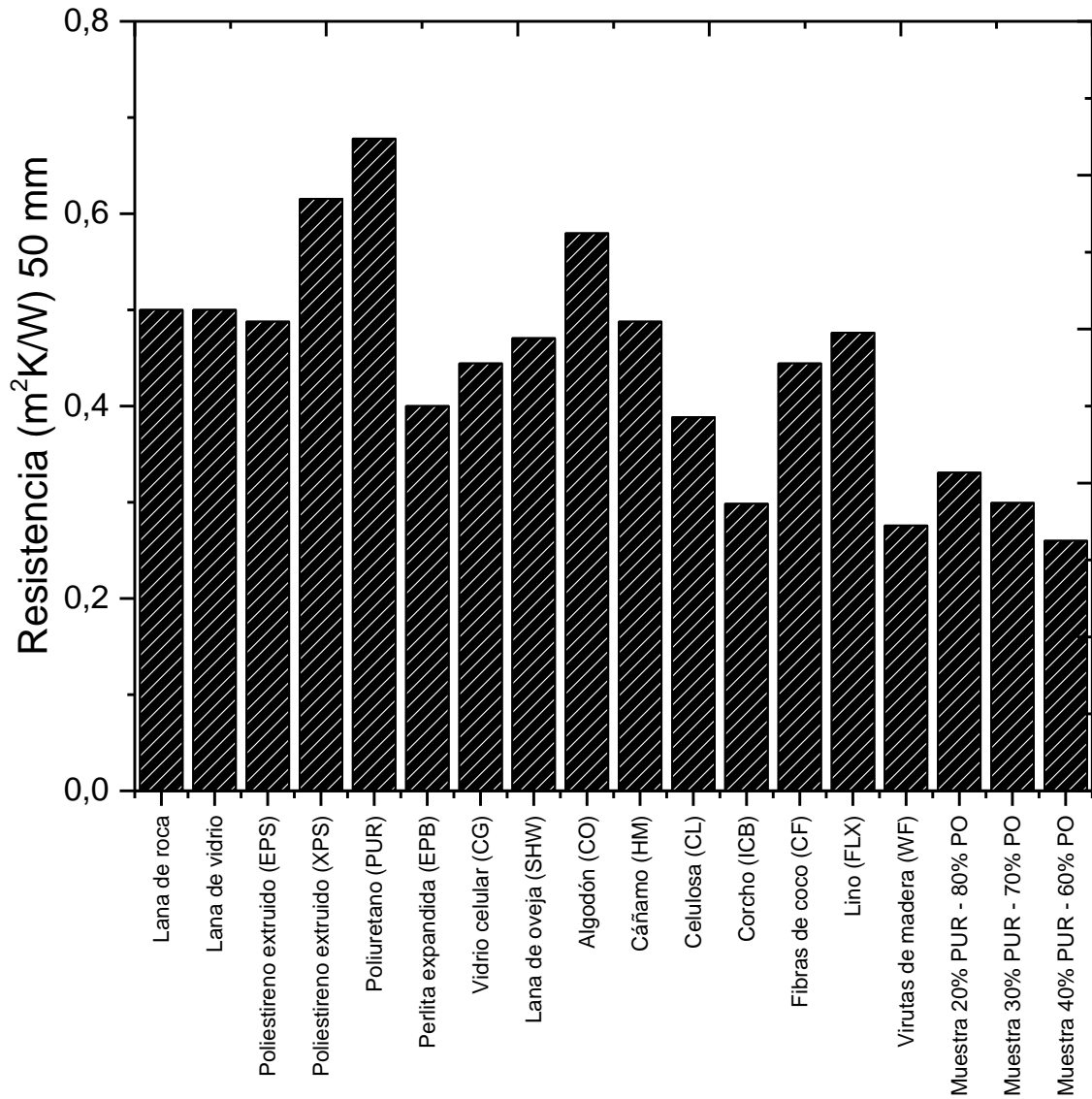


Figura IV.3.17. Gráfico comparativo de los resultados de conductividad térmica de las muestras BioPUR/PO con otros materiales ampliamente empleados en el sector de la construcción como materiales aislantes.

## IV. Resultados y discusión



**Figura IV.3.18.** Gráfico comparativo de los resultados de resistencia térmica de las muestras BioPUR/PO con otros materiales ampliamente empleados en el sector de la construcción como materiales aislantes.



### **IV.3.6. Desarrollo industrial de materiales compuestos con residuos de fibra de *Posidonia oceanica* y aglomerantes de resina de poliuretano (PUR/PO-X).**

En el presente apartado se incluye la descripción de los materiales compuestos desarrollados en colaboración con la industria y cuyo trabajo ha permitido determinar la viabilidad técnica de este nuevo material. Para ello se ha colaborado junto con la empresa ESFYR, Petrer (Alicante), haciendo uso de la tecnología disponible en la empresa que se dedica a la fabricación de plantillas y láminas 100% recicladas. Su producto se centra en el uso de materiales reciclados tales como espuma viscoelástica (VISCO) reciclada y granulado de corcho (CORCHO) que son mezclados con resina de poliuretano con una formulación propietaria de la empresa (PUR).

El proceso de fabricación se compone básicamente de los siguientes pasos.

#### **Etapa 1. Preparación de materiales.**

Preparación de los materiales y pesaje para determinar la cantidad a añadir de resina adhesiva.



Figura IV.3.19. Preparación y pesado inicial de las materias primas de partida.

## IV. Resultados y discusión

---

### Etapa 2. Mezclado de materiales en cuba.

Mezclado de los materiales en la cuba de mezclado. Esta etapa es de gran importancia porque la fabricación del material final depende en gran medida de un adecuado mezclado y de una cantidad adecuada de resina adhesiva que permita posteriormente el termoconformado.



**Figura IV.3.20.** Diferentes imágenes de la mezcladora disponible en empresa, Esfyr para el mezclado de las materias primas.

Se trata de una cubeta de mezclado conocida como mezcladora de bandas con un eje mezclador con dos grupos de palas opuestas, situadas a lo largo del eje con soportes transversales. En estas condiciones, el producto se mantiene en un estado de

## **IV. Resultados y discusión**

---

fluidificación que facilita la mezcla íntima de sólidos secos, pulverulentos o granulados. Dispone de un sistema de inyección de líquidos, lo que permite inyectar la resina adhesiva. El tiempo de mezcla va a depender de las características del material a mezclar, pero suele ser entre 5-10 minutos suficiente para conseguir una mezcla impregnada con resina.

### **Etapas 3. Extracción material pre-mezclado.**

Extracción de la mezcla de la mezcladora para colocar en el molde de termocompresión.



**Figura IV.3.21.** Muestra de la mezcla de las materias primas tras la incorporación de la resina de bioPUR.

### **Etapas 4. Carga de la cavidad del molde.**

A continuación, se colocan las diferentes mezclas en el molde de la máquina de termocompresión para la fabricación de láminas de material compuesto.

## IV. Resultados y discusión

---



Figura IV.3.22. Diversas etapas en el proceso de llenado del molde de termocompresión de láminas con la mezcla de materiales.

### **Etapa 5. Cierre de molde – aplicación de presión y temperatura.**

Cierre del molde con aplicación de presión y temperatura según el material empleado. El tiempo de espera para la termocompresión del material también dependerá de la naturaleza de las materias primas.



## IV. Resultados y discusión

### Etapa 6. Apertura del molde y desmoldeo del tablero compuesto.



Figura IV.3.23. Imágenes de la apertura del molde y extracción de la lámina de material compuesto termoconformada.

En la **Tabla IV.3.6** se incluye referencia de los diferentes prototipos desarrollados mediante el proceso industrial descrito anteriormente. En cuanto al desarrollo del panel de material compuesto definido como prototipo 1 se ha considerado como residuo principal el residuo de fibra de PO obtenida a partir de las bolas de *posidonia*. Se han fabricado varias muestras, cuya diferencia es la resina empleada, en la primera muestra la matriz es una resina de poliuretano y en la segunda muestra la resina de poliuretano presenta carácter retardante a la llama (FR).

**Tabla IV.3.6.** Prototipos de material compuesto con fibra de *posidonia* fabricados a escala industrial.

Referencia	Características de los materiales empleados
PROTOTIPO 1	Residuo fibra PO
PUR/PO	Resina poliuretano
PROTOTIPO 2	Residuo fibra PO + Residuo espuma viscoelástica (VISCO)
PUR/PO-VISCO	Resina poliuretano
PROTOTIPO 3	Residuo fibra PO + Residuo corcho (CORCHO)
PUR/PO-CORCHO	Resina poliuretano

## IV. Resultados y discusión

---

### Paneles PUR/PO.

La Figura IV.3.24 muestra el aspecto de las fibras de *Posidonia oceanica* utilizadas para el desarrollo del material compuesto. La fibra ha sido mezclada con la resina de poliuretano habitualmente empleada en la fabricación de paneles aglomerados (PUR), en las condiciones indicadas en la Tabla IV.3.7.



Figura IV.3.24. Aspecto de las fibras de *posidonia oceanica* trituradas empleadas para la fabricación del composite prototipo 1 (PUR/PO).

Tras el mezclado de ambos materiales la mezcla se introduce en la cavidad del molde de termocompresión y se somete a las condiciones de temperatura y tiempo indicadas.



Figura IV.3.25. Llenado del molde de termocompresión con la mezcla de fibra de PO y resina de poliuretano (izquierda) y aspecto de la plancha de compuesto PUR/PO fabricada con fibra de PO y resina de biopoliuretano (derecha).

## IV. Resultados y discusión

---

Tras el proceso de termocompresión se ha obtenido una lámina muy dura, pero con desprendimientos de la fibra. Destacar que no presenta “*bolas de cola*” dado que la resina de poliuretano se ha dispersado muy bien y se ha añadido en las proporciones adecuadas. Al mismo tiempo, se ha observado que durante el proceso de termocompresión se han desprendido gran cantidad de vapores que debe corresponder al agua remanente de la fibra de PO.

Tabla IV.3.7. Condiciones de procesado a escala industrial del prototipo 1 - PUR/PO.

Parámetro de procesado	Valor
Cantidad de residuo de fibra de <i>Posidonia oceanica</i>	10.000 gramos
Cantidad de resina de poliuretano	500 gramos
Temperatura de procesado	120°C
Tiempo de procesado	20 minutos

### Paneles PUR-FR/PO

La Figura IV.3.26 muestra el aspecto de la mezcla de las fibras de *Posidonia oceanica* mezcladas con una resina de poliuretano diferente, con resistencia al fuego (PUR-FR).



Figura IV.3.26. Aspecto de la mezcla de fibras de *Posidonia oceanica* trituradas con resina de poliuretano con resistencial al fuego (PUR-FR).

## IV. Resultados y discusión

Tras el mezclado de ambos materiales la mezcla se introduce en la cavidad del molde de termocompresión y se somete a las condiciones de temperatura y tiempo indicadas **Figura IV.3.27**.



**Figura IV.3.27.** Llenado del molde de termocompresión con la mezcla (izquierda) y aspecto del panel compuesto PUR-FR/PO obtenida con fibra de *Posidonia oceanica* y resina de poliuretano FR (derecha).

Tras el proceso de termocompresión se ha obtenido una lámina dura sin desprendimientos de la fibra. El material presenta alguna “bola de cola” por aglomeraciones de la resina. Destacar que durante el proceso de termocompresión se han desprendido gran cantidad de vapores que debe corresponder al agua presente en la fibra de PO.

**Tabla IV.3.8.** Condiciones de procesado a escala industrial del prototipo 1 con resina PUR-FR, PUR-FR/PO.

Parámetro de procesado	Valor
Cantidad de residuo de fibra de <i>Posidonia oceanica</i>	10.000 gramos
Cantidad de resina de poliuretano	500 gramos
Temperatura de procesado	120-130 °C
Tiempo de procesado	20 minutos



## IV. Resultados y discusión

---

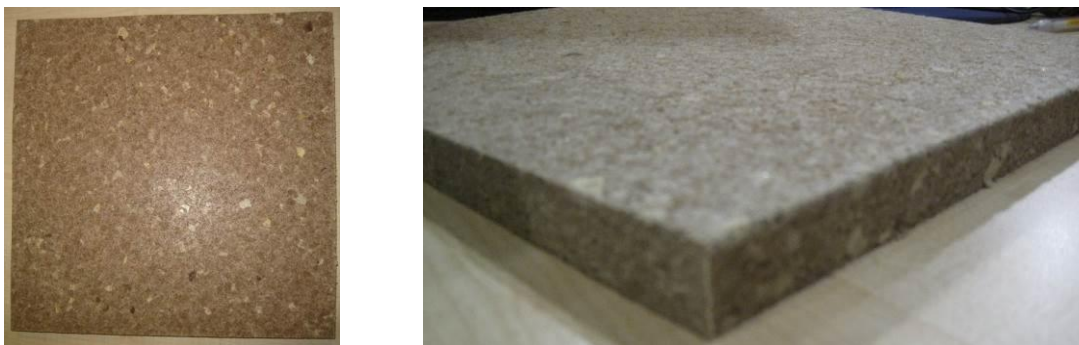
### Paneles PUR/PO-VISCO

En cuanto al desarrollo del panel de material compuesto prototipo 2 se ha considerado como residuo principal el residuo de fibra de *Posidonia oceanica* obtenida a partir de las bolas de PO y espuma viscoelástica (VISCO) recuperada triturada.



**Figura IV.3.28.** Aspecto de la espuma viscoelástica blanca PU (izquierda) y aspecto de la mezcla de fibra de *Posidonia oceanica*, espuma viscoelástica blanca de PU y resina de poliuretano (derecha).

La mezcla obtenida se introduce en la cavidad del molde de termocompresión para obtener el tablero compuesto, trabajando en las condiciones indicadas en la **Tabla IV.3.9.**



**Figura IV.3.29.** Aspecto de la lámina formada por fibra de *Posidonia oceanica*, espuma blanca de PU (viscoelástica) y resina de poliuretano, PUR/PO+VISCO.

Destacar que se ha obtenidos una lámina con buen acabado tanto superficial como estético, tal y como se puede comprobar en la **Figura IV.3.30.** Prácticamente no se

## IV. Resultados y discusión

---

observan “bolas de cola” de la resina de poliuretano. Este proceso se ha realizado en varias ocasiones siguiendo el mismo procedimiento, obteniendo varias láminas iguales, pero de distinto espesor.

**Tabla IV.3.9.** Condiciones de procesado a escala industrial del prototipo 2 con resina PUR convencional, PUR/PO-VISCO.

Parámetro de procesado	Valor
Cantidad de residuo de fibra de <i>Posidonia oceanica</i>	3.000 gramos
Cantidad de espuma blanca PU	3.000 gramos
Cantidad de resina de poliuretano	1.000 gramos
Temperatura de procesado	130 °C
Tiempo de procesado	25 minutos

### **Paneles PUR/PO+CORCHO**

Finalmente, el panel de material compuesto prototipo 3 se ha centrado en el uso de la fibra de *Posidonia oceanica* como residuo principal, la cual se ha decidido mezclar con corcho triturado (CORCHO) y resina de poliuretano convencional.

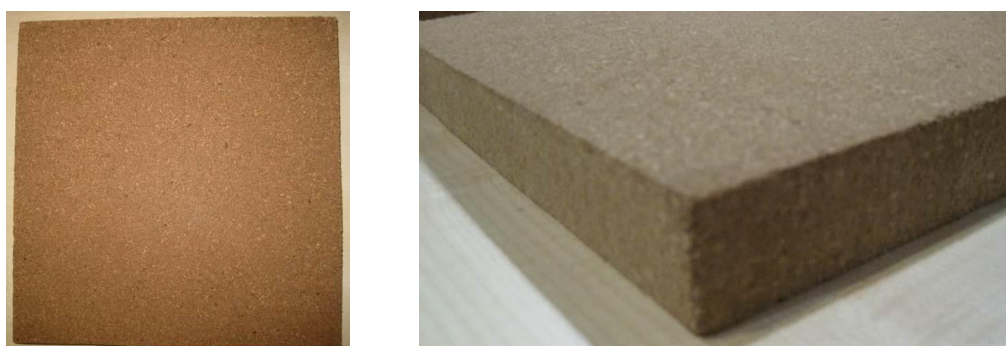


**Figura IV.3.30.** Aspecto de la mezcla de fibra de *Posidonia oceanica*, corcho triturado y resina de poliuretano.

## IV. Resultados y discusión

---

Se ha empleado corcho en forma de partícula con un tamaño medio de 2-3 mm. La **Figura IV.3.30** muestra el aspecto de las fibras de PO que se han empleado para el desarrollo de este material compuesto mezcladas con corcho triturado y resina de poliuretano, según cantidades indicadas en la tabla de condiciones de procesado, **Tabla IV.3.10**. Tras el mezclado de los diferentes materiales la mezcla se introduce en la cavidad del molde de termocompresión y se somete a las condiciones de temperatura y tiempo indicadas. La **Figura IV.3.31** muestra el aspecto del panel obtenido.



**Figura IV.3.31.** Aspecto de la lámina formada por fibra de *posidonia oceanica*, corcho triturado y resina de poliuretano.

Tras el proceso de termocompresión se ha obtenido una lámina muy dura y bien conformada. El material no presenta las “bolas de cola” que ha formado en otros prototipos, dado que la resina de poliuretano se ha dispersado muy bien.

**Tabla IV.3.10.** Condiciones de procesado a escala industrial del prototipo 3 con resina PUR, PUR/PO-CORCHO.

Parámetro de procesado	Valor
Cantidad de residuo de fibra de <i>Posidonia oceanica</i>	12.000 gramos
Cantidad de corcho triturado	6.000 gramos
Cantidad de resina de poliuretano	1.200 gramos
Temperatura de procesado	120 °C
Tiempo de procesado	20 minutos

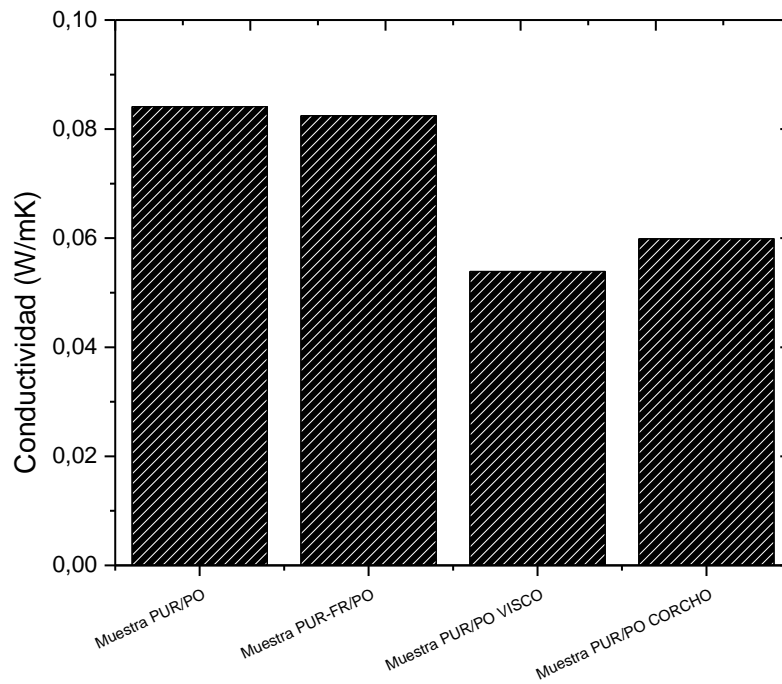
### **IV.3.7. Capacidad de aislamiento térmico de materiales compuestos con fibra de *Posidonia oceanica* y aglomerantes de resina de poliuretano (PUR/PO-X).**

Al igual que se ha realizado el ensayo de capacidad de aislamiento térmico a las muestras de material compuesto BioPur/PO anteriormente detalladas, en este apartado se incluyen los resultados obtenidos en la caracterización de aislamiento acústico de los paneles fabricados a escala industrial en diferentes mezclas y proporciones. El ensayo se ha llevado a cabo siguiendo las mismas condiciones y la misma normativa. En la **Tabla IV.3.11.** se incluyen los resultados obtenidos de conductividad y resistencia térmica de cada una de las muestras desarrolladas de PUR/PO-X. Tal y como se puede observar en la **Figura IV.3.32.** y la **Figura IV.3.33.** la muestra que mejor comportamiento de aislamiento térmico presenta está formada por la mezcla de fibra de PO, resina PUR y granulado de corcho, con un valor de conductividad térmica de 0,0599 W/mK y de resistencia térmica de 0,5641 m<sup>2</sup>K/W. Si se comparan los valores obtenidos de las muestras PUR/PO y PUR-FR/PO, 0,0841 y 0,0825 W/mK, respectivamente, con el obtenido en la muestra PUR/PO+CORCHO, se observa una mejora de las prestaciones de aislamiento térmico con la incorporación en la mezcla del granulado de corcho, lo que se debe considerar de gran interés para el desarrollo de paneles aplicables en el sector de la construcción, aprovechando las características de resistencia térmica de la PO y del corcho, que se he ven mejoradas con la mezcla de ambos en un mismo material.

## IV. Resultados y discusión

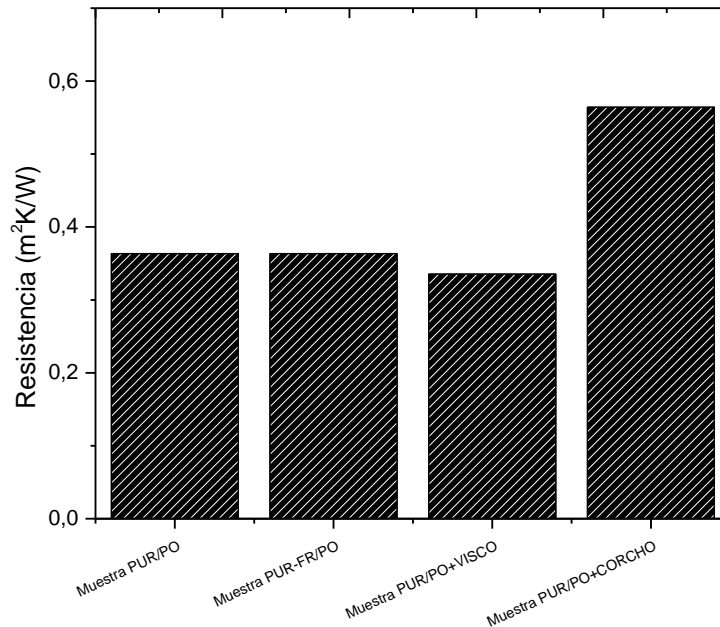
**Tabla IV.3.11.** Resultados de conductividad y resistencia térmica de las muestras de PUR/PO-X caracterizadas mediante el ensayo de conductividad térmica.

Referencia	Conductividad (W/mK)	Resistencia (m <sup>2</sup> K/W)
Muestra PUR/PO	0,0841	0,3636
Muestra PUR-FR/PO	0,0825	0,3630
Muestra PUR/PO+VISCO	0,0539	0,3353
Muestra PUR/PO+CORCHO	0,0599	0,5641



**Figura IV.3.32.** Gráfico que representa los resultados de conductividad térmica obtenidos de las muestras PUR/PO-X.

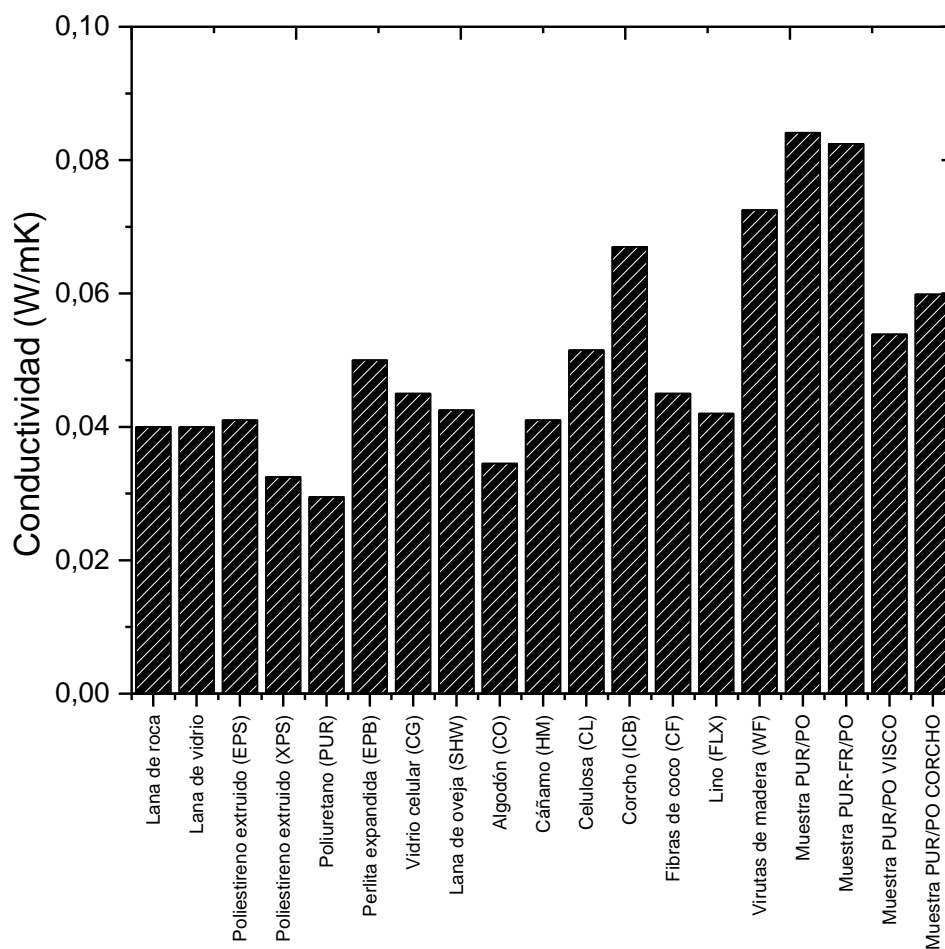
## IV. Resultados y discusión



**Figura IV.3.33.** Gráfico que representa los resultados de resistencia térmica obtenidos de las muestras PUR/PO-X.

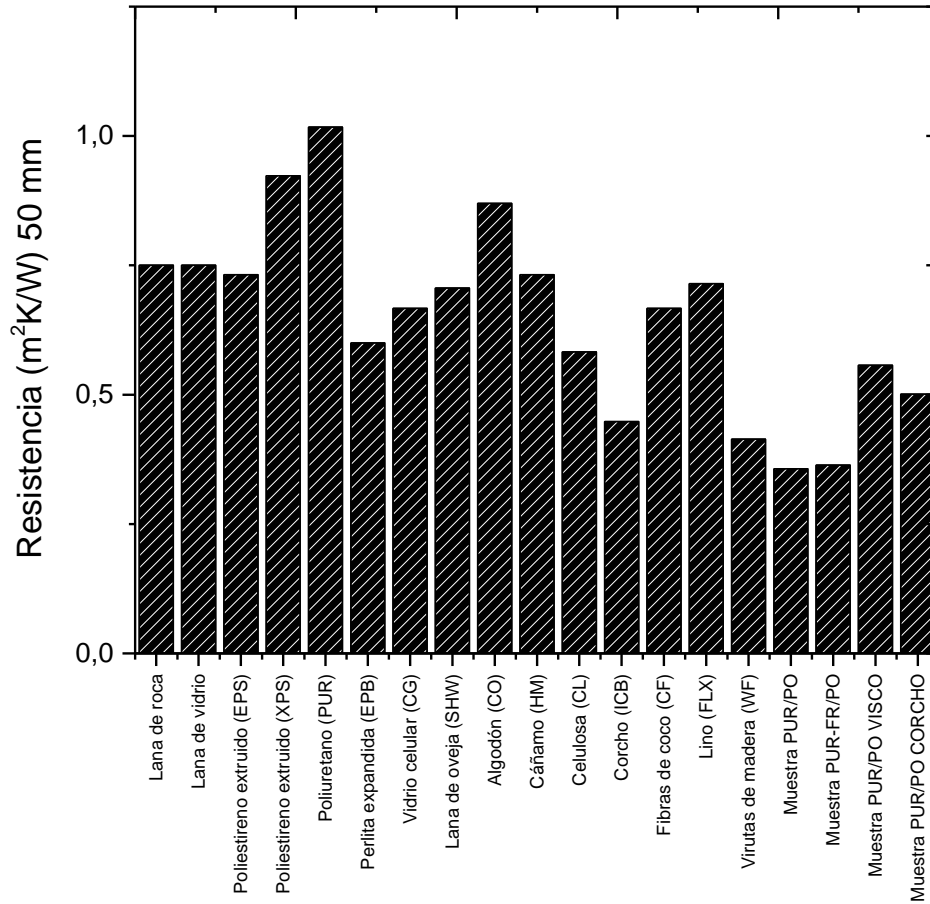
Al igual que se ha realizado en el apartado 3.5, se ha llevado a cabo una comparativa de los resultados de conductividad y resistencia térmica de los nuevos paneles compuestos, con los valores de conductividad y resistencia térmica de paneles comerciales empleados en el sector de la construcción como materiales aislantes. Para ello, se ha considerado un espesor fijo de 0,03m para todas las muestras de forma que los valores obtenidos de resistencia térmica sean comparables entre ellos. Estos resultados comparativos se pueden observar en la **Figura IV.3.34.**

## IV. Resultados y discusión



**Figura IV.3.34.** Gráfico comparativo de los resultados de conductividad térmica de las muestras PUR/PO-X con otros materiales ampliamente empleados en el sector de la construcción como materiales aislantes.

## IV. Resultados y discusión



**Figura IV.3.35.** Gráfico comparativo de los resultados de resistencia térmica de las muestras PUR/PO-X con otros materiales ampliamente empleados en el sector de la construcción como materiales aislantes.



### IV.3.8. Conclusiones parciales.

El uso de fibra de *posidonia oceanica* como material de refuerzo en el desarrollo de nuevos materiales compuestos BioPUR/PO se ha mostrado como una solución de interés, siendo una buena alternativa para la revalorización de este residuo. Se han conseguido materiales con un alto contenido de fibra lignocelulósica alcanzando proporciones de hasta un 85% de fibra de PO, por lo que la resina bioPUR representa una opción interesante para la obtención de paneles altamente ecológicos.

Mediante el empleo de resina bioPUR como agente ligante en compuestos con residuos lignocelulósicos es posible procesar los materiales mediante técnicas convencionales de termocompresión. A nivel de propiedades mecánicas, destaca la mejora en la resistencia a flexión a medida que aumenta el contenido de resina bioPUR en la muestra. Concretamente, los compuestos bioPUR/PO con un 15% en peso de resina, presentan tensiones de rotura a flexión de 0,36 MPa, incrementándose hasta valores de 4,52 MPa con un 40% en peso de resina. En relación con el módulo de flexión, se incrementa desde valores en torno a 10,29 MPa para los compuestos con un 15% en peso de resina hasta valores cercanos a 91,88 MPa para las muestras con un 40% en peso de resina.

El análisis mediante lupa óptica muestra aglomeraciones de fibras de *posidonia oceánica* en la muestra debido al volumen que ocupan estas fibras en comparación con la resina que actúa como matriz del material compuesto.

En cuanto a la capacidad de aislamiento acústico y térmico determinado para las muestras BioPUR/PO cabe destacar el buen comportamiento que presentan, alcanzado valores comparativos con materiales aislantes ampliamente empleados en el sector de la construcción tales como lana de roca, poliestireno expandido, poliuretano, corcho, etc.

En términos generales, merece la pena destacar la validez de la técnica de termocompresión en la obtención de compuestos con elevados contenidos de residuos de fibras de PO con el empleo de resina bioPUR como material aglutinante. Los

## **IV. Resultados y discusión**

---

materiales compuestos de tipo bioPUR/PO desarrollados ofrecen un buen equilibrio de propiedades con posibilidades de uso como paneles de aislamiento acústico y térmico, ampliando las posibilidades de revalorización de los residuos de PO.

# **Capítulo IV.4**

**Capítulo IV.4. Materiales compuestos con  
residuos de fibra de *Posidonia oceanica* y  
aglomerantes de resinas epoxy bio  
(BioEpoxi/PO).**



### **IV.4.1. Introducción.**

La última línea de investigación contemplada en la presente tesis doctoral consiste en la fabricación, mediante técnicas de termocompresión de materiales compuestos a partir de fibra de *Posidonia oceanica* (PO) y resina de tipo epoxi (compuestos BioEpoxi/PO). Los materiales realizados en este apartado serán tratados con diferentes sistemas de compatibilización, como son los agentes de acoplamiento. Concretamente se han utilizado dos tipos distintos de silanos 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO) y 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) y un tratamiento con hidróxido sódico para mejorar la intensidad de los fenómenos de entrecara entre la fibra de PO y la matriz epoxi. Estas tres muestras serán comparadas con un material compuesto de fibra de PO sin tratamiento y la propia resina de tipo epoxi (BioEpoxi).

Mediante este estudio se pretende comprender cuál es la influencia en las propiedades de los compuestos de los diferentes sistemas de tratamiento de las fibras de PO planteados. Las muestras serán caracterizadas mediante ensayos mecánicos (flexión, impacto y dureza) y caracterización morfológica (lupa estereoscópica, microscopía electrónica de barrido (SEM) de superficies fracturadas por impacto y por criofractura). Con esta línea se pretende avanzar en el desarrollo de paneles libres de formaldehído ya que es una tendencia bastante clara a nivel industrial [310-312].

### **IV.4.2. Propiedades mecánicas de compuestos BioEpoxi/PO.**

A continuación, se muestran los principales resultados obtenidos en los ensayos mecánicos de los materiales compuestos BioEpoxi/PO. Con el fin de clarificar en todo momento de qué muestra se está hablando, se ha decidido utilizar una nomenclatura simplificada que ayude a su identificación. Por tanto, en el presente apartado, la nomenclatura queda de la siguiente forma:

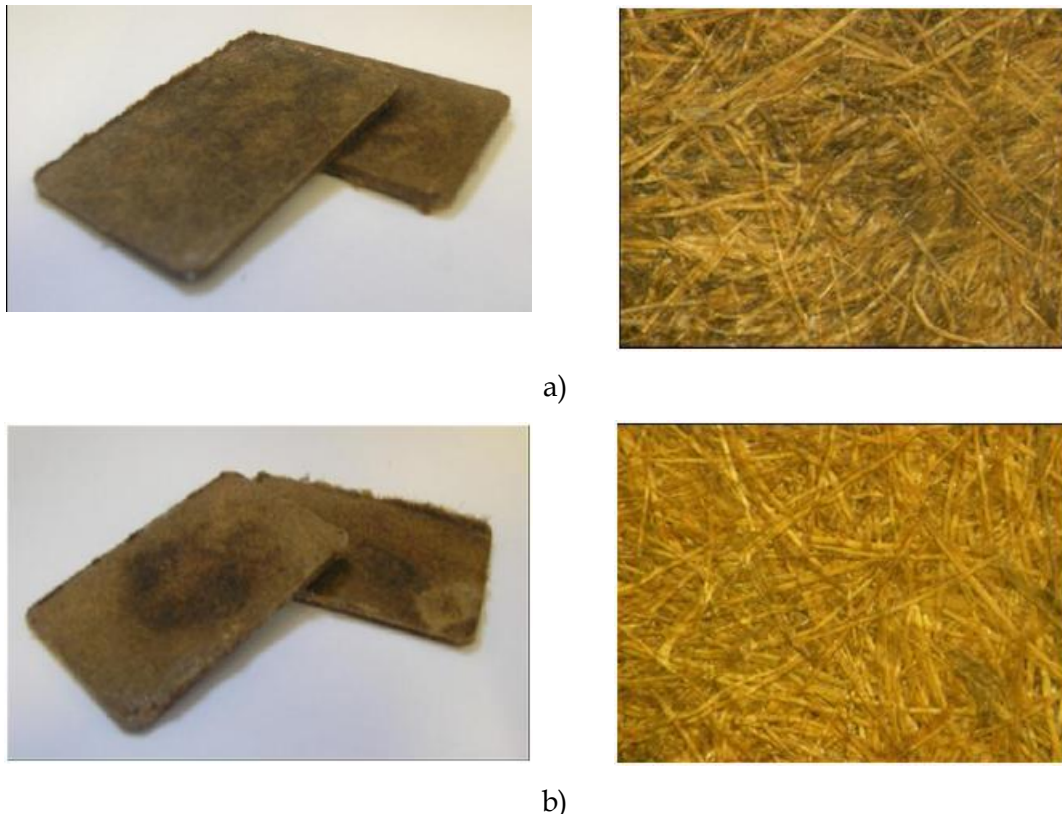
## IV. Resultados y discusión

---

- Muestra tomada como referencia serán la muestra “*Posidonia sin tratar*”.
- Muestra cuyas fibras se han tratado con NaOH serán *Posidonia + NaOH*.
- La muestra tratada con hidróxido sódico y 3-aminopropil trimetoxisilano serán las muestras *Posidonia + NaOH + APTMS*.
- Las muestras tratadas con hidróxido sódico y 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano serán *Posidonia + NaOH + GLYMO*.

### IV.4.2.1. Propiedades mecánicas a flexión.

Todos los compuestos obtenidos presentan un acabado tipo madera, tal y como se muestra en la **Figura IV.4.1** Este acabado es de gran interés para su utilización en la industria de la construcción ya que no requiere ningún acabado adicional.



**Figura IV.4.1.** Imágenes tomadas de las probetas de los paneles de compuestos BioEpoxi/PO (izquierda) y detalle del aspecto superficial de los compuestos (derecha). a) compuestos con APTMS y b) compuestos con GLYMO.

## IV. Resultados y discusión

Los resultados pertenecientes al ensayo de flexión de los compuestos BioEpoxi/PO se han obtenido como promedio de un mínimo de tres probetas por muestra. Los parámetros estudiados, al igual que en anteriores apartados, son la resistencia a la rotura (MPa) y el módulo de flexión (MPa). Los resultados promedio obtenidos se muestran en la **Tabla IV.4.1**.

**Tabla IV.4.1.** Resumen de las propiedades mecánicas a flexión de compuestos BioEpoxi/PO en función del tipo de tratamiento de fibra.

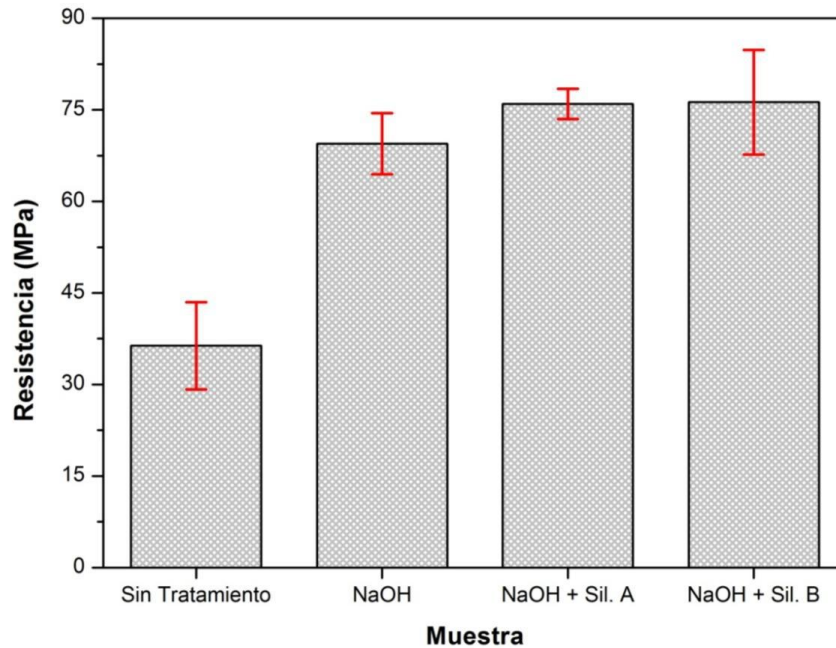
Muestras	Resistencia Máxima a Flexión (MPa)	Módulo Flexión (MPa)
<i>Posidonia</i> sin tratar	36,4 ± 7,1	1430 ± 234
<i>Posidonia</i> + NaOH	69,5 ± 5,0	3164 ± 328
<i>Posidonia</i> + NaOH + APTMS	75,9 ± 2,5	4392 ± 253
<i>Posidonia</i> + NaOH + GLYMO	76,3 ± 8,6	4263 ± 105

Si se analiza con detalle la evolución de la resistencia máxima a flexión (**Figura IV.4.2**), se aprecia cómo las tres muestras realizadas con un tratamiento previo de las fibras de PO poseen valores superiores respecto a la muestra de PO sin tratar. Concretamente la muestra tratada con NaOH es prácticamente el doble respecto a la muestra sin tratar, mientras que las dos muestras tratadas con NaOH y posteriormente con silanos superan, incluso, dicho valor. La mayor resistencia a flexión se ha obtenido con el tratamiento de la fibra con NaOH y posteriormente con GLYMO. La evolución de dicho comportamiento mecánico se representa en la siguiente figura.

El tratamiento con álcali promueve un cambio importante en la morfología que conduce a un aumento de la rugosidad superficial debido a la eliminación de algunos componentes presentes en el residuo como la lignina, hemicelulosas, impurezas y otros compuestos extraíbles con tratamiento alcalino [313]. Este hecho, ofrece un efecto positivo para la intensificación de los fenómenos de entrcara fibra/matriz que mejora,

## IV. Resultados y discusión

notablemente la transferencia de esfuerzos desde la matriz a la fibra [314]. El simple tratamiento con NaOH también contribuye a la rotura de los agregados de fibra en fibras más pequeñas. Este hecho también contribuye de forma positiva a la mejora de los fenómenos de interacción fibra-matriz [315, 316].



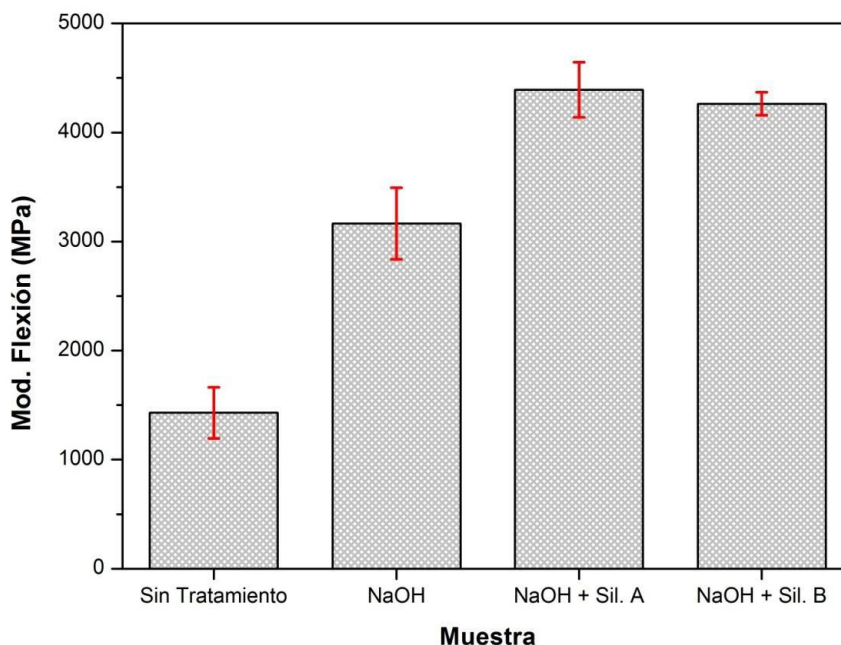
**Figura IV.4.2.** Representación gráfica de los valores de resistencia a rotura de los compuestos BioEpoxi/PO sometidos a flexión.

La tendencia obtenida con el módulo de flexión es similar a la obtenida con la resistencia. Las otras muestras con tratamientos superficiales de las fibras de PO poseen valores significativamente superiores que la muestra sin tratamiento. Mientras que la muestra sin tratamiento posee un valor de 1430 MPa, la muestra tratada con NaOH supera en más del 120% dicho valor. Por otra parte, si al tratamiento con NaOH de las fibras de PO se le añade un tratamiento con silanos, se alcanzan valores del módulo superiores en un 207% y en 198% con APTMS y GLYMO, respectivamente. La representación gráfica del módulo de flexión (**Figura IV.4.3**) muestra claramente cómo las fibras de PO tratadas poseen mayores propiedades mecánicas que los compuestos



## IV. Resultados y discusión

con las fibras sin tratar. Esto es debido a la mayor interacción química entre la fibra de naturaleza hidrofílica y la matriz de naturaleza hidrofóbica.



**Figura IV.4.3.** Representación gráfica de los valores de módulo de flexión de los compuestos BioEpoxi/PO sometidos a flexión.

Aunque el tratamiento con álcali es suficiente para mejorar el comportamiento mecánico de los compuestos BioEpoxi/PO, la hidrofiliidad de la fibra no se pierde con el tratamiento con NaOH. Sin embargo, el proceso de silanización ejerce un efecto positivo en la hidrofobización de las fibras naturales ya que los grupos hidroxilo de la celulosa quedan bloqueados debido a la reacción con los grupos silanol procedentes de la estructura del silano hidrolizado. Esta particular dual funcionalidad de los silanos, permite interacciones tanto con la celulosa (incluyendo adsorción química e, incluso, enganche por enlace covalente) durante el proceso de silanización y, por otro parte, la funcionalidad orgánica del silano (amino, glicidil, mercaptano, vinil, etc.) está disponible para reaccionar con la resina BioEpoxi durante el proceso de entrecruzamiento, dando lugar a un puente entre fibra y matriz [317, 318].

### IV.4.2.2. Propiedades mecánicas a impacto.

La caracterización de los compuestos se completa con los resultados del test de impacto Charpy. Los resultados que se muestran a continuación determinan la capacidad de los compuestos para absorber energía previamente a la rotura (resiliencia).

Los materiales compuestos llevados a cabo sin ningún tipo de tratamiento de fibra de PO previo, poseen los menores valores de tenacidad ante un impacto. Dichas muestras poseen un valor promedio de 4,9 kJ/m<sup>2</sup>. Por otra parte, todas las muestras con un tratamiento previo de las fibras de PO poseen valores de resiliencia superiores. Concretamente destaca que el menor incremento se obtiene con los tratamientos de fibra con NaOH más un tratamiento con silano APTMS. Anteriormente se ha observado cómo dicha muestra era la que mayores propiedades mecánicas ofrecía, según se ha observado en la evolución del módulo de flexión, por tanto, parece lógico que este incremento de las propiedades mecánicas resistentes, repercute en un leve descenso de las propiedades mecánicas dúctiles. En cuanto al tratamiento que mayor tenacidad aporta a los compuestos, es aquel llevado a cabo con NaOH seguido de un tratamiento con un silano de tipo GLYMO. Dicha tenacidad es prácticamente el doble (9,5 kJ/m<sup>2</sup>) respecto a la muestra sin tratamiento. La **Figura IV.4.4** muestra la evolución gráfica de los resultados obtenidos [319].

**Tabla IV.4.2.** Resumen de la absorción de energía en el ensayo de impacto Charpy de compuestos BioEpoxi/PO en función del tipo de tratamiento de fibra.

Muestras	Resiliencia (kJ/m <sup>2</sup> )
<i>Posidonia</i> sin tratar	4,93 ± 0,40
<i>Posidonia</i> + NaOH	8,27 ± 1,52
<i>Posidonia</i> + NaOH + APTMS	6,44 ± 1,23
<i>Posidonia</i> + NaOH + GLYMO	9,51 ± 1,34

## IV. Resultados y discusión

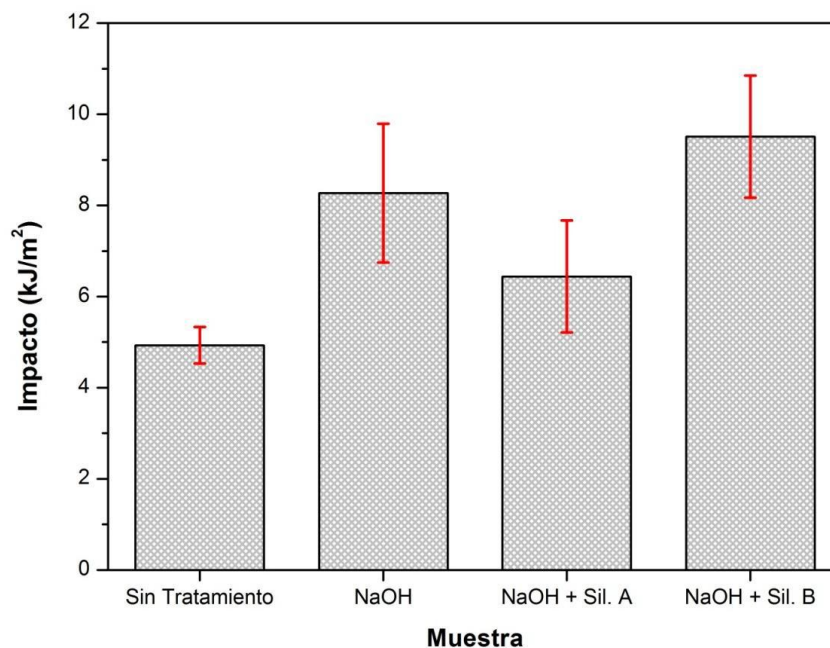


Figura IV.4.4. Representación gráfica de los valores energía de impacto de los compuestos BioEpoxi/PO sometidos a impacto Charpy.

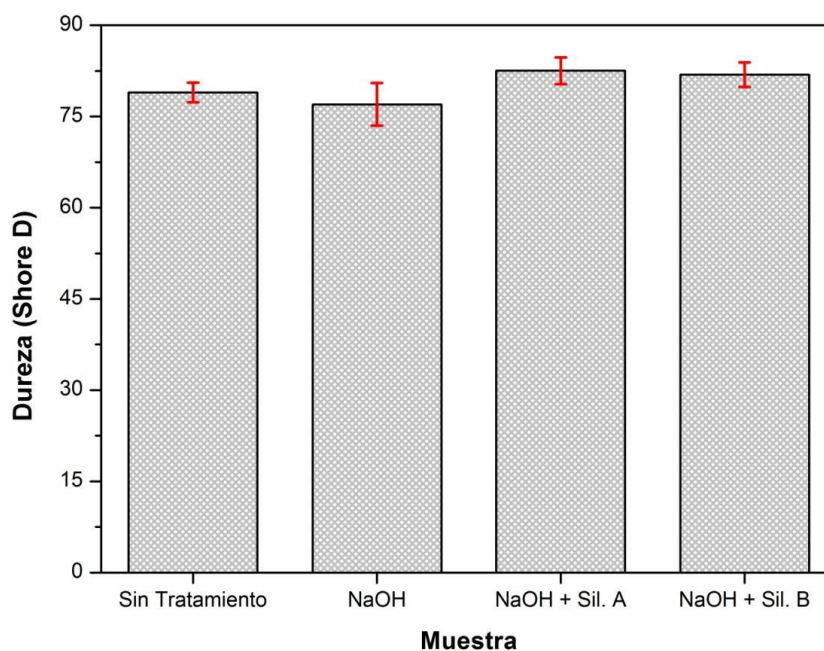
### IV.4.2.3. Propiedades mecánicas a dureza.

Finalmente se muestran los resultados mecánicos del ensayo de dureza Shore D. Dichos resultados se han obtenido con la media de un mínimo de quince mediciones por muestra. Tal y como se puede apreciar en la **Tabla IV.4.3** las muestras con un tratamiento previo de las fibras poseen una dureza Shore D ligeramente superior. Concretamente, la muestra con un mayor endurecimiento es la tratada con NaOH más un tratamiento con APTMS. En particular, se incrementa la dureza en un 4,5%. Dicha muestra es la que mayores resultados había obtenido en el módulo de flexión y la menor tenacidad en el ensayo de impacto Charpy.

## IV. Resultados y discusión

**Tabla IV.4.3.** Resumen de la dureza Shore D de compuestos BioEpoxi/PO en función del tipo de tratamiento de fibra.

Muestras	Dureza Shore D
<i>Posidonia</i> sin tratar	78,9 ± 1,6
<i>Posidonia</i> + NaOH	77,0 ± 3,5
<i>Posidonia</i> + NaOH + Silano A	82,5 ± 2,2
<i>Posidonia</i> + NaOH + Silano B	81,3 ± 2,0



**Figura IV.4.5.** Representación gráfica de la dureza Shore D de los compuestos BioEpoxi/PO con diferentes tipos de tratamientos.

### **IV.4.3. Morfología fractura compuestos BioEpoxi/PO.**

En el presente apartado se estudia la superficie morfológica de las superficies fracturadas en los anteriores test de impacto Charpy. Dicho estudio se ha llevado a cabo mediante la visualización con lupa estereomicroscópica y mediante SEM.

Las imágenes obtenidas mediante lupa estereomicroscópica se han realizado a 8x; 12,5x y 20x, mientras que las imágenes realizadas mediante el SEM se han tomado a 250x, 500x, 1000x, y 1500x.

La morfología de las superficies fracturadas en las probetas ensayadas en el test de impacto Charpy se ha evaluado utilizando microscopía óptica (mediante la toma de imágenes a 8x, 16x y 25x) y microscopía electrónica de barrido (SEM) (tomando imágenes a 500x, 1000x y 2000x). Además, también se estudia las superficies fracturadas mediante la técnica de criofractura.

Mediante estas técnicas, y sobretodo, con la gran resolución aportada por el microscopio SEM, se puede revelar si la cohesión entre las fibras de PO añadidas, de naturaleza hidrofílica, y la matriz polimérica de biopolietileno, de naturaleza hidrofóbica, es óptima. Finalmente se puede establecer una correlación entre los resultados mecánicos y las imágenes de morfología obtenidas.

#### **IV.4.3.1. Morfología fractura compuestos mediante lupa estereomicroscópica.**

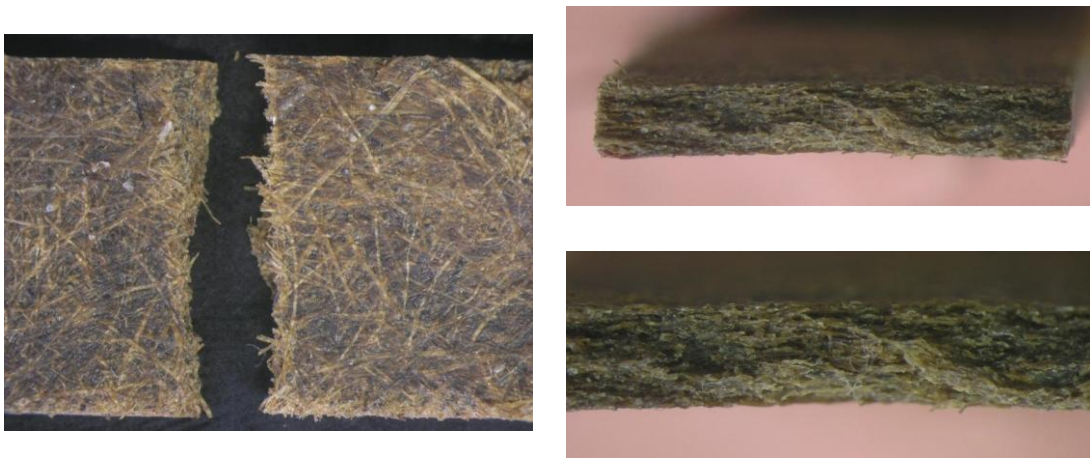
Las siguientes imágenes se han tomado mediante una cámara fotográfica acoplada a una lupa estereomicroscópica. Las siguientes imágenes tomadas a 8x, 12,5x y 20x se realizan con el fin de relacionar las propiedades morfológicas de la fractura con las propiedades finales de los compuestos. Las siguientes imágenes muestran las

## IV. Resultados y discusión

---

fotografías tomadas para cada la muestra sin tratamiento de la PO y los tres compuestos realizados con tratamientos previos de la PO.

Tal y como se aprecia, las imágenes a los aumentos realizados no muestran diferencias significativas en cuanto a la morfología de la superficie fracturada. Todas las imágenes obtenidas muestran una morfología abrupta, es decir, una fractura poco limpia. Este hecho es relacionado con la capacidad de absorción de energía previa al impacto recibido (tenacidad). Aunque sí es cierto, que el ensayo de impacto Charpy muestra diferencias significativas, las imágenes tomadas con la lupa estereomicroscópica no es capaz de mostrar las posibles diferencias en cuanto a la interacción física y química aportada por los diferentes tratamientos realizados a las fibras de PO. Todas las imágenes muestran una morfología con desgarro de material y con una rugosidad significativa.

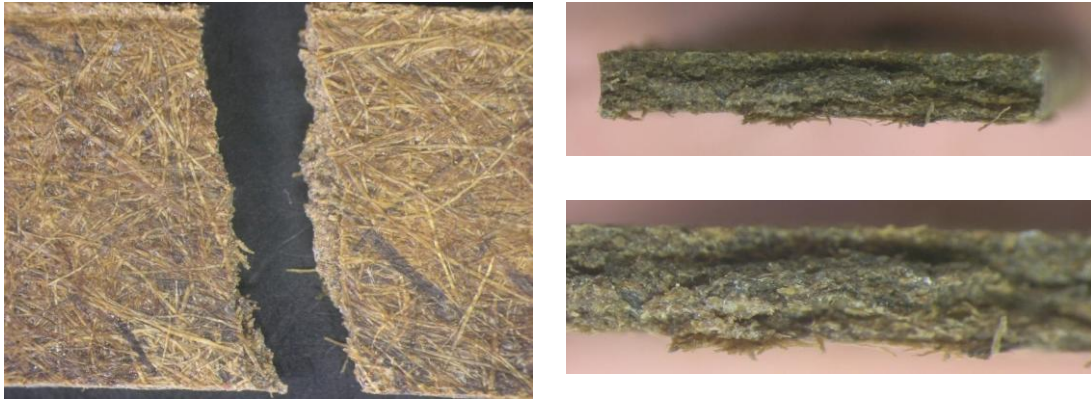


**Figura IV.4.6.** Fotografías de la fractura del compuesto BioEpoxi/PO con PO sin tratamiento a 8x (izquierda) y sección transversal de la fractura a 12,5x (superior derecha) y a 20x (inferior derecha).

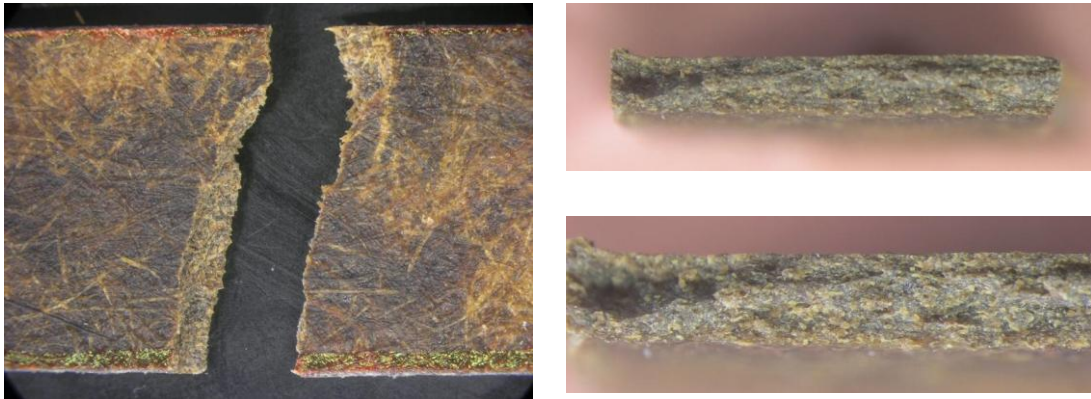


## IV. Resultados y discusión

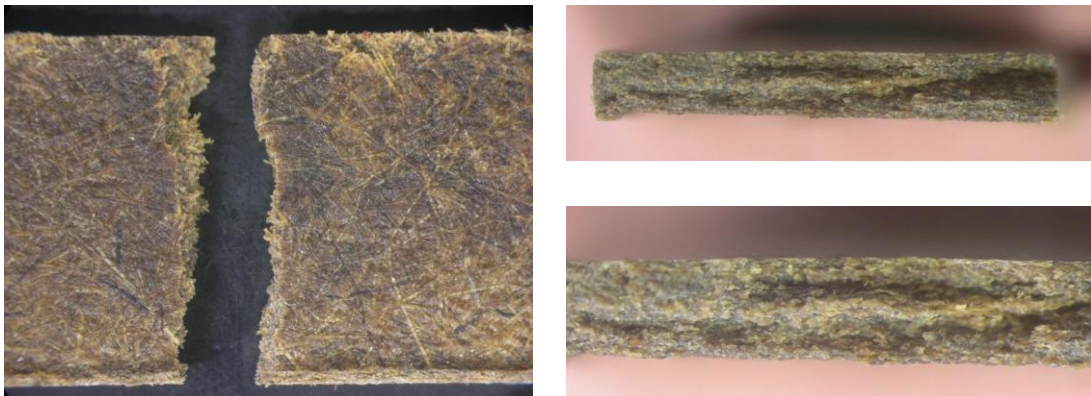
---



**Figura IV.4.7.** Fotografías de la fractura del compuesto BioEpoxi/PO con PO tratadas con NaOH a 8x (izquierda) y sección transversal de la fractura a 12,5x (superior derecha) y a 20x (inferior derecha).



**Figura IV.4.8.** Fotografías de la fractura del compuesto BioEpoxi/PO con PO tratadas con NaOH+APTMS a 8x (izquierda) y sección transversal de la fractura a 12,5x (superior derecha) y a 20x (inferior derecha).



**Figura IV.4.9.** Fotografías de la fractura del compuesto BioEpoxi/PO con PO tratadas con NaOH+GLYMO a 8x (izquierda) y sección transversal de la fractura a 12,5x (superior derecha) y a 20x (inferior derecha).

## **IV. Resultados y discusión**

---

Aunque sí es cierto, que como se ha comentado en el anterior párrafo, las imágenes obtenidas hasta 20x no son capaces de visualizar las entrecaras entre la fibra y la matriz, un análisis más detallado de la superficie fracturada, muestra cómo los compuestos con tratamientos de la fibra, muestran una superficie mucho más compacta que la muestra sin tratamiento.

Este efecto se aprecia sobretodo en las **Figura IV.4.8** y **Figura IV.4.9**, ambas tratadas con hidróxido sódico y silanos. En estas muestras, es más complicado observar la presencia de fibras sueltas debido a la falta de cohesión entre fibra y matriz polimérica. Este aspecto sí es observable en las imágenes del compuesto realizado sin ningún tratamiento de la fibra de PO.

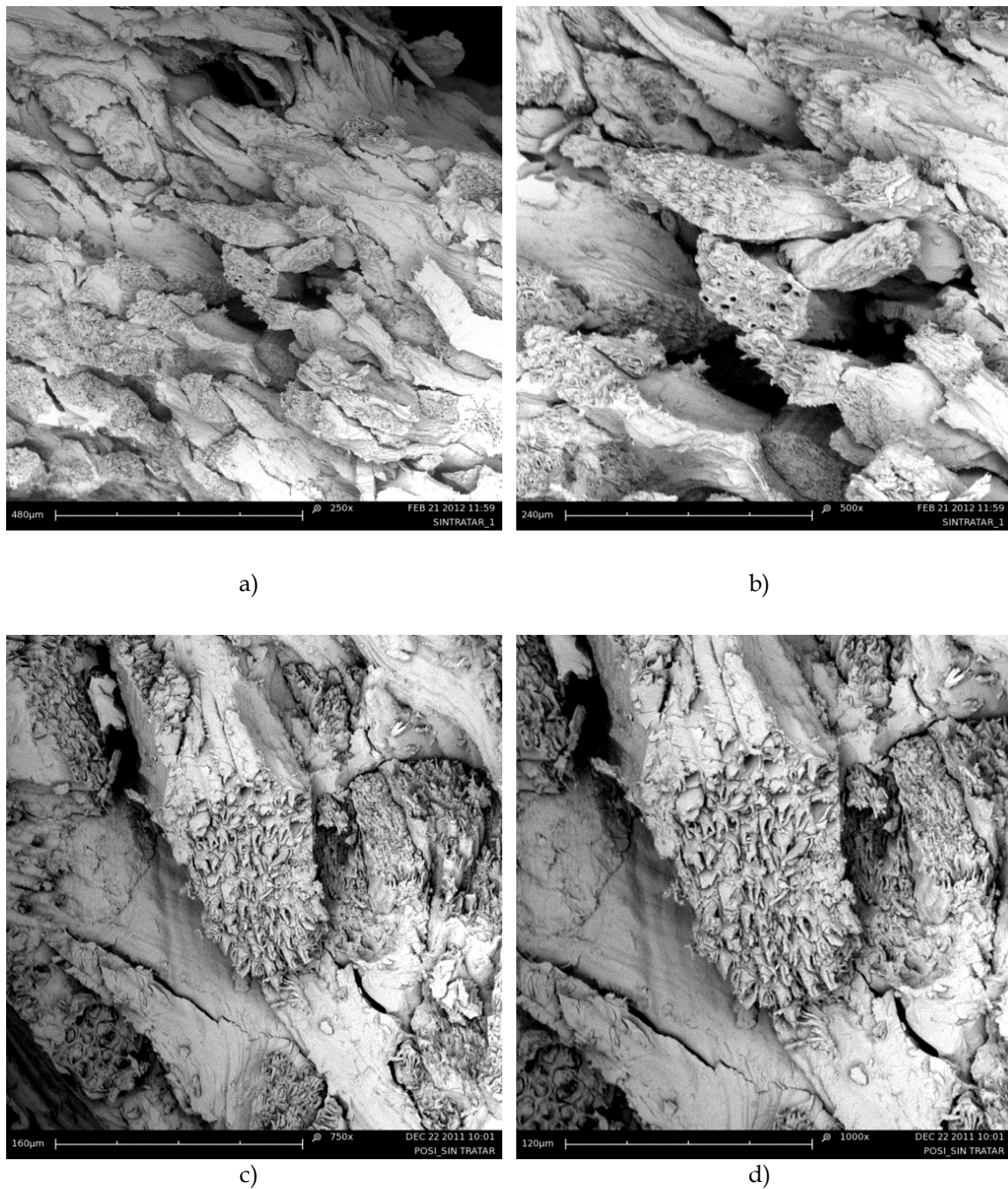
Por tanto, aunque no es posible la visualización de la entrecara, y para ello se realizará el estudio mediante SEM, sí se intuye un a morfología distinta en función del tratamiento recibido por la fibra, dando a entender que la mayor capacidad de absorción de impactos observada mediante el ensayo Charpy se corresponde a la obtención de un compuesto más compacto y con mayor cohesión entre fibra y resina debido al tratamiento previo de la fibra con hidróxido sódico con los correspondientes silanos (APTMS y GLYMO).

### **IV.4.3.2. Morfología de las fracturas de compuestos mediante a SEM.**

Con el objetivo de estudiar con mayor resolución los fenómenos de entrecara fibra-matriz creada en los compuestos entre la fibra de PO y la resina BioEpoxi, se ha llevado a cabo un estudio mediante SEM. Concretamente las imágenes se han tomado a 250x, 500x, 1000x y 1500x. Mediante la observación de la entrecara y la cohesión en las imágenes se pretende relacionar esta con las propiedades mecánicas resistentes y dúctiles de los materiales.



## IV. Resultados y discusión



**Figura IV.4.10.** Imágenes SEM de la fractura del compuesto BioEpoxi/PO con fibras de PO sin tratamiento, a diferentes aumentos a) 250x, b) 500x, c) 1000x y d) 1500x.

## **IV. Resultados y discusión**

---

Tal y como se puede distinguir en el análisis SEM, se aprecia una mejor distribución de las fibras de PO entre la matriz polimérica de tipo epoxi en aquellos compuestos que previamente a su realización han tenido un tratamiento de las fibras de PO. En las imágenes, sobre todo en las **Figura IV.4.12** y **Figura IV.4.13**, ambas tomadas en las muestras tratadas con hidróxido sódico y el correspondiente agente de acoplamiento tipo silano, se puede apreciar una mayor cohesión entre la fibra y la matriz. En estos casos la interacción física y química, después del tratamiento de la fibra está optimizada y no existe una falta de cohesión a pesar de la diferente naturaleza hidrofóbica-hidrófila de ambos componentes. Si se comparan estas imágenes con la **Figura IV.4.10**, se puede ver cómo en este caso, donde la fibra de PO no ha sido tratada, la resina epoxi es incapaz de embeber y envolver las fibras. Esto se traduce en aglomeraciones de fibras de PO que actúan como concentradores de tensiones al no tener resina a su alrededor y ser incapaces de transmitir los esfuerzos a la matriz polimérica, lo que implica una menor tenacidad como ya se ha mostrado mediante los ensayos mecánicos. La **Figura IV.4.11** obtenida en un compuesto con solamente un tratamiento con NaOH posee un aspecto intermedio, es decir, la interacción química y física es mejor respecto a la muestra sin tratamiento, pero, sin embargo, no se observa la cohesión presente en las muestras tratadas con NaOH más silanos.

Por tanto, el estudio mediante SEM demuestra cómo el aspecto morfológico de las superficies fracturadas y, más concretamente, el estudio de la entrecara fibra-matriz, tiene una relación directa con las propiedades tenaces de los compuestos. Se aprecia cómo los tratamientos de fibras con NaOH más silanos (APTMS o GLYMO), dan lugar a interacciones mayores, mejorando la cohesión entre fibra y matriz, y, por tanto, repercutiendo en una mayor tenacidad del compuesto.

## IV. Resultados y discusión

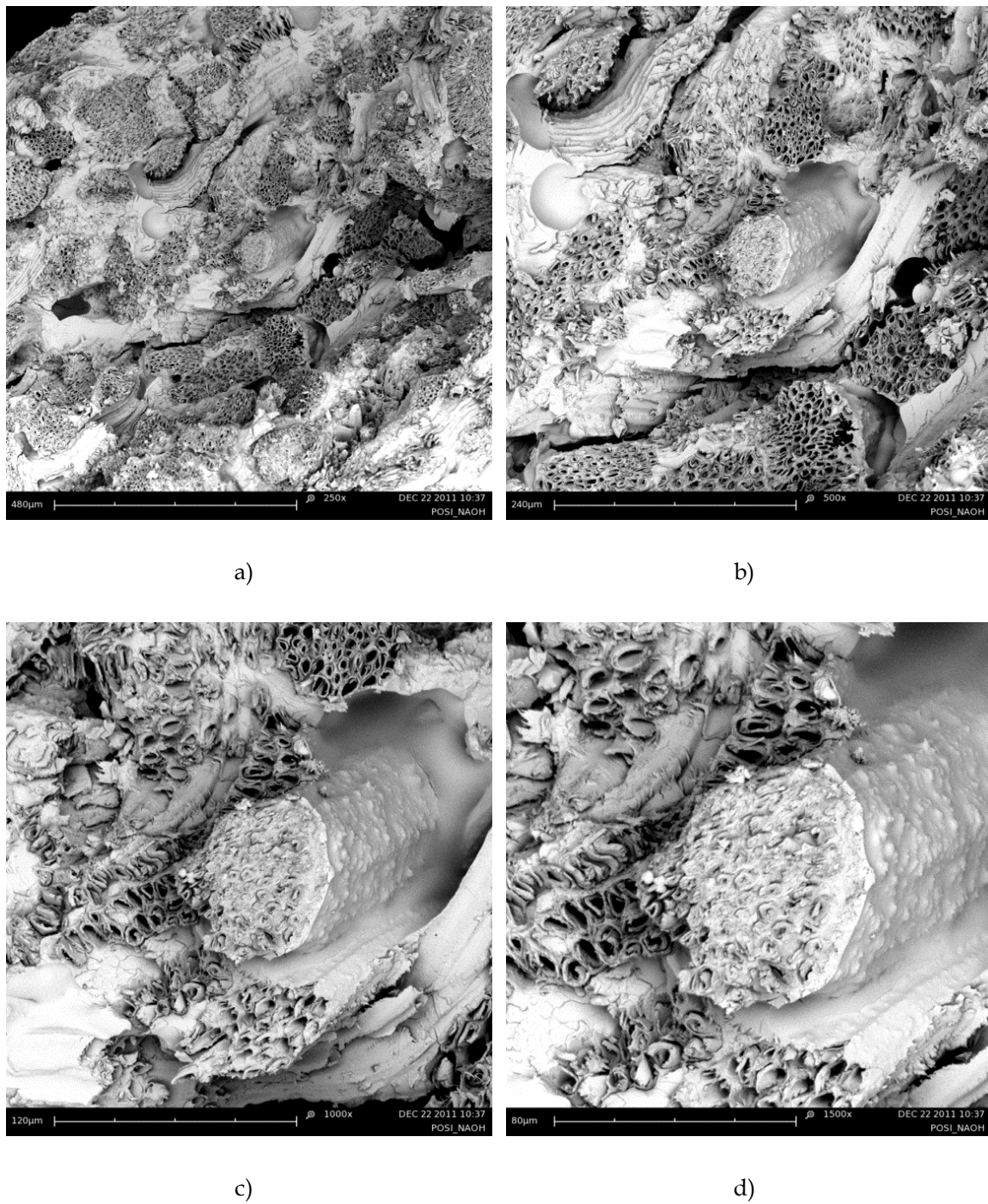
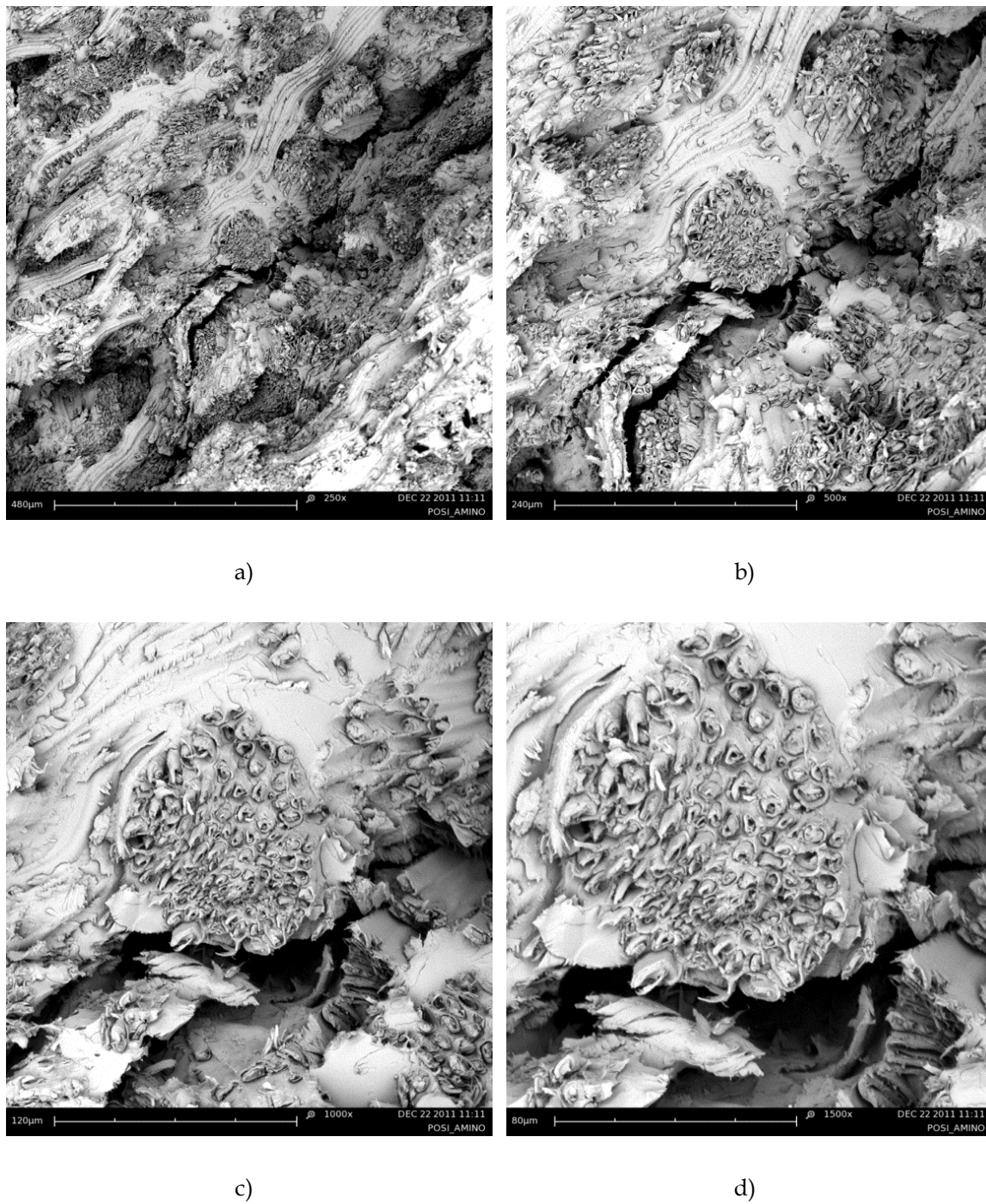


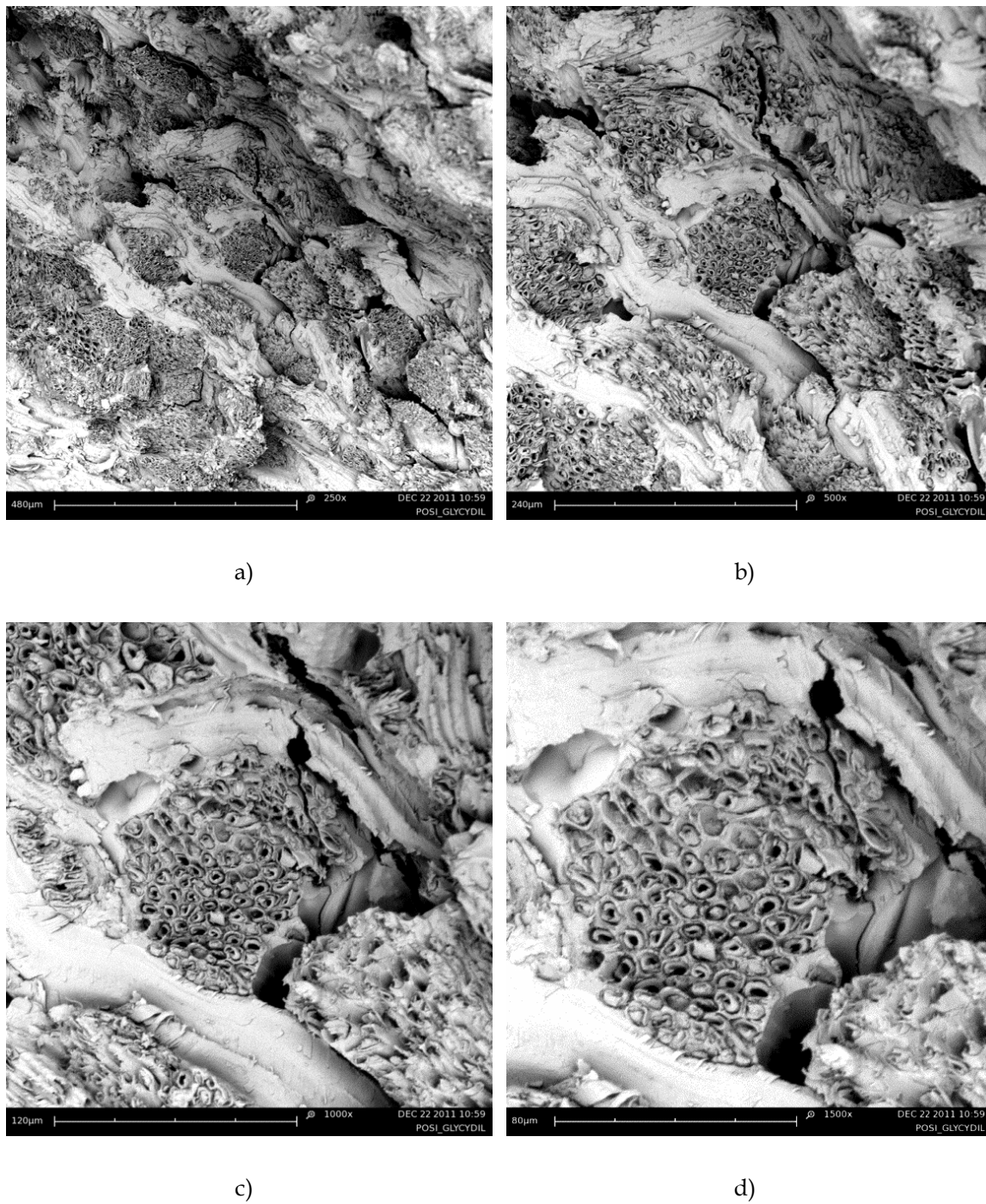
Figura IV.4.11. Imágenes SEM de la fractura del compuesto BioEpoxi/PO con fibras de PO tratadas con NaOH, a diferentes aumentos a) 250x, b) 500x, c) 1000x y d) 1500x.

## IV. Resultados y discusión



**Figura IV.4.12.** Imágenes SEM de la fractura del compuesto BioEpoxi/PO con fibras de PO tratadas con NaOH y silano tipo APTMS, a diferentes aumentos a) 250x, b) 500x, c) 1000x y d) 1500x.

## IV. Resultados y discusión



**Figura IV.4.13.** Imágenes SEM de la fractura del compuesto BioEpoxi/PO con fibras de PO tratadas con NaOH y silano tipo GLYMO, a diferentes aumentos a) 250x, b) 500x, c) 1000x y d) 1500x.



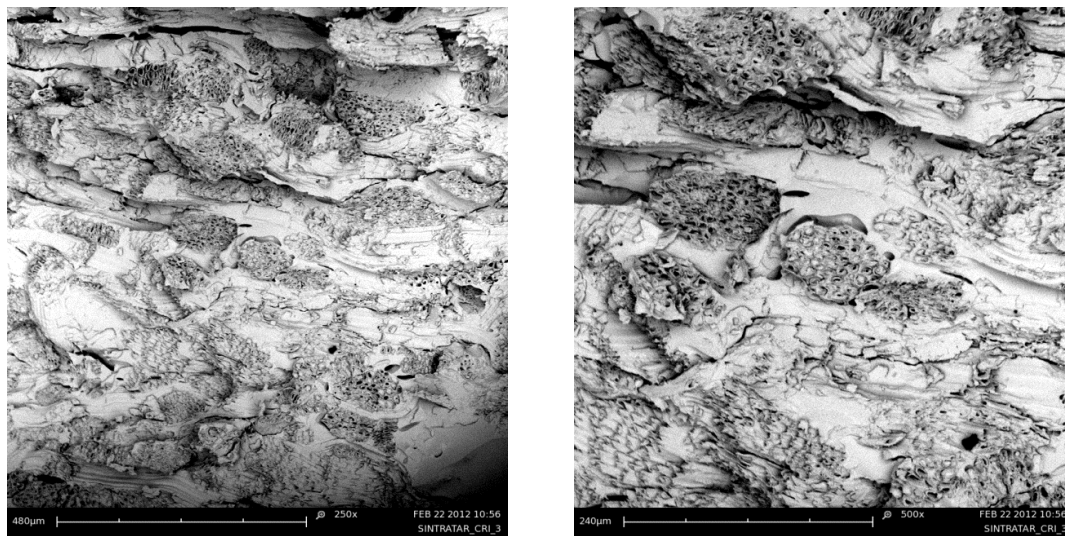
### **IV.4.3.2. Morfología de la criofractura de los compuestos mediante a SEM.**

En el siguiente apartado se analizan las imágenes obtenidas mediante SEM de las superficies criofracturadas. Dicha técnica consiste en introducir probetas de tipo Charpy en nitrógeno líquido, el cual se encuentra a una temperatura aproximada de unos  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para su posterior fractura. Permite la visualización de la superficie fracturada de forma frágil y con ausencia de deformación plástica, lo que permite un correcto análisis de la interacción entre la matriz polimérica y la fibra de PO y complementa el estudio SEM de la fractura a temperatura ambiente.

De la misma forma que se ha observado en el estudio mediante SEM de las superficies fracturadas en el ensayo de impacto Charpy, la **Figura IV.4.14** perteneciente al compuesto sin tratamiento, muestra cómo la interacción y cohesión entre la fibra de PO sin tratamiento y la resina BioEpoxi dista mucho de ser óptima.

Tal y como se aprecia, sobretodo en la imagen c, tomada a  $1000\times$ , existe una holgura entre ambos elementos del compuesto. Dicha holgura es sinónimo de una falta de cohesión entre la fibra de naturaleza hidrofílica y la matriz de naturaleza hidrofóbica. El hecho de no existir una unión física y química entre ambos elementos impide la distribución de tensiones y esfuerzos desde la fibra a la matriz polimérica, lo que repercute en un descenso de las propiedades mecánicas. La falta de cohesión existente justifica los anteriores análisis mecánicos llevados a cabo.

## IV. Resultados y discusión



a)

b)



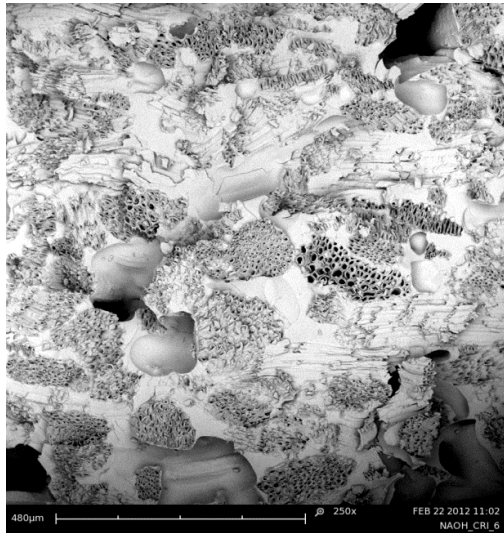
c)

**Figura IV.4.14.** Imágenes SEM de la criofractura del compuesto BioEpoxi/PO con fibras de PO sin tratamiento a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x y c) 1000x.

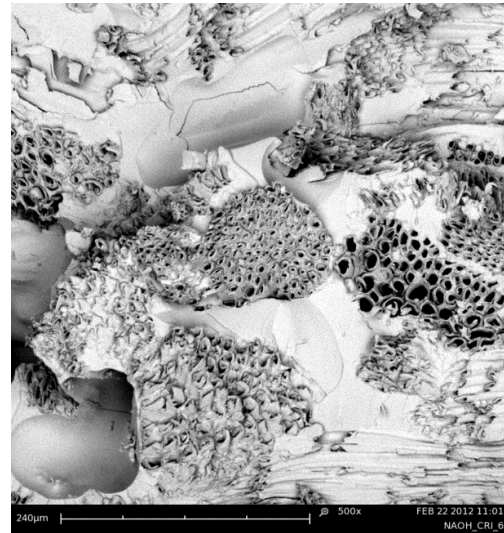
Por otra parte, la **Figura IV.4.15**, **Figura IV.4.16** y **Figura IV.4.17**, todas ellas realizadas en compuestos con tratamientos previos de la PO muestran una mejor interacción y unión entre la fibra de PO y la matriz BioEpoxi. En estas imágenes se observa cómo la matriz es capaz de envolver las fibras, existiendo una mejor

## IV. Resultados y discusión

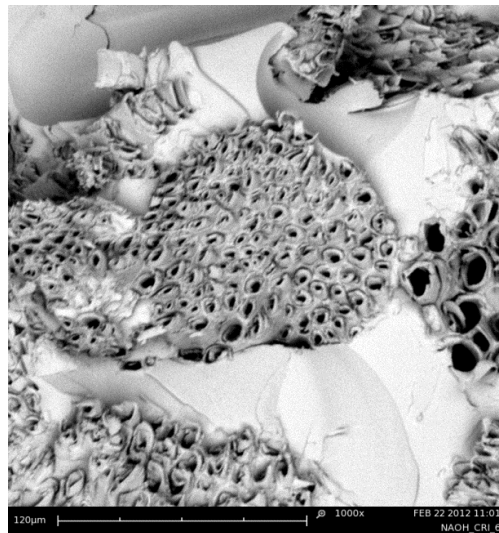
interacción química y física. Dicha interacción actúa como anclaje y se ha conseguido con los tratamientos de NaOH y de NaOH seguidos de aplicación de silanos. La holgura o hueco es inexistente o mucho más reducida, lo que permite la transmisión de tensiones desde la fibra a la matriz, optimizando las propiedades mecánicas resistentes y dúctiles.



a)



b)

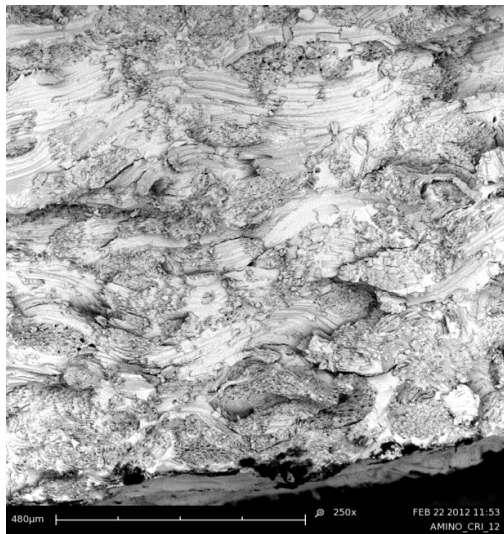


c)

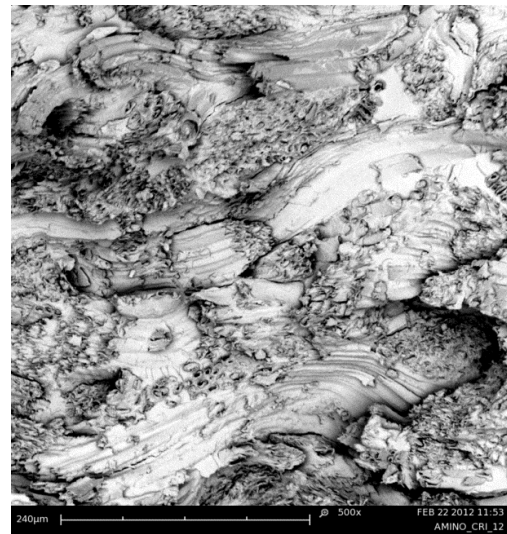
**Figura IV.4.15.** Imágenes SEM de la criofractura del compuesto BioEpoxi/PO con fibras de PO tratadas con NaOH, a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x y c) 1000x.



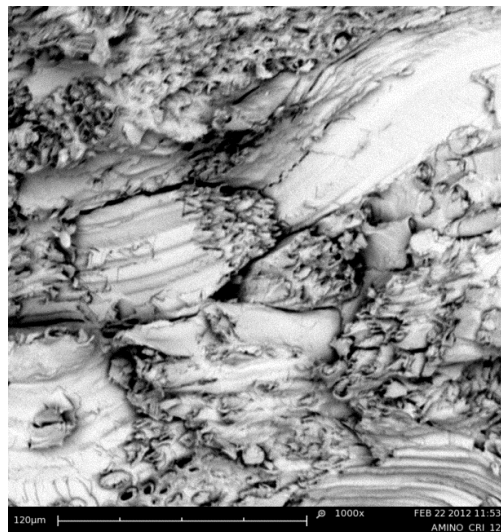
## IV. Resultados y discusión



a)



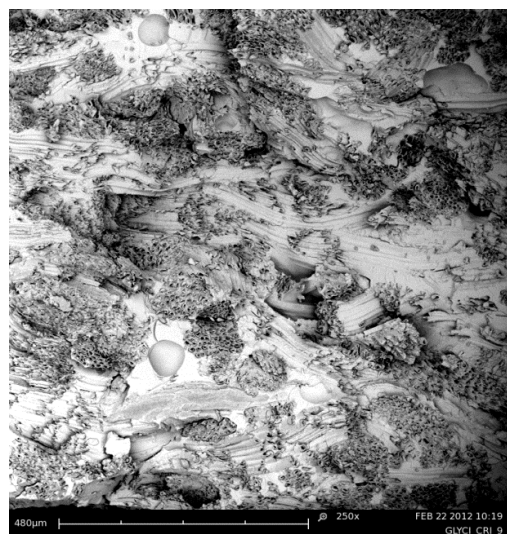
b)



c)

**Figura IV.4.16.** Imágenes SEM de la criofractura del compuesto BioEpoxi/PO con fibras de PO tratadas con NaOH + APTMS, a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x y c) 1000x.

## IV. Resultados y discusión



a)



b)



c)

**Figura IV.4.17.** Imágenes SEM de la criofractura del compuesto BioEpoxi/PO con fibras de PO tratadas con NaOH + GLYMO, a diferentes aumentos, a) 250x, b) 500x y c) 1000x.

Finalmente, el estudio SEM revela como un análisis exhaustivo de las superficies fracturadas, aporta información sobre el comportamiento mecánico final de los compuestos.

### **IV.4.4. Conclusiones parciales.**

En cuanto al estudio de optimización de compuestos realizados mediante fibras de PO y resina de tipo epoxi (BioEpoxi/PO), es posible concluir que la realización de un tratamiento previo de las fibras de PO, es necesario para garantizar una correcta cohesión entre fibra y matriz, y, por tanto, optimizar las propiedades mecánicas de los compuestos.

En relación a la caracterización mecánica, los tres tratamientos llevados a cabo con NaOH y NaOH más silanos, muestran unas propiedades mecánicas muy superiores a los compuestos sin ningún tipo de tratamiento previo de la fibra de PO. Concretamente, los resultados mecánicos óptimos se han obtenido con los tratamientos de la PO con hidróxido sódico, seguido de aplicación de silanos: 3-aminopropiltrimetoxisilano-APTMS y 3-glicidoxipropil trimetoxisilano-GLYMO. En particular, dichos tratamientos proporcionan, por un lado, mayores propiedades mecánicas resistentes (tal y como muestran aumentos del módulo de flexión en un 207% y aumento de la resistencia máxima en un 109%), y, por otro lado, mayores propiedades mecánicas dúctiles (tal y como demuestra el aumento de un 92% en la tenacidad).

La optimización de las propiedades mecánicas se debe a una mejor interacción y cohesión entre las fibras y la resina BioEpoxi, provocado por la modificación química de las fibras de PO. Esta interacción química y física, se ha estudiado mediante lupa estereomicroscópica y mediante análisis SEM. Las imágenes obtenidas, sobretodo mediante SEM, muestran cómo se mejoran los fenómenos de interacción en la entrecara con el tratamiento con NaOH y, adicionalmente, los procesos de tratamiento con los agentes de acoplamiento tipo silano. Con ello se consigue reducir el hueco u holgura entre la fibra y la matriz ya que los agentes de acoplamiento actúan como puentes que establecen interacciones entre la fibra y la matriz.



**V. CONCLUSIONES**  
**CONCLUSIONES**



### V.1. CONCLUSIONES GENERALES.

De acuerdo con los objetivos planteados inicialmente y atendiendo a los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

- En términos generales y según el objetivo principal de la investigación, el trabajo realizado ha permitido desarrollar materiales compuestos a partir de fibras obtenidas de residuos de *Posidonia oceanica*, y en combinación con diferentes matrices poliméricas.
- Se ha mostrado una solución interesante para la revalorización de residuos fibrosos de *Posidonia oceanica* mediante el desarrollo de materiales compuestos ecológicos, lo que podría ayudar a la problemática actual de estos residuos, los cuales constituyen una carga medioambiental y deben retirarse para conseguir elevados niveles de limpieza que garanticen los sellos de calidad de nuestras playas.
- Se ha optimizado el pre-procesado de los residuos de *Posidonia oceanica* para obtener fibras adecuadas en tamaño y/o granulometría que permita su incorporación como elemento de refuerzo en los materiales compuestos según las diferentes técnicas de procesado empleadas.
- Parámetros de proceso tales como temperatura, presión y tiempo, mezclado homogéneo de los materiales, deben ser considerados y optimizados en el desarrollo de los diferentes materiales compuestos.
- Los compuestos fabricados para cada una de las familias definidas exhiben muy buenas características en términos de propiedades mecánicas, térmicas, aislamiento acústico y térmico, con posibilidades de aplicación en diferentes sectores tecnológicos.
- Se ha evaluado la viabilidad técnica de estos nuevos materiales compuestos a escala industrial, mediante la fabricación de varias planchas de material con

## **V. Conclusiones**

---

fibra de PO mezclada con resina PUR y otros materiales reciclados con capacidades de aislamiento acústico tales como corcho y espuma viscoelástica.



### **V.2. CONCLUSIONES PARTICULARES.**

En cuanto a la consecución de los objetivos parciales se pueden establecer las siguientes conclusiones.

#### **V.2.1. Respecto a los materiales compuestos gluten/PO.**

- La técnica convencional de termocompresión constituye un proceso adecuado para la obtención de los compuestos gluten/PO en diferentes proporciones de ambos materiales a temperaturas comprendidas entre 105-110 °C.
- Las principales variables de proceso a considerar en el desarrollo de los materiales compuestos por termocompresión son: temperatura de procesamiento la cual depende de la temperatura de reblandecimiento del material polimérico, presión y tiempo. Así mismo, es importante conseguir una mezcla homogénea de los materiales de partida.
- Las propiedades adhesivas del gluten son altamente efectivas consiguiendo planchas de material compuesto gluten/PO con solo un 10% de contenido de gluten.
- En cuanto a propiedades mecánicas, destacar la mejora en la resistencia a flexión y módulo de flexión a mayor contenido de gluten, alcanzando valores óptimos para un contenido en gluten del 40%. Sin embargo, los materiales compuestos con gluten presentan baja absorción de energía. Finalmente, destacar que el análisis mediante microscopía electrónica muestra la falta de interacción en la entrecara gluten-PO.
- Los materiales gluten/PO obtenidos ofrecen respuesta para su uso en forma de tableros aglomerados para aplicaciones con escasa responsabilidad mecánica y con potencial aislamiento térmico y acústico, lo que conllevaría la revalorización de los residuos de PO.

### **V.2.2. Respecto a los materiales compuestos BioPE/PO.**

- La combinación de las técnicas de extrusión e inyección constituye un proceso adecuado para la obtención de los compuestos BioPE/PO en diferentes proporciones de ambos materiales alcanzando porcentajes del 30 y 40 % de PO en la matriz de polietileno.
- Las principales variables de proceso a considerar en el desarrollo de los materiales compuestos por extrusión-inyección son: temperatura de procesamiento para evitar la degradación de la fibra lignocelulósica, viscosidad de la mezcla, la velocidad de trabajo. Así mismo, es importante conseguir una mezcla homogénea de los materiales de partida mediante extrusión partiendo en este caso de fibra de *posidonia oceanica* en formato polvo.
- El estudio morfológico de la superficie fracturada muestra una pobre interacción entre la fibra y la matriz polimérica, aunque, las propiedades mecánicas aumentan y la tenacidad permanece prácticamente constante. Sin embargo, los nuevos materiales presentan cierta absorción de agua, aunque cabe destacar que no imposibilita su procesamiento.
- Los compuestos BioPE/PO podrían ser utilizados en aplicaciones exteriores, como jardinería, suelo, pavimentos, recubrimientos, muebles exteriores, etc.

### **V.2.3. Respecto a los materiales compuestos BioPUR/PO.**

- La técnica convencional de tercompresión constituye un proceso adecuado para la obtención de los compuestos bioPUR/PO en diferentes proporciones para ambos materiales alcanzando % de fibra en el material del 85%.
- Las principales variables de proceso a considerar en el desarrollo de los materiales compuestos por termocompresión son: temperatura de procesado que depende de la temperatura de curado de la resina, presión de trabajo y tiempo, variables sobre las que se ha trabajado en su adecuada optimización.
- Las propiedades adhesivas de la resina de poliuretano procedente del anacardo son altamente efectivas consiguiendo planchas de material compuesto bioPUR/PO con solo un 15% de contenido de resina bioPUR.
- En cuanto a propiedades mecánicas, destacar la mejora en la resistencia a flexión y módulo de flexión a mayor contenido de resina, alcanzando valores óptimos para un contenido en resina bioPUR del 40%.
- En cuanto a la capacidad de aislamiento acústico y térmico, las muestras BioPUR/PO presentan buen comportamiento si se les compara con materiales aislantes ampliamente empleados en el sector de la construcción tales como lana de roca, poliestireno expandido, poliuretano, corcho, etc.
- Viabilidad técnica en el desarrollo de paneles de material compuesto PUR/PO a escala industrial mediante el proceso de termocompresión, lo que supone todo un avance para la introducción de estos materiales en usos de diferentes sectores tecnológicos, destacando ampliamente el sector de la construcción por su capacidad de aislamiento térmico.

### **V.2.4. Respecto a los materiales compuestos BioEpoxy/PO.**

- La técnica convencional de termocompresión constituye un proceso adecuado para la obtención de los compuestos bioepoxy/PO en diferentes proporciones para ambos materiales.
- Las principales variables de proceso a considerar en el desarrollo de los materiales compuestos por termocompresión son: temperatura de procesado la cual depende de la temperatura de curado de la resina empleada, presión de trabajo y tiempo. Así mismo, es importante conseguir una mezcla homogénea de los materiales de partida.
- La operación de tratamiento previo de las fibras de PO, es necesario para garantizar una correcta cohesión entre la fibra y la matriz, y, en consecuencia, optimizar las propiedades mecánicas de los compuestos.
- En cuanto a las propiedades mecánicas, los tres tratamientos llevados a cabo con NaOH y NaOH más silanos, muestran mejores prestaciones mecánicas que si se compara con las propiedades de la muestra sin ningún tipo de tratamiento previo de la fibra de PO.
- Mediante el estudio morfológico con lupa estereomicroscópica y análisis SEM se observa cómo se mejoran los fenómenos de interacción en la entrecara con el tratamiento con NaOH y, adicionalmente, con los procesos de tratamiento con agentes de acoplamiento tipo silano.

**VI. REFERENCIAS**  
**REFERENCIAS**



## VI. Referencias

---

- [1] K. Bortel, B. Chmielnicki, "Susceptibility of PE-LD/PEoxo recyclates to degradation under heating and humid conditions", *Przemysl Chemiczny* (2012) **91**, 1514-1517.
- [2] I. Jakubowicz, J. Enebro, "Effects of reprocessing of oxobiodegradable and non-degradable polyethylene on the durability of recycled materials", *Polymer Degradation and Stability* (2012) **97**, 316-321.
- [3] M. Wrona, J. Salafranca, C. Nerin, "Fast assessment of oxo-biodegradable polyethylene film oxidation by surface-enhanced Raman scattering with in situ formation of a silver nanoparticle substrate", *Journal of Materials Chemistry C* (2017) **5**, 463-469.
- [4] R.C. Thompson, C.J. Moore, F.S. vom Saal, S.H. Swan, "Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends", *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences* (2009) **364**, 2153-2166.
- [5] K. Leja, G. Lewandowicz, "Polymer biodegradation and biodegradable polymers - a review", *Polish Journal of Environmental Studies* (2010) **19**, 255-266.
- [6] S.K. Kale, A.G. Deshmukh, M.S. Dudhare, V.B. Patil, "Microbial degradation of plastic: a review", *Journal of Biochemical Technology* (2015) **6**, 952-961.
- [7] S. Chatti, G. Schwarz, H.R. Kricheldorf, "Cyclic and noncyclic polycarbonates of isosorbide (1,4 : 3,6-dianhydro-D-glucitol)", *Macromolecules* (2006) **39**, 9064-9070.
- [8] Y.S. Eo, J.K. Cho, S. Kim, S. Shin, "Synthesis and characterization of polycarbonate using isosorbide lactate as a diol", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* (2013) **245**, 1.
- [9] L.L. Su, W.Q. Lai, J. Yan, G.Z. Wu, "Small-molecule-induced miscibility of isosorbide-based polycarbonate with bisphenol A polycarbonate", *Journal of Applied Polymer Science* (2017) **134**, 9.
- [10] Y. Jiang, K. Loos, "Enzymatic synthesis of biobased polyesters and polyamides", *Polymers* (2016) **8**, 53.
- [11] A. Llevot, A. Hufendiek, "Biobased polyesters and polyamides: Quo vadis", *European Polymer Journal* (2016) **85**, 647-648.
- [12] M. Winnacker, B. Rieger, "Biobased polyamides: recent advances in basic and applied research", *Macromolecular Rapid Communications* (2016) **37**, 1391-1413.
- [13] R. Sablong, R. Duchateau, C.E. Koning, G. de Wit, D. van Es, R. Koelewijn, J. van Haveren, "Incorporation of isosorbide into poly(butylene terephthalate) via solid-state polymerization", *Biomacromolecules* (2008) **9**, 3090-3097.
- [14] W.C. Shearouse, L.M. Lillie, T.M. Reineke, W.B. Tolman, "Sustainable polyesters derived from glucose and castor oil: building block structure impacts properties", *Acs Macro Letters* (2015) **4**, 284-288.
- [15] G. Castillo-Dali, R. Velazquez-Cayon, M.A. Serrera-Figallo, A. Rodriguez-Gonzalez-Elipe, J.L. Gutierrez-Perez, D. Torres-Lagares, "Importance of poly(lactic-co-glycolic acid) in

## VI. Referencias

---

- scaffolds for guided bone regeneration: a focused review", *Journal of Oral Implantology* (2015) **41**, E152-E157.
- [16] A. Causa, G. Filippone, D. Acierno, C. Domingo, A. Salerno, "Surface morphology, crystallinity, and hydrophilicity of poly( $\epsilon$ -caprolactone) films prepared via casting of ethyl lactate and ethyl acetate solutions", *Macromolecular Chemistry and Physics* (2015) **216**, 49-58.
- [17] M.S. Shoichet, "Polymer scaffolds for biomaterials applications", *Macromolecules* (2010) **43**, 581-591.
- [18] M.J.R. Virlan, D. Miricescu, A. Totan, M. Greabu, C. Tanase, C.M. Sabliov, C. Caruntu, B. Calenic, "Current uses of poly(lactic-co-glycolic acid) in the dental field: a comprehensive review", *Journal of Chemistry* (2015) **12**.
- [19] A. Martinez-Abad, G. Sanchez, V. Fuster, J.M. Lagaron, M.J. Ocio, "Antibacterial performance of solvent cast polycaprolactone (PCL) films containing essential oils", *Food Control* (2013) **34**, 214-220.
- [20] I.V. Panayotov, P.Y. Collart-Dutilleul, H. Salehi, M. Martin, A. Vegh, J. Yachouh, B. Vladimirov, P. Sipos, B. Szalontai, C. Gergely, F.J.G. Cuisinier, "Sprayed cells and polyelectrolyte films for biomaterial functionalization: the influence of physical PLL-PGA film treatments on dental pulp cell behavior", *Macromolecular Bioscience* (2014) **14**, 1771-1782.
- [21] Y. You, J.H. Youk, S.W. Lee, B.M. Min, S.J. Lee, W.H. Park, "Preparation of porous ultrafine PGA fibers via selective dissolution of electrospun PGA/PLA blend fibers", *Materials Letters* (2006) **60**, 757-760.
- [22] T. Takayama, Y. Daigaku, H. Ito, H. Takamori, "Mechanical properties of bio-absorbable PLA/PGA fiber-reinforced composites", *Journal of Mechanical Science and Technology* (2014) **28**, 4151-4154.
- [23] H. Zernetsch, A. Kern, P. Jaschke, B. Glasmacher, "Laser processing of electrospun PCL fiber mats for tissue engineering", *International Journal of Artificial Organs* (2015) **38**, 607-614.
- [24] A. Chikh, A. Benhamida, M. Kaci, I. Pillin, S. Bruzard, "Synergistic effect of compatibilizer and sepiolite on the morphology of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/poly(butylene succinate) blends", *Polymer Testing* (2016) **53**, 19-28.
- [25] F. Luzi, E. Fortunati, A. Jimenez, D. Puglia, D. Pezzolla, G. Gigliotti, J.M. Kenny, A. Chiralt, L. Torre, "Production and characterization of PLA\_PBS biodegradable blends reinforced with cellulose nanocrystals extracted from hemp fibres", *Industrial Crops and Products* (2016) **93**, 276-289.
- [26] L.H. Meng, C.C. Gao, L. Yu, G.P. Simon, H.S. Liu, L. Chen, "Biodegradable composites of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) reinforced by poly(lactic acid) fibers", *Journal of Applied Polymer Science* (2016) **133**, 6.
- [27] S. Baidurah, S. Takada, K. Shimizu, K. Yasue, S. Arimoto, Y. Ishida, T. Yamane, H. Ohtani, "Evaluation of biodegradability of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) on the basis of copolymer composition determined by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas



## VI. Referencias

---

- chromatography*", International Journal of Polymer Analysis and Characterization (2012) **17**, 29-37.
- [28] F. Jbilou, C. Joly, S. Galland, L. Belard, V. Desjardin, R. Bayard, P. Dole, P. Degraeve, "Biodegradation study of plasticised corn flour/poly(butylene succinate-co-butylene adipate) blends", Polymer Testing (2013) **32**, 1565-1575.
- [29] J.L. Audic, B. Chaufer, "Properties of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) and sodium caseinate blends", Journal of Applied Polymer Science (2012) **125**, E459-E467.
- [30] W. Yang, E. Fortunati, F. Dominici, G. Giovanale, A. Mazzaglia, G.M. Balestra, J.M. Kenny, D. Puglia, "Effect of cellulose and lignin on disintegration, antimicrobial and antioxidant properties of PLA active films", International Journal of Biological Macromolecules (2016) **89**, 360-368.
- [31] G. Dorez, L. Ferry, R. Sonnier, A. Taguet, J.M. Lopez-Cuesta, "Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (2014) **107**, 323-331.
- [32] S.K. Ramamoorthy, M. Skrifvars, A. Persson, "A review of natural fibers used in biocomposites: plant, animal and regenerated cellulose fibers", Polymer Reviews (2015) **55**, 107-162.
- [33] V.K. Thakur, M.K. Thakur, "Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites", Carbohydrate Polymers (2014) **109**, 102-117.
- [34] D.J. Gardner, G.S. Oporto, R. Mills, M. Samir, "Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose", Journal of Adhesion Science and Technology (2008) **22**, 545-567.
- [35] S. Eyley, W. Thielemans, "Surface modification of cellulose nanocrystals", Nanoscale (2014) **6**, 7764-7779.
- [36] A. Kaboorani, N. Auclair, B. Riedl, V. Landry, "Mechanical properties of UV-cured cellulose nanocrystal (CNC) nanocomposite coating for wood furniture", Progress in Organic Coatings (2017) **104**, 91-96.
- [37] S. Mondal, "Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials", Carbohydrate Polymers (2017) **163**, 301-316.
- [38] J.M. Dugan, J.E. Gough, S.J. Eichhorn, "Bacterial cellulose scaffolds and cellulose nanowhiskers for tissue engineering", Nanomedicine (2013) **8**, 287-298.
- [39] D.D. Rosa, M.A.G. Bardi, L.D.B. Machado, D.B. Dias, L. Silva, Y. Kodama, "Influence of thermoplastic starch plasticized with biodiesel glycerol on thermal properties of pp blends", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2009) **97**, 565-570.
- [40] A. Sankri, A. Arhaliass, I. Dez, A.C. Gaumont, Y. Grohens, D. Lourdin, I. Pillin, A. Rolland-Sabate, E. Leroy, "Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid", Carbohydrate Polymers (2010) **82**, 256-263.
- [41] K.M. Dang, R. Yoksan, "Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan", Carbohydrate Polymers (2015) **115**, 575-581.

## VI. Referencias

---

- [42] O.V. Lopez, M.D. Ninago, M.M.S. Lencina, M.A. Garcia, N.A. Andreucetti, A.E. Ciolino, M.A. Villar, "Thermoplastic starch plasticized with alginate-glycerol mixtures: Melt-processing evaluation and film properties", *Carbohydrate Polymers* (2015) **126**, 83-90.
- [43] F.H.A. El-Kader, S.A. Gaafar, K.H. Mahmoud, S.I. Mohamed, M. El-Kader, "Electrical conduction in (polyvinyl alcohol/glycogen) blend films", *Polymer Composites* (2009) **30**, 214-220.
- [44] F.H.A. El-Kader, S.A. Gaafar, K.H. Mahmoud, S.I. Bannan, M. El-Kader, "gamma-Irradiation effects on the thermal and optical properties of undoped and eosin doped 70/30 (wt/wt%) PVA/glycogen films", *Current Applied Physics* (2008) **8**, 78-87.
- [45] A. Manrich, F.K.V. Moreira, C.G. Otoni, M.V. Lorevice, M.A. Martins, L.H.C. Mattoso, "Hydrophobic edible films made up of tomato cutin and pectin", *Carbohydrate Polymers* (2017) **164**, 83-91.
- [46] R.D. Baron, L.L. Perez, J.M. Salcedo, L.P. Cordoba, P.J.D. Sobral, "Production and characterization of films based on blends of chitosan from blue crab (*Callinectes sapidus*) waste and pectin from Orange (*Citrus sinensis* Osbeck) peel", *International Journal of Biological Macromolecules* (2017) **98**, 676-683.
- [47] A. Nesic, A. Onjia, S. Davidovic, S. Dimitrijevic, M.E. Errico, G. Santagata, M. Malinconico, "Design of pectin-sodium alginate based films for potential healthcare application: Study of chemico-physical interactions between the components of films and assessment of their antimicrobial activity", *Carbohydrate Polymers* (2017) **157**, 981-990.
- [48] M. Rezvanian, N. Ahmad, M. Amin, S.F. Ng, "Optimization, characterization, and in vitro assessment of alginate-pectin ionic cross-linked hydrogel film for wound dressing applications", *International Journal of Biological Macromolecules* (2017) **97**, 131-140.
- [49] W.J. Jiang, M.L. Tsai, T.T. Liu, "Chitin nanofiber as a promising candidate for improved salty taste", *Lwt-Food Science and Technology* (2017) **75**, 65-71.
- [50] F.I. Khan, S. Rahman, A. Queen, S. Ahamad, S. Ali, J. Kim, M.I. Hassan, "Implications of molecular diversity of chitin and its derivatives", *Applied Microbiology and Biotechnology* (2017) **101**, 3513-3536.
- [51] P.I.C. Claro, A.R.S. Neto, A.C.C. Bibbo, L.H.C. Mattoso, M.S.R. Bastos, J.M. Marconcini, "Biodegradable blends with potential use in packaging: a comparison of PLA/chitosan and PLA/cellulose acetate films", *Journal of Polymers and the Environment* (2016) **24**, 363-371.
- [52] P.C. Srinivasa, R.N. Tharanathan, "Chitin/chitosan - Safe, ecofriendly packaging materials with multiple potential uses", *Food Reviews International* (2007) **23**, 53-72.
- [53] Z.H. Li, R.D. Yang, F. Yang, M. Zhang, B. Wang, "Structure and properties of chitin whisker reinforced papers for food packaging application", *Bioresources* (2015) **10**, 2995-3004.
- [54] W. Chinsirikul, J. Rojsatean, B. Hararak, N. Kerddonfag, A. Aontee, K. Jaieau, P. Kumsang, C. Sripethdee, "Flexible and tough poly(lactic acid) films for packaging applications: property and processability improvement by effective reactive blending", *Packaging Technology and Science* (2015) **28**, 741-759.

## VI. Referencias

---

- [55] J.S. Bergstrom, D. Hayman, "An overview of mechanical properties and material modeling of polylactide (PLA) for medical applications", *Annals of Biomedical Engineering* (2016) **44**, 330-340.
- [56] S. Davoodi, E. Oliaei, S.M. Davachi, I. Hejazi, J. Seyfi, B.S. Heidari, H. Ebrahimi, "Preparation and characterization of interface-modified PLA/starch/PCL ternary blends using PLLA/triclosan antibacterial nanoparticles for medical applications", *Rsc Advances* (2016) **6**, 39870-39882.
- [57] N. Burgos, I. Armentano, E. Fortunati, F. Dominici, F. Luzi, S. Fiori, F. Cristofaro, L. Visai, A. Jimenez, J.M. Kenny, "Functional properties of plasticized bio-based poly(lactide acid)-poly(hydroxybutyrate) (PLA-PHB) films for active food packaging", *Food and Bioprocess Technology* (2017) **10**, 770-780.
- [58] D. Notta-Cuvier, J. Odent, R. Delille, M. Murariu, F. Lauro, J.M. Raquez, B. Bennani, P. Dubois, "Tailoring polylactide (PLA) properties for automotive applications: Effect of addition of designed additives on main mechanical properties", *Polymer Testing* (2014) **36**, 1-9.
- [59] C.S.K. Reddy, R. Ghai, Rashmi, V.C. Kalia, "Polyhydroxyalkanoates: an overview", *Bioresource Technology* (2003) **87**, 137-146.
- [60] L.K. Goh, R.K. Purama, K. Sudesh, "Enhancement of stress tolerance in the polyhydroxyalkanoate producers without mobilization of the accumulated granules", *Applied Biochemistry and Biotechnology* (2014) **172**, 1585-1598.
- [61] R. Cretois, J.M. Chenal, N. Sheibat-Othman, A. Monnier, C. Martin, O. Astruz, R. Kurusu, N.R. Demarquette, "Physical explanations about the improvement of polyhydroxybutyrate ductility: hidden effect of plasticizer on physical ageing", *Polymer* (2016) **102**, 176-182.
- [62] R. Requena, A. Jimenez, M. Vargas, A. Chiralt, "Effect of plasticizers on thermal and physical properties of compression-moulded poly (3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate) films", *Polymer Testing* (2016) **56**, 45-53.
- [63] A. Anjum, M. Zuber, K.M. Zia, A. Noreen, M.N. Anjum, S. Tabasum, "Microbial production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and its copolymers: A review of recent advancements", *International Journal of Biological Macromolecules* (2016) **89**, 161-174.
- [64] E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, V. Alvarez, "Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging", *Express Polymer Letters* (2014) **8**, 791-808.
- [65] G. Kaur, I. Roy, "Strategies for large-scale production of polyhydroxyalkanoates", *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* (2015) **29**, 157-172.
- [66] B.S. Kushwah, A.V.S. Kushwah, V. Singh, "Towards understanding polyhydroxyalkanoates and their use", *Journal of Polymer Research* (2016) **23**, 14.
- [67] M.V. Reddy, G.N. Nikhil, S.V. Mohan, Y.V. Swamy, P.N. Sarma, "Pseudomonas otitidis as a potential biocatalyst for polyhydroxyalkanoates (PHA) synthesis using synthetic wastewater and acidogenic effluents", *Bioresource Technology* (2012) **123**, 471-479.

## VI. Referencias

---

- [68] N. Altaee, G.A. El-Hiti, A. Fahdil, K. Sudesh, E. Yousif, "Biodegradation of different formulations of polyhydroxybutyrate films in soil", Springerplus (2016) **5**, 12.
- [69] S. Ansari, T. Fatma, "Cyanobacterial polyhydroxybutyrate (PHB): screening, optimization and characterization", Plos One (2016) **11**, 20.
- [70] Y.P. Ding, W. Li, T. Muller, D.W. Schubert, A.R. Boccaccini, Q.Q. Yao, J.A. Roether, "Electrospun polyhydroxybutyrate/poly(epsilon-caprolactone)/58S sol-gel bioactive glass hybrid scaffolds with highly improved osteogenic potential for bone tissue engineering", Acs Applied Materials & Interfaces (2016) **8**, 17098-17108.
- [71] Z. Vanovcanova, P. Alexy, J. Feranc, R. Plavec, J. Bockaj, L. Kalinakova, K. Tomanova, D. Perd'ochova, D. Sarisky, I. Galisova, "Effect of PHB on the properties of biodegradable PLA blends", Chemical Papers (2016) **70**, 1408-1415.
- [72] S.J. Modi, K. Cornish, K. Koelling, Y. Vodovotz, "Fabrication and improved performance of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) for packaging by addition of high molecular weight natural rubber", Journal of Applied Polymer Science (2016) **133**, 9.
- [73] M. Oner, B. Ilhan, "Fabrication of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biocomposites with reinforcement by hydroxyapatite using extrusion processing", Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications (2016) **65**, 19-26.
- [74] Q. Luo, Z.Y. Dong, C.X. Hou, J.Q. Liu, "Protein-based supramolecular polymers: progress and prospect", Chemical Communications (2014) **50**, 9997-10007.
- [75] H. Lei, A. Pizzi, P. Navarrete, S. Rigolet, A. Redl, A. Wagner, "Gluten protein adhesives for wood panels", Journal of Adhesion Science and Technology (2010) **24**, 1583-1596.
- [76] P. Nordqvist, M. Lawther, E. Malmstrom, F. Khabbaz, "Adhesive properties of wheat gluten after enzymatic hydrolysis or heat treatment - A comparative study", Industrial Crops and Products (2012) **38**, 139-145.
- [77] L. Lorenz, M. Birkeland, C. Daurio, C.R. Frihart, "Soy flour adhesive strength compared with that of purified soy proteins", Forest Products Journal (2015) **65**, 26-30.
- [78] M.Z. Chen, Y. Chen, X.Y. Zhou, B.T. Lu, M.P. He, S. Sun, X. Ling, "Improving water resistance of soy-protein wood adhesive by using hydrophilic additives", Bioresources (2015) **10**, 41-54.
- [79] R. Kumar, V. Choudhary, S. Mishra, I.K. Varma, B. Mattiason, "Adhesives and plastics based on soy protein products", Industrial Crops and Products (2002) **16**, 155-172.
- [80] M.R. Guo, G.R. Wang, "Whey protein polymerisation and its applications in environmentally safe adhesives", International Journal of Dairy Technology (2016) **69**, 481-488.
- [81] M.R. Guo, G.R. Wang, "Milk protein polymer and its application in environmentally safe adhesives", Polymers (2016) **8**, 12.
- [82] V. Singh, A. Misra, R. Parthasarathy, Q. Ye, P. Spencer, "Viscoelastic properties of collagen-adhesive composites under water-saturated and dry conditions", Journal of Biomedical Materials Research Part A (2015) **103**, 646-657.

## VI. Referencias

---

- [83] J. Zink, T. Wyrobnik, T. Prinz, M. Schmid, "Physical, chemical and biochemical modifications of protein-based films and coatings: an extensive review", *International Journal of Molecular Sciences* (2016) **17**, 45.
- [84] H.K. Zhang, G. Mittal, "Biodegradable protein-based films from plant resources: a review", *Environmental Progress & Sustainable Energy* (2010) **29**, 203-220.
- [85] M. Kashiri, J.P. Cerisuelo, I. Dominguez, G. Lopez-Carballo, P. Hernandez-Munoz, R. Gavara, "Novel antimicrobial zein film for controlled release of lauroyl arginate (LAE)", *Food Hydrocolloids* (2016) **61**, 547-554.
- [86] J.R. Barone, W.F. Schmidt, C.F.E. Liebner, "Thermally processed keratin films", *Journal of Applied Polymer Science* (2005) **97**, 1644-1651.
- [87] W. Shi, M.J. Dumont, "Review: bio-based films from zein, keratin, pea, and rapeseed protein feedstocks", *Journal of Materials Science* (2014) **49**, 1915-1930.
- [88] A. Ket-on, N. Pongmongkol, A. Somwangthanaroj, T. Janjarasskul, K. Tananuwong, "Properties and storage stability of whey protein edible film with spice powders", *Journal of Food Science and Technology-Mysore* (2016) **53**, 2933-2942.
- [89] O.L. Ramos, J.C. Fernandes, S.I. Silva, M.E. Pintado, F.X. Malcata, "Edible films and coatings from whey proteins: a review on formulation, and on mechanical and bioactive properties", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* (2012) **52**, 533-552.
- [90] H. Juvonen, M. Smolander, H. Boer, J. Pere, J. Buchert, J. Peltonen, "Film formation and surface properties of enzymatically crosslinked casein films", *Journal of Applied Polymer Science* (2011) **119**, 2205-2213.
- [91] L.M. Bonnaillie, H. Zhang, S. Akkurt, K.L. Yam, P.M. Tomasula, "Casein films: the effects of formulation, environmental conditions and the addition of citric pectin on the structure and mechanical properties", *Polymers* (2014) **6**, 2018-2036.
- [92] A. Campanella, J.J. La Scala, R.P. Wool, "Fatty acid-based comonomers as styrene replacements in soybean and castor oil-based thermosetting polymers", *Journal of Applied Polymer Science* (2011) **119**, 1000-1010.
- [93] A. Campanella, M.J. Zhan, P. Watt, A.T. Grous, C.C. Shen, R.P. Wool, "Triglyceride-based thermosetting resins with different reactive diluents and fiber reinforced composite applications", *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* (2015) **72**, 192-199.
- [94] M. Galia, L.M. de Espinosa, J.C. Ronda, G. Lligadas, V. Cadiz, "Vegetable oil-based thermosetting polymers", *European Journal of Lipid Science and Technology* (2010) **112**, 87-96.
- [95] J. La Scala, R.P. Wool, "Fundamental thermo-mechanical property modeling of triglyceride-based thermosetting resins", *Journal of Applied Polymer Science* (2013) **127**, 1812-1826.
- [96] J.C. Ronda, G. Lligadas, M. Galia, V. Cadiz, "A renewable approach to thermosetting resins", *Reactive & Functional Polymers* (2013) **73**, 381-395.

## VI. Referencias

---

- [97] M.R. Islam, M.D.H. Beg, S.S. Jamari, "Development of vegetable-oil-based polymers", *Journal of Applied Polymer Science* (2014) **131**,
- [98] Y.S. Lu, R.C. Larock, "Novel polymeric materials from vegetable oils and vinyl monomers: preparation, properties, and applications", *Chemsuschem* (2009) **2**, 136-147.
- [99] S. Rengasamy, V. Mannari, "Development of soy-based UV-curable acrylate oligomers and study of their film properties", *Progress in Organic Coatings* (2013) **76**, 78-85.
- [100] V. Sharma, P.P. Kundu, "Addition polymers from natural oils - A review", *Progress in Polymer Science* (2006) **31**, 983-1008.
- [101] Y. Xia, R.C. Larock, "Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications", *Green Chemistry* (2010) **12**, 1893-1909.
- [102] J. McNutt, Q. He, "Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2016) **36**, 1-12.
- [103] Z.S. Petrovic, "Polyurethanes from vegetable oils", *Polymer Reviews* (2008) **48**, 109-155.
- [104] M. Haq, R. Burgueno, A.K. Mohanty, M. Misra, "Processing techniques for bio-based unsaturated-polyester/clay nanocomposites: Tensile properties, efficiency, and limits", *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* (2009) **40**, 394-403.
- [105] M. Haq, R. Burgueno, A.K. Mohanty, M. Misra, "Bio-based unsaturated polyester/layered silicate nanocomposites: Characterization and thermo-physical properties", *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* (2009) **40**, 540-547.
- [106] N. Hoffmann, R. Beck, "Starch and starch derivatives in technical applications", *Zuckerindustrie* (1999) **124**, 275-278.
- [107] Y. Takada, K. Shinbo, Y. Someya, M. Shibata, "Preparation and Properties of Bio-Based Epoxy Montmorillonite Nanocomposites Derived from Polyglycerol Polyglycidyl Ether and epsilon-Polylysine", *Journal of Applied Polymer Science* (2009) **113**, 479-484.
- [108] M. Shibata, N. Teramoto, S. Yoshihara, Y. Itakura, "Preparation and properties of biocomposites composed of sorbitol-based epoxy resin, tung oil-pyrogallol resin, and wood flour", *Journal of Applied Polymer Science* (2013) **129**, 282-288.
- [109] M. Chrysanthos, J. Galy, J.P. Pascault, "Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether", *Polymer* (2011) **52**, 3611-3620.
- [110] J. Hong, D. Radojic, M. Ionescu, Z.S. Petrovic, E. Eastwood, "Advanced materials from corn: isosorbide-based epoxy resins", *Polymer Chemistry* (2014) **5**, 5360-5368.
- [111] J. Lukaszczyk, B. Janicki, M. Kaczmarek, "Synthesis and properties of isosorbide based epoxy resin", *European Polymer Journal* (2011) **47**, 1601-1606.
- [112] Z.S. Petrovic, M. Ionescu, J. Milic, E. Eastwood, "Curing and properties of isosorbide-based epoxy resins", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* (2013) **245**, 1.

## VI. Referencias

---

- [113] C.M. Hong, X.J. Wang, Z.G. Pan, Y.F. Zhang, "Curing thermodynamics and kinetics of unsaturated polyester resin with different chain length of saturated aliphatic binary carboxylic acid", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2015) **122**, 427-436.
- [114] H.D. Nguyen, D. Lof, S. Hvilsted, A.E. Daugaard, "Highly branched bio-based unsaturated polyesters by enzymatic polymerization", *Polymers* (2016) **8**, 12.
- [115] A.S.M. Trino, C. Costa, A.C. Fonseca, I. Barata, E. Julio, A.C. Serra, J.F.J. Coelho, "Novel composites from green unsaturated polyesters and fly ashes: Preparation and characterization", *Reactive & Functional Polymers* (2016) **106**, 24-31.
- [116] N.A. Rorrer, J.R. Dorgan, D.R. Vardon, C.R. Martinez, Y. Yang, G.T. Beckham, "Renewable unsaturated polyesters from muconic acid", *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* (2016) **4**, 6867-6876.
- [117] T.J. Farmer, R.L. Castle, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, "Synthesis of unsaturated polyester resins from various bio-derived platform molecules", *International Journal of Molecular Sciences* (2015) **16**, 14912-14932.
- [118] S. Cousinet, A. Ghadban, I. Allaoua, F. Lortie, D. Portinha, E. Drockenmuller, J.P. Pascault, "Biobased vinyl levulinate as styrene replacement for unsaturated polyester resins", *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* (2014) **52**, 3356-3364.
- [119] S. Cousinet, A. Ghadban, E. Fleury, F. Lortie, J.P. Pascault, D. Portinha, "Toward replacement of styrene by bio-based methacrylates in unsaturated polyester resins", *European Polymer Journal* (2015) **67**, 539-550.
- [120] J.M. Sadler, A.P. Nguyen, S.M. Greer, G.R. Palmese, J.J. La Scala, "Synthesis and characterization of a novel bio-based reactive diluent as a styrene replacement", *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* (2012) **6**, 86-93.
- [121] M. Charlon, B. Heinrich, Y. Matter, E. Couzigne, B. Donnio, L. Averous, "Synthesis, structure and properties of fully biobased thermoplastic polyurethanes, obtained from a diisocyanate based on modified dimer fatty acids, and different renewable diols", *European Polymer Journal* (2014) **61**, 197-205.
- [122] T. Calvo-Correas, A. Santamaria-Echart, A. Saralegi, L. Martin, A. Valea, M.A. Corcuera, A. Eceiza, "Thermally-responsive biopolyurethanes from a biobased diisocyanate", *European Polymer Journal* (2015) **70**, 173-185.
- [123] D. Balgude, A.S. Sabnis, "CNSL: an environment friendly alternative for the modern coating industry", *Journal of Coatings Technology and Research* (2014) **11**, 169-183.
- [124] M. Telascrea, A.L. Leao, M.Z. Ferreira, H.F.F. Pupo, B.M. Cherian, S. Narine, "Use of a cashew nut shell liquid resin as a potential replacement for phenolic resins in the preparation of panels - a review", *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (2014) **604**, 222-232.
- [125] P. Kasemsiri, A. Neramittagapong, P. Chindaprasirt, "Curing kinetic, thermal and adhesive properties of epoxy resin cured with cashew nut shell liquid", *Thermochemica Acta* (2015) **600**, 20-27.

## VI. Referencias

---

- [126] P. Campaner, D. D'Amico, L. Longo, C. Stifani, A. Tarzia, "Cardanol-based Novolac resins as curing agents of epoxy resins", *Journal of Applied Polymer Science* (2009) **114**, 3585-3591.
- [127] M. Lubi, E.T. Thachil, "Particleboard from cashew nut shell liquid", *Polymers & Polymer Composites* (2007) **15**, 75-82.
- [128] D. Roy, P.K. Basu, P. Raghunathan, S.V. Eswaran, "Cashew nut shell liquid-based tailor-made novolac resins: Polymer morphology quantitation by 1-D and 2-D NMR techniques and performance evaluation", *Journal of Applied Polymer Science* (2003) **89**, 1959-1965.
- [129] E. Darroman, N. Durand, B. Boutevin, S. Caillol, "Improved cardanol derived epoxy coatings", *Progress in Organic Coatings* (2016) **91**, 9-16.
- [130] S. Dworakowska, A. Cornille, D. Bogdal, B. Boutevin, S. Caillol, "Formulation of bio-based epoxy foams from epoxidized cardanol and vegetable oil amine", *European Journal of Lipid Science and Technology* (2015) **117**, 1893-1902.
- [131] A.C.H. Barreto, M.A. Esmeraldo, D.S. Rosa, P.B.A. Fechine, S.E. Mazzetto, "Cardanol biocomposites reinforced with jute fiber: microstructure, biodegradability, and mechanical properties", *Polymer Composites* (2010) **31**, 1928-1937.
- [132] A.C.H. Barreto, A.E.C. Junior, J.E.B. Freitas, D.S. Rosa, W.M. Barcellos, F.N.A. Freire, P.B.A. Fechine, S.E. Mazzetto, "Biocomposites from dwarf-green Brazilian coconut impregnated with cashew nut shell liquid resin", *Journal of Composite Materials* (2013) **47**, 459-466.
- [133] C.L. Schutte, "Environmental durability of glass-fiber composites", *Materials Science & Engineering R-Reports* (1994) **13**, 265-323.
- [134] T.P. Sathishkumar, S. Satheeshkumar, J. Naveen, "Glass fiber-reinforced polymer composites - a review", *Journal of Reinforced Plastics and Composites* (2014) **33**, 1258-1275.
- [135] G.J. Luo, W.Z. Li, W.B. Liang, G.G. Liu, Y. Ma, Y.H. Niu, G.X. Li, "Coupling effects of glass fiber treatment and matrix modification on the interfacial microstructures and the enhanced mechanical properties of glass fiber/polypropylene composites", *Composites Part B-Engineering* (2017) **111**, 190-199.
- [136] J. Singh, M. Kumar, S. Kumar, S.K. Mohapatra, "Properties of glass-fiber hybrid composites: a review", *Polymer-Plastics Technology and Engineering* (2017) **56**, 455-469.
- [137] T. Bhat, E. Kandare, A.G. Gibson, P. Di Modica, A.P. Mouritz, "Compressive softening and failure of basalt fibre composites in fire: Modelling and experimentation", *Composite Structures* (2017) **165**, 15-24.
- [138] Z. Wang, N. Cao, J. He, R.K. Du, Y.Q. Liu, G.Z. Zhao, "Mechanical and anticorrosion properties of furan/epoxy-based basalt fiber-reinforced composites", *Journal of Applied Polymer Science* (2017) **134**, 6.
- [139] F.O. Bakare, S.K. Ramamoorthy, D. Akesson, M. Skrifvars, "Thermomechanical properties of bio-based composites made from a lactic acid thermoset resin and flax and flax/basalt fibre



## VI. Referencias

---

- reinforcements*", Composites Part a-Applied Science and Manufacturing (2016) **83**, 176-184.
- [140] A. Carbonell-Verdu, D. Garcia-Garcia, A. Jorda, M.D. Samper, R. Balart, "Development of slate fiber reinforced high density polyethylene composites for injection molding", Composites Part B-Engineering (2015) **69**, 460-466.
- [141] M.D. Samper, R. Petrucci, L. Sanchez-Nacher, R. Balart, J.M. Kenny, "New environmentally friendly composite laminates with epoxidized linseed oil (ELO) and slate fiber fabrics", Composites Part B-Engineering (2015) **71**, 203-209.
- [142] L. Liu, C.Y. Jia, J.M. He, F. Zhao, D.P. Fan, L.X. Xing, M.Q. Wang, F. Wang, Z.X. Jiang, Y.D. Huang, "Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites", Composites Science and Technology (2015) **121**, 56-72.
- [143] F.L. Jin, S.Y. Lee, S.J. Park, "Polymer matrices for carbon fiber-reinforced polymer composites", Carbon Letters (2013) **14**, 76-88.
- [144] F.L. Jin, S.J. Park, "Preparation and characterization of carbon fiber-reinforced thermosetting composites: a review", Carbon Letters (2015) **16**, 67-77.
- [145] D. Tanner, A.K. Dhingra, J.J. Pigliacampi, "Aramid fiber composites for general engineering", Journal of Metals (1986) **38**, 21-25.
- [146] C.B. Saunders, A. Singh, V.J. Lopata, S. Seier, G.D. Boyer, W. Kremers, V.A. Mason, "Electron-beam curing of aramid-fiber-reinforced composites", Acs Symposium Series (1991) **475**, 251-261.
- [147] M.C. Andrews, D.J. Bannister, R.J. Young, "The interfacial properties of aramid/epoxy model composites", Journal of Materials Science (1996) **31**, 3893-3913.
- [148] J.A. Puertolas, S.M. Kurtz, "Evaluation of carbon nanotubes and graphene as reinforcements for UHMWPE-based composites in arthroplastic applications: A review", Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials (2014) **39**, 129-145.
- [149] T. Xu, R.J. Farris, *Matrix free ultra-high molecular weight polyethylene fiber-reinforced composites: Process, structure, properties and applications*, in *New Polymeric Materials*, L.S. KorugicKarasz, W.J. MacKnight, and E. Martuscelli, Editors. (2005). p. 391-405.
- [150] J. Herwan, A. Kondo, S. Morooka, N. Watanabe, "Effects of stitch density and stitch thread thickness on mode II delamination properties of Vectran stitched composites", Plastics Rubber and Composites (2014) **43**, 300-308.
- [151] L.B. Liu, S. Cao, M. Zhu, "Mechanical characteristics of stratospheric airship envelope of vectran fibre-reinforced-laminated composite", Materials Research Innovations (2015) **19**, 606-612.
- [152] M.A. AlMaadeed, M. Ouederni, P.N. Khanam, "Effect of chain structure on the properties of glass fibre/polyethylene composites", Materials & Design (2013) **47**, 725-730.

## VI. Referencias

---

- [153] H. Wafai, G. Lubineau, A. Yudhanto, M. Mülle, W. Schijve, N. Verghese, "Effects of the cooling rate on the shear behavior of continuous glass fiber/impact polypropylene composites (GF-IPP)", *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* (2016) **91**, 41-52.
- [154] Z.Y. Zhai, C. Groschel, D. Drummer, "Investigating the in-plane mechanical behavior of single-ply quasi-unidirectional glass fiber/polypropylene composites", *Journal of Polymer Engineering* (2017) **37**, 401-409.
- [155] M.A. Attia, M.A. Abd El-Baky, A.E. Alshorbagy, "Mechanical performance of intraply and inter-intraply hybrid composites based on e-glass and polypropylene unidirectional fibers", *Journal of Composite Materials* (2017) **51**, 381-394.
- [156] A. Bekem, M. Dogu, A. Unal, "Tensile properties of continuous E-glass and basalt fiber reinforced polypropylene composites", *Materials Testing* (2017) **59**, 11-15.
- [157] Y. Maruo, G. Nishigawa, M. Irie, K. Yoshihara, S. Minagi, "Flexural properties of polyethylene, glass and carbon fiber-reinforced resin composites for prosthetic frameworks", *Acta Odontologica Scandinavica* (2015) **73**, 581-587.
- [158] S. Osten, C. StJohn, D. Guillon, G. Zanella, T. Renault, E. Soc Plast, *Compression molding of Twintex(TM) and random fiber thermoplastic molding materials*. Antec'97 - *Plastics Saving Planet Earth*, Conference Proceedings, Vols 1 - 3. (1997). 2432-2436.
- [159] L. Pan, U. Yapici, "A comparative study on mechanical properties of carbon fiber/PEEK composites", *Advanced Composite Materials* (2016) **25**, 359-374.
- [160] M. Dworak, A. Rudawski, J. Markowski, S. Blazewicz, "Dynamic mechanical properties of carbon fibre-reinforced PEEK composites in simulated body-fluid", *Composite Structures* (2017) **161**, 428-434.
- [161] D. Garcia-Gonzalez, M. Rodriguez-Millan, A. Rusinek, A. Arias, "Investigation of mechanical impact behavior of short carbon-fiber-reinforced PEEK composites", *Composite Structures* (2015) **133**, 1116-1126.
- [162] Q.Q. Liang, X.Q. Wu, *Research status of carbon fibre-reinforced PEEK composites*, in *Research in Materials and Manufacturing Technologies, Pts 1-3*, Y.H. Kim and P. Yarlagadda, Editors. (2014). p. 225-+.
- [163] A.M. Hashim, E.K. Tanner, J.K. Oleiwi, *Biomechanics of natural fiber green composites as internal bone plate rafted*, in *Csudd 2016 - International Conference on Structural Nonlinear Dynamics and Diagnosis*, M. Belhaq, Editor. (2016).
- [164] S. Haghdan, G.D. Smith, "Natural fiber reinforced polyester composites: A literature review", *Journal of Reinforced Plastics and Composites* (2015) **34**, 1179-1190.
- [165] L. Mohammed, M.N.M. Ansari, G. Pua, M. Jawaid, M.S. Islam, "A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications", *International Journal of Polymer Science* (2015) **15**.
- [166] E. Fages, S. Girones, L. Sanchez-Nacher, D. Garcia-Sanoguera, R. Balart, "Use of wet-laid techniques to form flax-polypropylene nonwovens as base substrates for eco-friendly composites by using hot-press molding", *Polymer Composites* (2012) **33**, 253-261.

## VI. Referencias

---

- [167] A. Carbonell, T. Boronat, E. Fages, S. Girones, E. Sanchez-Zapata, J.A. Perez-Alvarez, L. Sanchez-Nacher, D. Garcia-Sanoguera, "Wet-laid technique with *Cyperus esculentus*: Development, manufacturing and characterization of a new composite", *Materials & Design* (2015) **86**, 887-893.
- [168] J. Meredith, S.R. Coles, R. Powe, E. Collings, S. Cozien-Cazuc, B. Weager, J. Mussig, K. Kirwan, "On the static and dynamic properties of flax and Cordenka epoxy composites", *Composites Science and Technology* (2013) **80**, 31-38.
- [169] R. Belhassen, S. Boufi, F. Vilaseca, J.P. Lopez, J.A. Mendez, E. Franco, M.A. Pelach, P. Mutje, "Biocomposites based on Alfa fibers and starch-based biopolymer", *Polymers for Advanced Technologies* (2009) **20**, 1068-1075.
- [170] G. Ben, Y. Kihara, *Development and evaluation of mechanical properties for Kenaf fibers/PLA composites*, in *Advances in Composite Materials and Structures, Pts 1 and 2*, J.K.W.D.Z.Z.L.M.H.H.T.L.K.T.W.M. Kim, Editor. (2007), Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich. p. 489-492.
- [171] L.J. Chen, M. Wang, "Production and evaluation of biodegradable composites based on PHB-PHV copolymer", *Biomaterials* (2002) **23**, 2631-2639.
- [172] A.A.S. Curvelo, A.J.F. de Carvalho, J.A.M. Agnelli, "Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results", *Carbohydrate Polymers* (2001) **45**, 183-188.
- [173] J.T. Lee, M.W. Kim, Y.S. Song, T.J. Kang, J.R. Youn, "Mechanical properties of Denim fabric reinforced poly(lactic acid)", *Fibers and Polymers* (2010) **11**, 60-66.
- [174] S. Ochi, "Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites", *Mechanics of Materials* (2008) **40**, 446-452.
- [175] K. Oksman, M. Skrifvars, J.F. Selin, "Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites", *Composites Science and Technology* (2003) **63**, 1317-1324.
- [176] T. Tayommai, D. Aht-Ong, *Natural Fiber/PLA composites: mechanical properties and biodegradability by gravimetric measurement respirometric (GMR) system*, in *Functionalized and Sensing Materials*, S.S.W. Suttiruengwong, Editor. (2010), Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich. p. 223-226.
- [177] C. Wretfors, S.W. Cho, M.S. Hedenqvist, S. Marttila, S. Nimmermark, E. Johansson, "Use of industrial hemp fibers to reinforce wheat gluten plastics", *Journal of Polymers and the Environment* (2009) **17**, 259-266.
- [178] L.M. de Espinosa, M.A.R. Meier, "Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!", *European Polymer Journal* (2011) **47**, 837-852.
- [179] E. Mistri, N.R. Bandyopadhyay, S.N. Ghosh, D. Ray, "Development of green composites from furfuryl palmitate", *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2010) **49**, 11357-11362.
- [180] D.P. Pfister, R.C. Larock, "Green composites from a conjugated linseed oil-based resin and wheat straw", *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* (2010) **41**, 1279-1288.

## VI. Referencias

---

- [181] Y. Shimamura, T. Ono, K. Tohgo, H. Araki, *Thermoset green composite by using natural fiber and acrylated epoxidized soybean oil resin*. Design, Manufacturing and Applications of Composites. (2008): Destech Publications, Inc. 3-8.
- [182] J.M. Raquez, M. Deleglise, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, "Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review", *Progress in Polymer Science* (2010) **35**, 487-509.
- [183] J. Zhu, K. Chandrashekhara, V. Flanigan, S. Kapila, "Manufacturing and mechanical properties of soy-based composites using pultrusion", *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* (2004) **35**, 95-101.
- [184] S.G. Bajwa, D.S. Bajwa, G. Holt, T. Coffelt, F. Nakayama, "Properties of thermoplastic composites with cotton and guayule biomass residues as fiber fillers", *Industrial Crops and Products* (2011) **33**, 747-755.
- [185] Y. Cao, K. Goda, S. Shibata, "Development and mechanical properties of bagasse fiber reinforced composites", *Advanced Composite Materials* (2007) **16**, 283-298.
- [186] M.S. Huda, L.T. Drzal, A.K. Mohanty, M. Misra, "Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study", *Composites Science and Technology* (2006) **66**, 1813-1824.
- [187] K.G. Satyanarayana, G.G.C. Arizaga, F. Wypych, "Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview", *Progress in Polymer Science* (2009) **34**, 982-1021.
- [188] K. Takemura, *Static tensile properties for jute fiber reinforced composite*, in *High Performance Structures and Materials Iv*, W.P.B.C.A. DeWilde, Editor. (2008), Wit Press/Computational Mechanics Publications: Southampton. p. 195-202.
- [189] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A.P. Duarte, A. Ben Salah, A. Gandini, "Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties", *International Journal of Adhesion and Adhesives* (2004) **24**, 43-54.
- [190] A. Chadlia, M.h.M. Farouk, "Chemical modification of *Posidonia* with cyclic anhydrides: effect on thermal stability", *Carbohydrate Research* (2010) **345**, 264-269.
- [191] A. Gomes, T. Matsuo, K. Goda, J. Ohgi, "Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites", *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* (2007) **38**, 1811-1820.
- [192] S. Kalia, B.S. Kaith, I. Kaur, "Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review", *Polymer Engineering and Science* (2009) **49**, 1253-1272.
- [193] S. Agostini, J.M. Desjobert, G. Pergent, "Distribution of phenolic compounds in the seagrass *Posidonia oceanica*", *Phytochemistry* (1998) **48**, 611-617.
- [194] A. Chadlia, M.M. Farouk, "Chemical modification of *Posidonia* with cyclic anhydrides: effect on thermal stability", *Carbohydrate Research* (2010) **345**, 264-269.

## VI. Referencias

---

- [195] D. Puglia, R. Petrucci, E. Fortunati, F. Luzi, J.M. Kenny, L. Torre, "Revalorisation of *Posidonia oceanica* as reinforcement in polyethylene/maleic anhydride grafted polyethylene composites", *Journal of Renewable Materials* (2014) **2**, 66-76.
- [196] F. Bettaieb, R. Khiari, A. Dufresne, M.F. Mhenni, M.N. Belgacem, "Mechanical and thermal properties of *Posidonia oceanica* cellulose nanocrystal reinforced polymer", *Carbohydrate Polymers* (2015) **123**, 99-104.
- [197] F. Bettaieb, R. Khiari, M.L. Hassari, M.N. Belgacem, J. Bras, A. Dufresne, M.F. Mhenni, "Preparation and characterization of new cellulose nanocrystals from marine biomass *Posidonia oceanica*", *Industrial Crops and Products* (2015) **72**, 175-182.
- [198] E. Fortunati, F. Luzi, D. Puglia, R. Petrucci, J.M. Kenny, L. Torre, "Processing of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia oceanica* waste: Innovative reuse of coastal plant", *Industrial Crops and Products* (2015) **67**, 439-447.
- [199] F. Luzi, E. Fortunati, D. Puglia, R. Petrucci, J.M. Kenny, L. Torre, "Study of disintegrability in compost and enzymatic degradation of PLA and PLA nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia oceanica*", *Polymer Degradation and Stability* (2015) **121**, 105-115.
- [200] A. Macia, F.J. Baeza, J.M. Saval, S. Ivorra, "Mechanical properties of boards made in biocomposites reinforced with wood and *Posidonia oceanica* fibers", *Composites Part B-Engineering* (2016) **104**, 1-8.
- [201] F. Krika, N. Azzouz, M.C. Ncibi, "Adsorptive removal of cadmium (II) using *P-oceanica* biomass: effect of NaCl concentration on equilibrium and kinetic parameters", *Desalination and Water Treatment* (2013) **51**, 4413-4423.
- [202] F. Kaouah, T. Berrama, L. Brahmi, S. Boumaza, Z. Bendjama, "Removal of cadmium from aqueous solution by *Posidonia oceanica* (L.) leaf sheaths fibres using discontinuous stirring tank reactor", *Desalination and Water Treatment* (2014) **52**, 2272-2281.
- [203] F. Krika, N. Azzouz, M.C. Ncibi, "Adsorptive removal of cadmium from aqueous media using *Posidonia oceanica* biomass: equilibrium, dynamic and thermodynamic studies", *International Journal of Environmental Science and Technology* (2015) **12**, 983-994.
- [204] V.F. Meseguer, J.F. Ortuno, M.I. Aguilar, M.L. Pinzon-Bedoya, M. Llorens, J. Saez, A.B. Perez-Marin, "Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by natural and modified non-living leaves of *Posidonia oceanica*", *Environmental Science and Pollution Research* (2016) **23**, 24032-24046.
- [205] Y. Hannachi, A. Rezgui, T. Boubaker, "Biosorption potential of the mediterranean plant (*Posidonia oceanica*) for the removal of Cu<sup>2+</sup> ions from aqueous media : Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analysis", *Korean Journal of Chemical Engineering* (2014) **31**, 1211-1218.
- [206] M. Izquierdo, C. Gabaldon, P. Marzal, "Modeling of the effect of EDTA on copper(II) biosorption onto *Posidonia oceanica* waste in batch and fixed-bed systems", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2014) **45**, 665-673.

## VI. Referencias

---

- [207] M. Khalifaoui, A. Nakhli, C. Aguir, A. Omri, M.F. M'Henni, A. Ben Lamine, "Study of equilibrium isotherms of biosorption of lead ions onto *Posidonia oceanica* biomass: estimation of steric and energetic parameters using a statistical mechanics approach", *Canadian Journal of Physics* (2014) **92**, 1185-1195.
- [208] C. Pennesi, C. Totti, F. Beolchini, "Removal of Vanadium(III) and Molybdenum(V) from wastewater using *Posidonia oceanica* (Tracheophyta) biomass", *Plos One* (2013) **8**, 11.
- [209] M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen, F. Brouers, S. Gaspard, "Sorption dynamic investigation of chromium(VI) onto *Posidonia oceanica* fibres: Kinetic modelling using new generalized fractal equation", *Biochemical Engineering Journal* (2009) **46**, 141-146.
- [210] F. Krika, N. Azzouz, M.C. Ncibi, "Removal of hexavalent chromium from aqueous media using mediterranean *posidonia oceanica* biomass: adsorption studies and salt competition investigation", *International Journal of Environmental Research* (2012) **6**, 719-732.
- [211] M. Aydin, L. Cavas, M. Merdivan, "An alternative evaluation method for accumulated dead leaves of *Posidonia oceanica* (L.) Delile on the beaches: removal of uranium from aqueous solutions", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2012) **293**, 489-496.
- [212] A. Demirak, O. Dalman, E. Tilkan, D. Yildiz, E. Yavuz, C. Gokce, "Biosorption of 2,4 dichlorophenol (2,4-DCP) onto *Posidonia oceanica* (L.) seagrass in a batch system: Equilibrium and kinetic modeling", *Microchemical Journal* (2011) **99**, 97-102.
- [213] S. Jellali, M.A. Wahab, M. Anane, K. Riahi, N. Jedidi, "Biosorption characteristics of ammonium from aqueous solutions onto *Posidonia oceanica* (L.) fibers", *Desalination* (2011) **270**, 40-49.
- [214] M.A. Wahab, R. Ben Hassine, S. Jellali, "*Posidonia oceanica* (L.) fibers as a potential low-cost adsorbent for the removal and recovery of orthophosphate", *Journal of Hazardous Materials* (2011) **191**, 333-341.
- [215] M.A. Wahab, R. Ben Hassine, S. Jellali, "Removal of phosphorus from aqueous solution by *Posidonia oceanica* fibers using continuous stirring tank reactor", *Journal of Hazardous Materials* (2011) **189**, 577-585.
- [216] S. Dridi-Dhaouadi, N. Ben Douissa-Lazreg, M.F. M'Henni, "Removal of lead and Yellow 44 acid dye in single and binary component systems by raw *Posidonia oceanica* and the cellulose extracted from the raw biomass", *Environmental Technology* (2011) **32**, 325-340.
- [217] S. Cengiz, F. Tanrikulu, S. Aksu, "An alternative source of adsorbent for the removal of dyes from textile waters: *Posidonia oceanica* (L.)", *Chemical Engineering Journal* (2012) **189**, 32-40.
- [218] N. Ben Douissa, L. Bergaoui, S. Mansouri, R. Khiari, M.F. M'henni, "Macroscopic and microscopic studies of methylene blue sorption onto extracted celluloses from *Posidonia oceanica*", *Industrial Crops and Products* (2013) **45**, 106-113.
- [219] L. Brahmi, F. Kaouah, T. Berrama, S. Boumaza, Z. Bendjama, "Biosorption of Basic Blue 41 from aqueous solutions by *Posidonia oceanica*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models", *Desalination and Water Treatment* (2015) **56**, 2746-2753.

## VI. Referencias

---

- [220] I. Safarik, N. Ashoura, Z. Maderova, K. Pospiskova, E. Baldikova, M. Safarikova, "Magnetically modified *Posidonia oceanica* biomass as an adsorbent for organic dyes removal", *Mediterranean Marine Science* (2016) **17**, 351-358.
- [221] M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen, "Adsorption of metal dye by the fibres of *Posidonia oceanica*", *Journal of Environmental Engineering and Science* (2008) **7**, 645-650.
- [222] M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen, "Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dye onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modelling analysis", *Bioresource Technology* (2008) **99**, 5582-5589.
- [223] S. Dridi-Dhaouadi, M.F. Mhenni, "Effect of dye auxiliaries on chemical oxygen demand and colour competitive removal from textile effluents using *Posidonia oceanica*", *Chemistry and Ecology* (2014) **30**, 579-588.
- [224] M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen, "Adsorptive removal of anionic and non-ionic surfactants from aqueous phase using *Posidonia oceanica* (L.) marine biomass", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2008) **83**, 77-83.
- [225] I. Guezguez, S. Dridi-Dhaouadi, E. Mhenni, "Sorption of Yellow 59 on *Posidonia oceanica*, a non-conventional biosorbent: Comparison with activated carbons", *Industrial Crops and Products* (2009) **29**, 197-204.
- [226] M.C. Ncibi, V. Jeanne-Rose, B. Mahjoub, C. Jean-Marius, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, Y. Bercion, M. Seffen, S. Gaspard, "Preparation and characterisation of raw chars and physically activated carbons derived from marine *Posidonia oceanica* (L.) fibres", *Journal of Hazardous Materials* (2009) **165**, 240-249.
- [227] M.C. Ncibi, R. Ranguin, M.J. Pintor, V. Jeanne-Rose, M. Sillanpaa, S. Gaspard, "Preparation and characterization of chemically activated carbons derived from Mediterranean *Posidonia oceanica* (L.) fibres", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2014) **109**, 205-214.
- [228] M.E. Saad, R. Khiari, E. Elaloui, Y. Moussaoui, "Adsorption of anthracene using activated carbon and *Posidonia oceanica*", *Arabian Journal of Chemistry* (2014) **7**, 109-113.
- [229] R. Khiari, M.F. Mhenni, M.N. Belgacem, E. Mauret, "Valorisation of vegetal wastes as a source of cellulose and cellulose derivatives", *Journal of Polymers and the Environment* (2011) **19**, 80-89.
- [230] A. Coletti, A. Valerio, E. Vismara, "Posidonia oceanica as a renewable lignocellulosic biomass for the synthesis of cellulose acetate and glycidyl methacrylate grafted cellulose", *Materials* (2013) **6**, 2043-2058.
- [231] C. Mininni, F. Grassi, A. Traversa, C. Cocozza, A. Parente, T. Miano, P. Santamaria, "Posidonia oceanica (L.) based compost as substrate for potted basil production", *Journal of the Science of Food and Agriculture* (2015) **95**, 2041-2046.
- [232] C. Mininni, P. Santamaria, H.M. Abdelrahman, C. Cocozza, T. Miano, F. Montesano, A. Parente, "Posidonia-based compost as a peat substitute for lettuce transplant production", *Hortscience* (2012) **47**, 1438-1444.

## VI. Referencias

---

- [233] F.F. Montesano, C. Mininni, C. Coccozza, T. Miano, P. Santamaria, A. Parente, "Lettuce transplants production using a posidonia based compost as growing substrate", *Agrochimica* (2012) **56**, 175-184.
- [234] F.F. Montesano, A. Parente, F. Grassi, P. Santamaria, *Posidonia-based compost as a growing medium for the soilless cultivation of tomato*, in *International Symposium on Growing Media and Soilless Cultivation*, C. Blok, E. VanOs, and W. Voogt, Editors. (2014). p. 277-282.
- [235] C. Mininni, M.A. Bustamante, E. Medina, F. Montesano, C. Paredes, A. Perez-Espinosa, R. Moral, P. Santamaria, "Evaluation of posidonia seaweed-based compost as a substrate for melon and tomato seedling production", *Journal of Horticultural Science & Biotechnology* (2013) **88**, 345-351.
- [236] P. Castaldi, P. Melis, *Composting of Posidonia oceanica and its use in agriculture*. *Microbiology of Composting*, ed. H. Insam, N. Riddech, and S. Klammer. (2002). 425-434.
- [237] M.R. Provenzano, V. Carella, A.D. Malerba, "Composting *Posidonia oceanica* and sewage sludge: chemical and spectroscopic investigation", *Compost Science & Utilization* (2015) **23**, 154-163.
- [238] C. Coccozza, A. Parente, C. Zaccone, C. Mininni, P. Santamaria, T. Miano, "Chemical, physical and spectroscopic characterization of *Posidonia oceanica* (L.) Del. residues and their possible recycle", *Biomass & Bioenergy* (2011) **35**, 799-807.
- [239] C. Coccozza, A. Parente, C. Zaccone, C. Mininni, P. Santamaria, T. Miano, "Comparative management of offshore posidonia residues: Composting vs. energy recovery", *Waste Management* (2011) **31**, 78-84.
- [240] A. Parente, F. Montesano, F. Grassi, C. Mininni, P. Santamaria, *The use of Posidonia-based compost as peat substitute for transplant production*, in *International Symposium on Growing Media and Soilless Cultivation*, C. Blok, E. VanOs, and W. Voogt, Editors. (2014). p. 283-290.
- [241] A. Parente, F. Serio, F.F. Montesano, C. Mininni, P. Santamaria, *The compost of Posidonia residues: a short review on a new component for soilless growing media*, in *International Symposium on Growing Media and Soilless Cultivation*, C. Blok, E. VanOs, and W. Voogt, Editors. (2014). p. 291-298.
- [242] G.W. Chen, S.L. Li, F.J. Jiao, Q. Yuan, "Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over  $TiO_2/\gamma-Al_2O_3$  catalysts in microchannel reactors", *Catalysis Today* (2007) **125**, 111-119.
- [243] D. Fan, D.J. Dai, H.S. Wu, "Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations", *Materials* (2013) **6**, 101-115.
- [244] B. Lagrain, B. Goderis, K. Brijs, J.A. Delcour, "Molecular basis of processing wheat gluten toward biobased materials", *Biomacromolecules* (2010) **11**, 533-541.
- [245] P.R. Shewry, N.G. Halford, P.S. Belton, A.S. Tatham, "The structure and properties of gluten: an elastic protein from wheat grain", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences* (2002) **357**, 133-142.



## VI. Referencias

---

- [246] F. MacRitchie, H. Singh, *Polymer concepts applied to gluten behavior in dough*, in *Gluten Proteins*, D. Lafiandra, S. Masci, and R. Dovidio, Editors. (2004). p. 227-230.
- [247] J.L. Kokini, "Predicting the rheology of food biopolymers using constitutive models", *Carbohydrate Polymers* (1994) **25**, 319-329.
- [248] J.L. Kokini, A.M. Cocero, H. Madeka, E. Degraaf, "The development of state diagrams for cereal proteins", *Trends in Food Science & Technology* (1994) **5**, 281-288.
- [249] V. Micard, S. Guilbert, "Thermal behavior of native and hydrophobized wheat gluten, gliadin and glutenin-rich fractions by modulated DSC", *International Journal of Biological Macromolecules* (2000) **27**, 229-236.
- [250] I. Toufeili, I.A. Lambert, J.L. Kokini, "Effect of glass transition and cross-linking on rheological properties of gluten: Development of a preliminary state diagram", *Cereal Chemistry* (2002) **79**, 138-142.
- [251] A. Duval, S. Molina-Boisseau, C. Chirat, M.H. Morel, "Dynamic mechanical analysis of the multiple glass transitions of plasticized wheat gluten biopolymer", *Journal of Applied Polymer Science* (2016) **133**, 11.
- [252] Y. Hammoui, S. Molina-Boisseau, A. Duval, N. Djerrada, N. Adjeroud, H. Remini, F. Dahmoune, K. Madani, "Preparation of plasticized wheat gluten/olive pomace powder biocomposite: Effect of powder content and chemical modifications", *Materials & Design* (2015) **87**, 742-749.
- [253] Y.K. Pan, X.H. Wang, Q.L. Yuan, "Thermal, kinetic, and mechanical properties of glycerol-plasticized wheat gluten", *Journal of Applied Polymer Science* (2011) **121**, 797-804.
- [254] C.S. Tuck, A. Latham, P.W. Lee, J.R. Barone, "Wheat gluten plasticized with its own hydrolysate", *Journal of Polymers and the Environment* (2014) **22**, 430-438.
- [255] R. Kieffer, F. Schurer, P. Kohler, H. Wieser, "Effect of hydrostatic pressure and temperature on the chemical and functional properties of wheat gluten: Studies on gluten, gliadin and glutenin", *Journal of Cereal Science* (2007) **45**, 285-292.
- [256] F. Schurer, R. Kieffer, H. Wieser, P. Koehler, "Effect of hydrostatic pressure and temperature on the chemical and functional properties of wheat gluten II. Studies on the influence of additives", *Journal of Cereal Science* (2007) **46**, 39-48.
- [257] J.O. Akindoyo, M.D.H. Beg, S. Ghazali, M.R. Islam, N. Jeyaratnam, A.R. Yuvaraj, "Polyurethane types, synthesis and applications - a review", *Rsc Advances* (2016) **6**, 114453-114482.
- [258] M. Alam, D. Akra, E. Sharmin, F. Zafar, S. Ahmad, "Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article", *Arabian Journal of Chemistry* (2014) **7**, 469-479.
- [259] S.K. Bobade, N.R. Paluvai, S. Mohanty, S.K. Nayak, "Bio-based thermosetting resins for future generation: a review", *Polymer-Plastics Technology and Engineering* (2016) **55**, 1863-1896.

## VI. Referencias

---

- [260] M.R. Islam, M.D.H. Beg, S.S. Jamari, "Development of Vegetable-Oil-Based Polymers", *Journal of Applied Polymer Science* (2014) **131**, 13.
- [261] M.A. Mosiewicki, M.I. Aranguren, "Recent developments in plant oil based functional materials", *Polymer International* (2016) **65**, 28-38.
- [262] V. Sharma, P.P. Kundu, "Condensation polymers from natural oils", *Progress in Polymer Science* (2008) **33**, 1199-1215.
- [263] A. Shirke, B. Dholakiya, K. Kuperkar, "Novel applications of castor oil based polyurethanes: a short review", *Polymer Science Series B* (2015) **57**, 292-297.
- [264] A. Biswas, H.N. Cheng, K.T. Klasson, Z.S. Liu, J. Berfield, F.O. Ayorinde, "Direct polymerization of vernonia oil through cationic means", *Journal of the American Oil Chemists Society* (2014) **91**, 2111-2116.
- [265] K. Malarczyk, E. Milchert, "Methods for epoxidation of vegetable oils on heterogenous catalysts", *Przemysl Chemiczny* (2015) **94**, 412-415.
- [266] S.D. Miao, P. Wang, Z.G. Su, S.P. Zhang, "Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials", *Acta Biomaterialia* (2014) **10**, 1692-1704.
- [267] E. Milchert, K. Malarczyk, M. Klos, "Technological aspects of chemoenzymatic epoxidation of fatty acids, fatty acid esters and vegetable oils: a review", *Molecules* (2015) **20**, 21481-21493.
- [268] S.G. Tan, W.S. Chow, "Biobased epoxidized vegetable oils and its greener epoxy blends: a review", *Polymer-Plastics Technology and Engineering* (2010) **49**, 1581-1590.
- [269] F.L. Jin, S.J. Park, "Thermomechanical behavior of epoxy resins modified with epoxidized vegetable oils", *Polymer International* (2008) **57**, 577-583.
- [270] S.J. Park, F.L. Jin, J.R. Lee, "Effect of biodegradable epoxidized castor oil on physicochemical and mechanical properties of epoxy resins", *Macromolecular Chemistry and Physics* (2004) **205**, 2048-2054.
- [271] F.R. Mustata, N. Tudorachi, I. Bicu, "Biobased epoxy matrix from diglycidyl ether of bisphenol a and epoxidized corn oil, cross-linked with Diels-Alder adduct of levopimaric acid with acrylic acid", *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2013) **52**, 17099-17110.
- [272] H. Miyagawa, M. Misra, L.T. Drzal, A.K. Mohanty, "Fracture toughness and impact strength of anhydride-cured biobased epoxy", *Polymer Engineering and Science* (2005) **45**, 487-495.
- [273] H. Miyagawa, A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal, "Thermo-physical and impact properties of epoxy containing epoxidized linseed oil, 1 - Anhydride-cured epoxy", *Macromolecular Materials and Engineering* (2004) **289**, 629-635.
- [274] H. Miyagawa, A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal, "Thermo-physical and impact properties of epoxy containing epoxidized linseed oil, 2(a) - Amine-cured epoxy", *Macromolecular Materials and Engineering* (2004) **289**, 636-641.

## VI. Referencias

---

- [275] J.D. Earls, J.E. White, L.C. Lopez, Z. Lysenko, M.L. Dettloff, M.J. Null, "Amine-cured omega-epoxy fatty acid triglycerides: Fundamental structure-property relationships", *Polymer* (2007) **48**, 712-719.
- [276] J.D. Espinoza-Perez, B.A. Nerenz, D.M. Haagenson, Z.G. Chen, C.A. Ulven, D.P. Wiesenborn, "Comparison of curing agents for epoxidized vegetable oils applied to composites", *Polymer Composites* (2011) **32**, 1806-1816.
- [277] C. Ding, G.M. Tian, A. Matharu, "Adipic acid - glutaric anhydride - epoxidised linseed oil biobased thermosets with tunable properties", *Materials Today Communications* (2016) **7**, 51-58.
- [278] J.M. Espana, L. Sanchez-Nacher, T. Boronat, V. Fombuena, R. Balart, "Properties of biobased epoxy resins from epoxidized soybean oil (ESBO) Cured with maleic anhydride (MA)", *Journal of the American Oil Chemists Society* (2012) **89**, 2067-2075.
- [279] A.R. Mahendran, G. Wuzella, A. Kandelbauer, N. Aust, "Thermal cure kinetics of epoxidized linseed oil with anhydride hardener", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2012) **107**, 989-998.
- [280] J.M. Pin, N. Sbirrazzuoli, A. Mija, "From epoxidized linseed oil to bioresin: an overall approach of epoxy/anhydride cross-linking", *Chemsuschem* (2015) **8**, 1232-1243.
- [281] M.D. Samper, V. Fombuena, T. Boronat, D. Garcia-Sanoguera, R. Balart, "Thermal and mechanical characterization of epoxy resins (ELO and ESO) cured with anhydrides", *Journal of the American Oil Chemists Society* (2012) **89**, 1521-1528.
- [282] J. Rosch, R. Mulhaupt, "Polymers from renewable resources - Polyester resins and blends based upon anhydride-cured epoxidized soybean oil", *Polymer Bulletin* (1993) **31**, 679-685.
- [283] P. Tran, D. Graiver, R. Narayan, "Biocomposites synthesized from chemically modified soy oil and biofibers", *Journal of Applied Polymer Science* (2006) **102**, 69-75.
- [284] J.C. Munoz, H. Ku, F. Cardona, D. Rogers, "Effects of catalysts and post-curing conditions in the polymer network of epoxy and phenolic resins: Preliminary results", *Journal of Materials Processing Technology* (2008) **202**, 486-492.
- [285] A. Fernandez, A. Saffe, R. Pereyra, G. Mazza, R. Rodriguez, "Kinetic study of regional agro-industrial wastes pyrolysis using non-isothermal TGA analysis", *Applied Thermal Engineering* (2016) **106**, 1157-1164.
- [286] A. Nawrocka, M. Szymanska-Chargot, A. Mis, A.Z. Wilczewska, K.H. Markiewicz, "Dietary fiber-induced changes in the structure and thermal properties of gluten proteins studied by Fourier transform-raman spectroscopy and thermogravimetry", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (2016) **64**, 2094-2104.
- [287] V. Mittal, R. Saini, S. Sinha, "Natural fiber-mediated epoxy composites - A review", *Composites Part B-Engineering* (2016) **99**, 425-435.
- [288] P. Zakikhani, R. Zahari, M.T.H. Sultan, D.L. Majid, "Thermal degradation of four bamboo species", *Bioresources* (2016) **11**, 414-425.

## VI. Referencias

---

- [289] M.K. Lila, G.K. Saini, M. Kannan, I. Singh, "Effect of fiber type on thermal and mechanical behavior of epoxy based composites", *Fibers and Polymers* (2017) **18**, 806-810.
- [290] M. Nasihatgozar, V. Daghigh, T.E. Lacy, H. Daghigh, K. Nikbin, A. Simoneau, "Mechanical characterization of novel latania natural fiber reinforced PP/EPDM composites", *Polymer Testing* (2016) **56**, 321-328.
- [291] A. Rubio-Lopez, J. Artero-Guerrero, J. Pernas-Sanchez, C. Santiuste, "Compression after impact of flax/PLA biodegradable composites", *Polymer Testing* (2017) **59**, 127-135.
- [292] G. Castellano, J. Tena, F. Torrens, "Classification of phenolic compounds by chemical structural indicators and its relation to antioxidant properties of *Posidonia oceanica* (L.) Delile", *Match-Communications in Mathematical and in Computer Chemistry* (2012) **67**, 231-250.
- [293] P.E. Sanchez-Jimenez, L.A. Perez-Maqueda, A. Perejon, J.M. Criado, "Nanoclay nucleation effect in the thermal stabilization of a polymer nanocomposite: a kinetic mechanism change", *Journal of Physical Chemistry C* (2012) **116**, 11797-11807.
- [294] G. Gokce, M.Z. Haznedaroglu, "Evaluation of antidiabetic, antioxidant and vasoprotective effects of *Posidonia oceanica* extract", *Journal of Ethnopharmacology* (2008) **115**, 122-130.
- [295] V. Fombuena, L. Sanchez-Nacher, M.D. Samper, D. Juarez, R. Balart, "Study of the properties of thermoset materials derived from epoxidized soybean oil and protein fillers", *Journal of the American Oil Chemists Society* (2013) **90**, 449-457.
- [296] H.J. Sue, S. Wang, J.L. Jane, "Morphology and mechanical behaviour of engineering soy plastics", *Polymer* (1997) **38**, 5035-5040.
- [297] S. Wang, H.J. Sue, J. Jane, "Effects of polyhydric alcohols on the mechanical properties of soy protein plastics", *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry* (1996) **A33**, 557-569.
- [298] B.-f. Pan, N.-y. Ning, J. Liu, L.-y. Bai, Q. Fu, "Mechanical properties of SMC whisker reinforced high density polyethylene composites", *Chinese Journal of Polymer Science* (2009) **27**, 267-274.
- [299] M.H. Ab Ghani, S. Ahmad, "The comparison of water absorption analysis between counterrotating and corotating twin-screw extruders with different antioxidants content in Wood Plastic Composites", *Advances in Materials Science and Engineering* (2011)
- [300] J.J. Morrell, R.A. Zabel, "Wood strength and weight losses caused by soft rot fungi isolated from treated southern pine utility poles", *Wood and Fiber Science* (1985) **17**, 132-143.
- [301] J.J. Morrell, R.A. Zabel, "Influence of temperature on soft rot capability of fungi isolated from preservative-treated southern pine utility poles", *Material Und Organismen* (1990) **25**, 81-85.
- [302] J.C.M. Cravo, D.D. Sartori, J. Fiorelli, J.C.D. Balieiro, H. Savastano, "Particleboards of agroindustrial wastes", *Ciencia Florestal* (2015) **25**, 721-730.

## VI. Referencias

---

- [303] J.C.M. Cravo, D.D. Sartori, G. Marmol, J.C.D. Balieiro, G.D. Machado, J. Fiorelli, "Manufacture of particleboard based on cement bag and castor oil polyurethane resin", *Construction and Building Materials* (2015) **87**, 8-15.
- [304] M. Gava, S.D. Muzel, L.R. de Lima, J. Cortez-Barbosa, J.N. Garcia, B.S. Ferreira, H.J. Servolo, M.S. Bernardes, V.A. De Araujo, "Production of Particleboards from *Hevea brasiliensis* Clones and Castor Oil-based Polyurethane Resin", *Bioresources* (2015) **10**, 6896-6905.
- [305] B.Y. Buyukakinci, N. Sokmen, H. Kucuk, "Thermal conductivity and acoustic properties of natural fiber mixed polyurethane composites", *Tekstil Ve Konfeksiyon* (2011) **21**, 124-132.
- [306] S. Celebi, H. Kucuk, "Acoustic Properties of Tea-Leaf Fiber Mixed Polyurethane Composites", *Cellular Polymers* (2012) **31**, 241-255.
- [307] T.D. Pegoretti, F. Mathieux, D. Evrard, D. Brissaud, J.R.D. Arruda, "Use of recycled natural fibres in industrial products: A comparative LCA case study on acoustic components in the Brazilian automotive sector", *Resources Conservation and Recycling* (2014) **84**, 1-14.
- [308] A.L. Christoforo, M.F. Do Nascimento, T.H. Panzera, S.L.M. Ribeiro, F.A.R. Lahr, "Homogeneous pinus sp particle boards reinforced with laminated composite materials", *Engenharia Agricola* (2016) **36**, 558-565.
- [309] L. Vidil, J. Fiorelli, K. Bilba, C. Onesippe, M.A. Arsene, H. Savastano, "Thermal insulating particle boards reinforced with coconut leaf sheaths", *Green Materials* (2016) **4**, 31-40.
- [310] A. Moubarik, H.R. Mansouri, A. Pizzi, F. Charrier, A. Allal, B. Charrier, "Corn flour-mimosa tannin-based adhesives without formaldehyde for interior particleboard production", *Wood Science and Technology* (2013) **47**, 675-683.
- [311] M. Elbadawi, Z. Osman, T. Paridah, T. Nasroun, W. Kantiner, "Properties of particleboards made from *Acacia seyal* var. *Seyal* using UF-tannin modified adhesives", *Cellulose Chemistry and Technology* (2015) **49**, 369-374.
- [312] G. Koumba-Yoya, T. Stevanovic, "Study of Organosolv Lignins as Adhesives in Wood Panel Production", *Polymers* (2017) **9**, 13.
- [313] J. Jayaramudu, B.R. Guduri, A.V. Rajulu, "Characterization of Natural Fabric *Sterculia urens*", *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* (2009) **14**, 115-125.
- [314] G. Goud, R.N. Rao, "Effect of fibre content and alkali treatment on mechanical properties of *Roystonea regia*-reinforced epoxy partially biodegradable composites", *Bulletin of Materials Science* (2011) **34**, 1575-1581.
- [315] A.K. Mohanty, M.A. Khan, G. Hinrichsen, "Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopol composites", *Composites Science and Technology* (2000) **60**, 1115-1124.
- [316] J.P. Siregar, S.M. Sapuan, M.Z.A. Rahman, H. Zaman, "The effect of alkali treatment on the mechanical properties of short pineapple leaf fibre (PALF) reinforced high impact polystyrene (HIPS) composites", *Journal of Food Agriculture & Environment* (2010) **8**, 1103-1108.

## VI. Referencias

---

- [317] Y.J. Xie, C.A.S. Hill, Z.F. Xiao, H. Militz, C. Mai, "*Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review*", *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* (2010) **41**, 806-819.
- [318] K.L. Pickering, M.G.A. Efendy, T.M. Le, "*A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance*", *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* (2016) **83**, 98-112.
- [319] D. Bertomeu, D. Garcia-Sanoguera, O. Fenollar, T. Boronat, R. Balart, "*Use of eco-friendly epoxy resins from renewable resources as potential substitutes of petrochemical epoxy resins for ambient cured composites with flax reinforcements*", *Polymer Composites* (2012) **33**, 683-692.



**VII. APÉNDICES**  
**APÉNDICES**

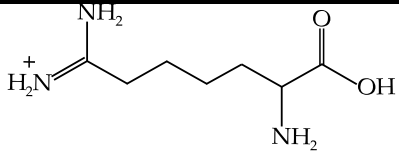
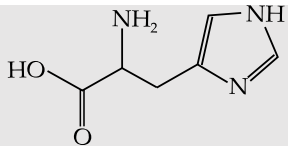
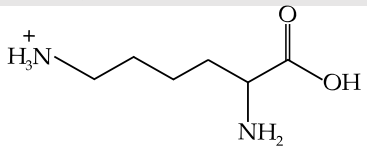
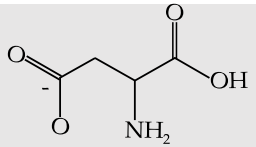
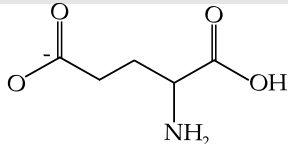




# Apéndice 1

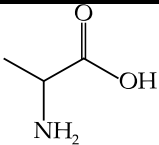
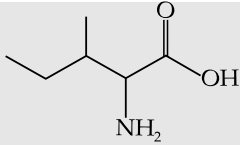
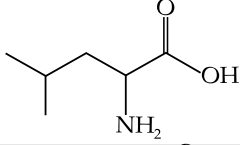
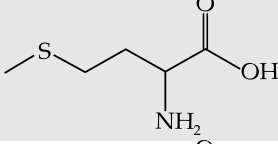
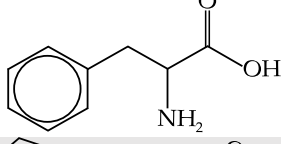
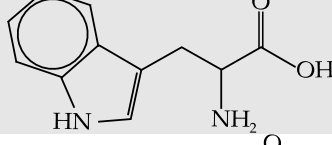
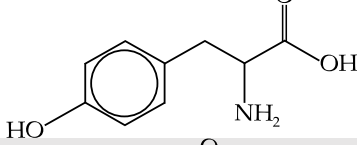
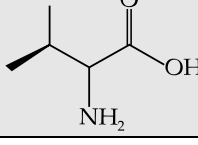
## Apéndice 1. Estructura aminoácidos.

Tabla VII.1. Estructura y propiedades de diferentes aminoácidos con carga eléctrica.

Compuesto	Estructura	Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Punto de fusión
Arginina (Arg, R)		174,2	235 °C
Histidina (His, H)		155,16	287 °C
Lisina (Lys, K)		146,19	215 °C
Ácido aspártico (Asp, D)		133,10	> 300 °C
Ácido glutámico (Glu, E)		147,13	202-202 °C

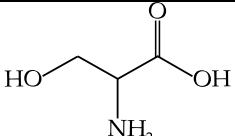
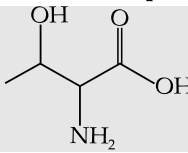
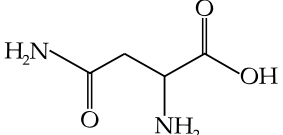
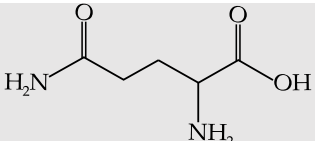
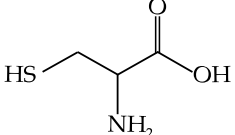
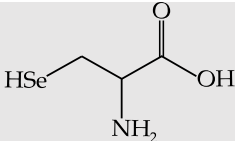
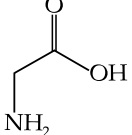
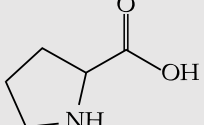
## VII. Apéndices

Tabla VII.2. Estructura y propiedades de diferentes aminoácidos con cadenas laterales hidrofóbicas.

Aminoácido	Estructura	Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Punto de fusión
Alanina (Ala, A)		89,09	314 °C
Isoleucina (Ile, I)		131,17	288 °C
Leucina (Leu, L)		131,17	> 300 °C
Metionina (Met, M)		149,21	284 °C
Fenilalanina (Phe, F)		165,19	265-270 °C
Triptófano (Trp, W)		204,23	280-285 °C
Tirosina (Tyr, Y)		181,19	> 300 °C
Valina (Val, V)		117,15	295-300 °C

## VII. Apéndices

Tabla VII.3. Estructura y propiedades de diferentes aminoácidos neutros y especiales.

Aminoácido	Estructura	Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Punto de fusión
Serina (Ser, S)		105,09	222 °C
Treonina (Thr, T)		119,12	256 °C
Asparagina (Asn, N)		132,12	235 °C
Glutamina (Gln, Q)		146,14	185 °C
Cisteína (Cys, C)		121,16	220 °C
Selenocisteína (Sec, U)		166,04	ND
Glicina (Gly, G)		75,07	240 °C
Prolina (Pro, P)		115,13	228 °C

