

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

**DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL**



**UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA**



**TESIS DOCTORAL**

**“DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE BIOCOMPOSITES CON  
CÁSCARA DE ALMENDRA PARA EL SECTOR JUGUETERO”**

**Autora:**

Ana Ibáñez García

**Dirigida por**

Dr. Santiago Ferrándiz Bou

Dra. Asunción Martínez García

Junio 2021

## **AGRADECIMIENTOS**

Es de indiscutible obligación hacer mención especial a todas aquellas personas que me han guiado, ayudado y acompañado desde el inicio de esta aventura hasta el día de hoy.

En primer lugar, agradezco a mi director de tesis académico, el Dr. Santiago Ferrándiz Bou que, después de diez años, aceptara, nuevamente, guiarme en este reto. A la Dra. Asunción Martínez García, que más allá de ser también directora de esta tesis, ha sido y es mi referente profesional. A ambos, gracias por sus consejos, paciencia y confianza depositada en mí.

Al Instituto Tecnológico del Producto Infantil y Ocio, AIJU, por permitir la realización del trabajo experimental en sus instalaciones, así como poner a mi disposición todo el material e infraestructura necesarios para la realización del mismo.

A todos mis compañeros del área de Materiales Innovadores y Procesos de AIJU, por haberme echado una mano siempre que lo he necesitado y que me han ayudado para que esta investigación se llevara a cabo, siempre en una atmósfera agradable y de compañerismo. Quisiera darle especialmente las gracias a la responsable del departamento, la Dra. María Costa, por sus seguimientos y constantes palabras de ánimo a lo largo de este último año.

A mis chicas del café, Sandra y Laura, que han estado ahí, escuchándome y animándome y con las que tantas confidencias he compartido a lo largo de estos años. Ahí estaré para la siguiente que tome mi relevo.

A toda mi familia, en especial a Jesús, mi compañero de viaje, quien ha vivido de primera mano mis alegrías y logros, pero también mis frustraciones y nervios. A mi madre, que siempre desde el cariño y el amor, ha tenido palabras de ánimo.

**Gracias a todos. Sin vuestra ayuda no hubiese sido posible.**

## RESUMEN

En los últimos años, se ha incrementado la sensibilidad en torno a las cuestiones ambientales derivadas del uso de los materiales poliméricos basados en el petróleo y el impacto de éstos en el medio ambiente.

La concienciación social y ambiental adquirida por parte de los consumidores hace que industrias tradicionales, como la del juguete, donde el uso del plástico está ampliamente extendido, desee adaptarse voluntariamente a la demanda del mercado y las empresas quieran desarrollar nuevas líneas de producto empleando materiales más ecológicos y sostenibles.

El principal objetivo de esta tesis doctoral es el desarrollo y caracterización de biocomposites (biocompuestos) obtenidos a partir de una matriz polimérica procedente de fuentes renovables y biodegradable, concretamente almidón termoplástico (TPS), y como relleno, cáscara de almendra en polvo (ASP), aptos para ser procesados por inyección cuyas propiedades mecánicas, térmicas y estéticas permitan su uso en el sector del juguete.

En un primer bloque, esta investigación estudia la influencia de la variedad de cáscara de almendra en las propiedades finales del biocomposite TPS/ASP desarrollado. Para ello, se seleccionan cinco variedades de almendra: Desmayo Rojo, Largueta, Marcona, Mollar y una mezcla comercial de variedades desconocidas, ya suministrada en formato polvo. También se estudia la influencia del tamaño de partícula de dicha carga (menor a 0.05 mm,  $0.05 < p < 0.08$  mm,  $0.08 < p < 0.125$  mm y  $0.125 < p < 0.250$  mm) considerando una cantidad fija de ASP (30 % en peso). Finalmente, se analiza el efecto del contenido de ASP (5-30 % en peso). Para ello, los diferentes biocomposites son fabricados mediante técnicas convencionales de extrusión e inyección. Se emplea una metodología basada en diferentes técnicas experimentales para la determinación de las propiedades mecánicas (ensayos de tracción, flexión, impacto Charpy y dureza Shore D), propiedades térmicas (análisis calorimétrico (DSC) y termogravimétrico (TGA)), medidas colorimétricas (CIELab) y análisis morfológico (SEM).

En general, de este primer bloque se concluye que, la adición de ASP al TPS aumenta la rigidez del material y disminuye su deformación a rotura, la resistencia al impacto y la resistencia térmica con respecto a la matriz polimérica TPS. La incorporación de ASP proporciona un acabado similar a la madera.

Una vez seleccionada la variedad, el tamaño de partícula y el contenido de ASP más adecuado, se considera mejorar la interacción carga/matriz con objeto de incrementar las propiedades mecánicas que se han visto afectadas por la adición de la carga. Los métodos de compatibilización que se han llevado a cabo para ello han sido mediante la incorporación de sustancias de origen renovable. En concreto, los compatibilizantes de origen renovable empleados en esta tesis doctoral son tres aceites vegetales epoxidados (EVOs): el aceite de linaza epoxidado (ELO), el aceite de soja epoxidado (ESBO) y el aceite de maíz epoxidado (ECO). Los diferentes EVOs se han incorporado entre 5-20 phr. La caracterización de las propiedades de los bicomposites desarrollados se realiza de forma análoga a los obtenidos en el primer bloque. Los resultados obtenidos muestran una notable mejora de las propiedades mecánicas con el empleo de estos compatibilizantes derivados de aceites vegetales. Además, la adición de estas sustancias tiene un efecto estabilizante en la desintegración del material.

Finalmente, se estudia si es posible reprocesar el TPS y el biocomposite TPS/ASP y cómo afecta el reprocesado de estos biomateriales a sus propiedades finales (estéticas, mecánicas y térmicas). A pesar de la progresiva degradación del material, en ambos casos, es técnicamente factible volver a procesar el material al menos tres veces sin necesidad de incorporar material virgen.



## RESUM

En els últims anys, s'ha incrementat la sensibilitat entorn a les qüestions ambientals derivades de l'ús dels materials polimèrics basats en el petroli i l'impacte d'aquests en el medi ambient.

La conscienciació social i ambiental adquirida per part dels consumidors fa que indústries tradicionals, com la del joguet, on l'ús del plàstic està àmpliament estès, desitge adaptar-se voluntàriament a la demanda del mercat i les empreses vullguen desenvolupar noves línies de producte emprant materials més ecològics i sostenibles.

El principal objectiu d'aquesta tesi doctoral és el desenvolupament i caracterització de biocomposites obtinguts a partir d'una matriu polimèrica procedent de fonts renovables i biodegradable, concretament almidó termoplàstic (TPS), i com a càrrega, pols de corfa d'ametla (ASP), aptes per a ser processats per injecció, les propietats mecàniques, tèrmiques i estètiques de les quals, permeten el seu ús en el sector del joguet.

En un primer bloc, aquesta investigació estudia la influència de la varietat de corfa d'ametla, en les propietats finals del biocomposite de TPS/ASP desenvolupat. Per a això, se seleccionen cinc varietats d'ametla: Desmai Roig, Langueta, Marcona, Mollar i una mescla comercial de varietats desconegudes, ja subministrada en format de pols. També s'estudia la influència del tamany de partícula (menor a 0.05 mm,  $0.05 < p < 0.08$  mm,  $0.08 < p < 0.125$  mm i  $0.125 < p < 0.250$  mm) considerant una quantitat fixa d'ASP (30 % en pes). Finalment, s'analitza l'efecte del contingut d'ASP (5-30 % en pes). Per a això, els diferents biocomposites són fabricats mitjançant tècniques convencionals d'extrusió i injecció. S'empra una metodologia basada en diferents tècniques experimentals per a la determinació de les propietats mecàniques (assajos de tracció, flexió, impacte Charpy, duresa Shore D), propietats tèrmiques (anàlisis calorimètric (DSC) i termogravimètric (TGA), mesures colorimètriques (CIELab) i anàlisi morfològic (SEM).

D'aquest primer bloc es conclou que, l'addició d'ASP al TPS augmenta la rigidesa del material, disminueix la seua deformació a ruptura, la resistència a l'impacte i la resistència tèrmica respecte a la matriu polimèrica TPS. La incorporació d'ASP, proporciona un acabat similar a la fusta.

Una vegada seleccionada, la varietat, el tamany de partícula i el contingut d'ASP més adequat, es considera millorar la interacció càrrega/matriu a fi d'incrementar les propietats mecàniques que s'han vist afectades per l'addició de la càrrega. Les tècniques de compatibilització que s'han dut a terme en aquest treball ha sigut mitjançant la incorporació de substàncies d'origen renovable. En concret, els compatibilitzants d'origen renovable utilitzats en aquesta tesi doctoral són tres olis vegetals epoxidats (EVOs): l'oli de llinosa epoxidat (ELO), l'oli de soja epoxidat (ESBO) i l'oli de panís epoxidat (ECO). Els diferents EVOs s'han incorporat entre 5-20 phr. La caracterització de les propietats dels bicomposites desenvolupats es realitza de forma anàloga als obtinguts en el primer bloc. Els resultats obtinguts mostren una notable millora de les propietats mecàniques amb l'ús d'estos compatibilitzants derivats d'olis vegetals. A més, l'addició de EVOs té un efecte estabilitzant en la desintegració del material.

Finalment, si és possible reprocessar el TPS i el biocomposite TPS/ASP i com afecta el reprocessat d'estos biomaterials a les seues propietats finals (estètiques, mecàniques i tèrmiques). Malgrat la progressiva degradació del material, en ambdós casos, és tècnicament factible tornar a processar el material almenys tres vegades sense necessitat d'incorporar material verge.

## SUMMARY

In recent years, there has been a growing awareness of the environmental issues arising from the use of petroleum-based polymeric materials and their impact on the environment.

The social and environmental awareness consumers now have makes traditional industries, such as the toy industry, where the use of plastic is widespread, want to voluntarily adapt to market demand and develop new product lines using more ecological and sustainable materials.

The main objective of this doctoral thesis is the development and characterisation of biocomposites developed from a polymeric matrix of renewable and biodegradable sources, specifically thermoplastic starch (TPS), and as a filler, almond shell powder (ASP), suitable for processing by injection moulding whose thermal-mechanical and aesthetic properties allow their use in the toy sector.

In the first block, the influence of the variety of almond shells on the final properties of the polymeric matrix is studied. For this purpose, five varieties are selected: Desmayo Rojo, Largueta, Marcona, Mollar, and a commercial mixture of unknown varieties, already supplied in powder form. The influence of particle size (smaller than 0.05 mm,  $0.05 < p < 0.08$  mm,  $0.08 < p < 0.125$  mm and  $0.125 < p < 0.250$  mm) is also studied considering a fixed amount of ASP (30 %). Finally, the effect of ASP content (5-30 %) is analysed. For this purpose, the different biocomposites are manufactured by conventional extrusion and injection techniques. A methodology based on different experimental techniques is used to determine the mechanical properties (tensile, flexural, Charpy impact, Shore D hardness), thermal properties (calorimetric analysis (DSC), and thermogravimetric analysis (TGA), colorimetric measurements (CIELab), and morphological analysis (SEM).

In general, it is concluded from this first block that the addition of ASP to the TPS increases the stiffness of the material, but then decreases its deformation at break, impact resistance and thermal resistance in respect to the TPS polymeric matrix. The addition of ASP provides a wood-like finish.

Once the most suitable variety, particle size, and ASP content have been selected, consideration is given to improving the particle/matrix interaction. The compatibilisation techniques carried out in this work have been through the incorporation of substances of renewable origin. The compatibilisers of renewable origin used in this doctoral thesis are three epoxidised vegetable oils (EVOs): epoxidised linseed oil (ELO), epoxidised soybean oil (ESBO) and epoxidised corn oil (ECO). The different EVOs have been incorporated between 5-20 phr. The results obtained show a remarkable improvement of the mechanical properties with the use of vegetable oil-derived compatibilisers. Moreover, the addition of EVOs has a stabilising effect on the disintegration of the material.

Finally, it is studied how the reprocessing of TPS and TPS/ASP biocomposite affects their final characteristics. Despite the progressive degradation of the material, in both cases, it is technically feasible to reprocess the material at least three times without the need to incorporate virgin material.

## TABLA DE CONTENIDOS

### TABLA ABREVIATURAS Y TÉRMINOS

### LISTADO DE FIGURAS

### LISTADOS DE TABLAS

<b>I.</b>	<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>23</b>
I.1.	Antecedentes.....	2
I.2.	Sostenibilidad en el sector juguetero .....	3
I.2.1.	Percepción del consumidor .....	4
I.2.2.	Juguetes sostenibles en el mercado .....	6
I.2.3.	Entorno legislativo en juguetes .....	10
I.3.	Biopolímeros.....	12
I.3.1.	Clasificación de los biopolímeros .....	13
I.4.	Almidón termoplástico .....	18
I.4.1.	Estructura del almidón .....	18
I.4.2.	Almidón modificado .....	23
I.4.3.	Mercado de los biopolímeros .....	28
I.5.	Fibras naturales.....	31
I.5.1.	Clasificación de las fibras .....	31
I.5.2.	Principales constituyentes de las fibras.....	33
I.5.3.	Ventajas y desventajas de las fibras naturales.....	38
I.5.4.	Cáscara de almendra .....	41
I.6.	Biocomposites.....	46
I.6.1.	Clasificación de los biocomposites .....	49
I.6.2.	Biocomposites con matriz TPS .....	50
I.7.	Aceites vegetales como aditivos de polímeros .....	51
I.7.1.	Uso de aceites naturales en biocomposites .....	56
I.8.	Fin de vida de los biocomposites .....	57
I.9.	Referencias .....	60
<b>II.</b>	<b>OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN.....</b>	<b>73</b>
II.1.	Hipótesis y objetivos.....	74
II.1.1.	Objetivos generales .....	75
II.1.2.	Objetivos específicos .....	75
II.2.	Planificación .....	76

<b>III. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>86</b>
III.1. Materiales .....	87
III.1.1. Matriz polimérica .....	87
III.1.2. Carga natural .....	88
III.2. Métodos experimentales .....	89
III.2.1. Secado de los materiales .....	89
III.2.2. Preparación de los biocomposites mediante extrusión-compounding.....	90
III.2.3. Inyección de probetas normalizadas .....	90
III.2.4. Propiedades Térmicas de los biocomposites TPS/ASP.....	91
III.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	92
III.2.6. Propiedades Mecánicas de los biocomposites TPS/ASP .....	93
III.2.7. Medidas colorimétricas .....	94
III.2.8. Difracción de rayos X (XRD) .....	94
III.2.9. Ensayos químicos según EN 71-3.....	95
III.3. Referencias .....	95
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>97</b>
IV.1. Influencia de la variedad de ASP en las propiedades mecánicas y térmicas de biocomposites basados en almidón termoplástico. ....	98
IV.1.1. Introducción .....	100
IV.1.2. Materiales y Métodos Experimentales .....	103
IV.1.3. Resultados y Discusión .....	108
IV.1.4. Conclusiones .....	126
IV.1.5. Referencias.....	127
IV.2. Influencia del tamaño de partícula y contenido de cáscara de almendra en las propiedades mecánicas y térmicas de biocomposites basados en almidón termoplástico.....	130
IV.2.1. Introducción .....	132
IV.2.2. Materiales y Métodos Experimentales .....	134
IV.2.3. Resultados y Discusión .....	137
IV.2.4. Conclusiones .....	159
IV.2.5. Referencias.....	160
IV.3. Efecto de la adición de aceites naturales epoxidados en las propiedades mecánicas y térmicas de biocomposites basados en almidón termoplástico/cáscara de almendra. ....	166
IV.3.1. Introducción .....	168

IV.3.2. Materiales y Métodos Experimentales .....	169
IV.3.3. Resultados y Discusión .....	174
IV.3.4. Conclusiones .....	192
IV.3.5. Referencias .....	193
IV.4. Análisis de la reciclabilidad de biocomposites de TPS/ASP .....	197
IV.4.1. Introducción .....	199
IV.4.2. Materiales y Métodos Experimentales .....	202
IV.4.3. Resultados y Discusión .....	205
IV.4.4. Conclusiones .....	219
IV.4.5. Referencias .....	221
<b>V. CONCLUSIONES .....</b>	<b>224</b>
V.1. Conclusiones .....	225
V.1.1. Respecto a la influencia de la variedad de cáscara de almendra en las propiedades finales del biocomposite. ....	225
V.1.2. Respecto al tamaño y contenido de partícula de cáscara de almendra en las propiedades finales del biocomposite .....	226
V.1.3. Respecto a la adición de diferentes aceites vegetales epoxidados .....	228
V.1.4. Respecto al reprocesado de biocomposites de TPS/Cáscara de almendra. ....	229
V.2. Futuras líneas de investigación .....	232

## ABREVIATURAS Y TÉRMINOS

$\Delta H_c$	Entalpía de cristalización (barrido de enfriamiento)
$\Delta H_f$	Entalpía de fusión
a*	Coordenada de color (+a indica rojo, -a indica verde)
AEFJ	Asociación Española de Fabricantes de Juguetes
AIJU	Instituto Tecnológico del Producto Infantil y Ocio
Asaja	Asociación Agraria de Jóvenes Agricultores
ASP	Polvo de cáscara de almendra "Almond Shell Powder"
b*	Coordenada de color (+b indica amarillo, -b indica azul)
BioPA	Poliamida de origen renovable total o parcial
BioPE	Polietileno de origen renovable total o parcial
BioPET	Polietilén-tereftalato de origen renovable total o parcial
BioPP	Polipropileno de origen renovable total o parcial
CEN	Comité Europeo de Normalización
CH <sub>4</sub>	Metano
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
COAG	Coordinadora de Organizaciones de Agricultores y Ganaderos
CrI	Índice de cristalinidad
DTG	Curva derivada del análisis termogravimétrico
E	Módulo de elasticidad/Módulo de Young
Ea	Energía de activación
ECO	Aceite epoxidado de maíz
ELO	Aceite epoxidado de lino
ESBO	Aceite epoxidado de soja
EVA	copolímero etilvinilacetato
EVO	Aceite vegetal epoxidado
FSC	Consejo de Administración Forestal
FTIR	Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier
HAP	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
k <sub>0</sub>	Factor pre-exponencial
L*	Luminancia
LDPE	Polietileno de baja densidad
MA	Anhídrido maleico
MFI	Índice de fluidez



MLO	Aceite malenizado de lino
NaOH	Hidróxido de sodio
P(3HB)	Poli(3-hidroxi butirato)
P(3HD)	Poli(3-hidroxi decanoato)
P(3HH)	Poli(3-hidroxi hexanoato)
P(3HO)	Poli(3-hidroxi octanoato)
P(3HV)	Poli(3-hidroxi valerato)
PBAT	Polibutileno de tereftalato adipato
PBS	Polibutileno de succinato
PCL	Policaprolactona
PDLLA	Poliácido D, L-láctico
PE	Polietileno
PEF	Furanoato de polietileno
PET	Polietilentereftalato
PHA	Polihidroxi alcanoato
PHB	Polihidroxi butirato
PHBV	Polihidroxi butirato valerato
phr	Unidad de medida, partes por cada cien de resina o compuesto
PHV	Polihidroxi valerato
PLA	Ácido poliláctico
PLLA	Poliácido L-láctico
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVOH	Alcohol polivinílico
SEM	Microscopía electrónica de barrido
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalización (barrido de enfriamiento)
T <sub>f</sub>	Temperatura de fusión
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
T <sub>max</sub>	Temperatura de pérdida máxima de masa
T <sub>onset</sub>	Temperatura inicial de degradación
TPS	Almidón termoplástico
UPA	Unión de Pequeños Agricultores y Ganaderos
WPC	"Wood Plastic Composite", compuesto plástico de madera
XRD	Difracción de rayos X

$\alpha$	Factor de heterogeneidad de la pirólisis
$\epsilon_R$	Deformación en rotura
$\sigma_M$	Resistencia a la tracción

## LISTADO DE FIGURAS

<b>Figura I.3.1.</b>	Clasificación de los biopolímeros.....	14
<b>Figura I.3.2.</b>	Clasificación de los biopolímeros de origen natural y biodegradables (Adaptado de Molelekwa et al., 2017).....	15
<b>Figura I.4.1.</b>	Estructura química de una molécula de amilosa [11] .....	19
<b>Figura I.4.2.</b>	Cadena de amilosa formando hélice .....	19
<b>Figura I.4.3.</b>	Estructura ramificada de la amilopectina.....	20
<b>Figura I.4.4.</b>	Estructura química de una molécula de amilopectina [11] .....	20
<b>Figura I.4.5.</b>	Ejemplos de productos fabricados con TPS (marca comercial Novamont®) [25].....	27
<b>Figura I.4.6.</b>	Capacidad de producción global de bioplásticos. Recuperado de European Bioplastic .....	28
<b>Figura I.4.7.</b>	Producción global de bioplásticos por tipo de material (2020). Recuperado de European Bioplastic [23].....	29
<b>Figura I.4.8.</b>	Sectores de aplicación de los bioplásticos. Recuperado de European Bioplastic [23].....	30
<b>Figura I.5.1.</b>	Clasificación de las fibras naturales.....	32
<b>Figura I.5.2.</b>	Representación esquemática de la pared celular de una fibra vegetal [28] .....	34
<b>Figura I.5.3.</b>	Macromolécula de celulosa.....	35
<b>Figura I.5.4.</b>	Estructura de la hemicelulosa .....	36
<b>Figura I.5.5.</b>	Estructura de la lignina [32]. Precusores: (a) alcohol p-cumarílico, (b) alcohol coniferílico y (c) alcohol sinapílico.....	37
<b>Figura I.5.6.</b>	Cultivo de la almendra: (a) Almendro, (b) Almendra verde, (c) Almendra madura y recolectada .....	42
<b>Figura I.5.7.</b>	Principales productores de almendra. ....	42
<b>Figura I.6.1.</b>	Clasificación de los biocomposites con fibras naturales.....	49
<b>Figura I.7.1.</b>	Estructura de una molécula de triglicérido .....	53

<b>Figura II.2.1.</b>	Representación esquemática de la planificación del trabajo experimental realizado en el marco de la tesis.....	85
<b>Figura IV.1.1.</b>	(a) Variedades de cáscara de almendra estudiadas: Desmayo Rojo, Largueta, Marcona y Mollar (izquierda a derecha), (b) Mezcla comercial de cáscara de almendra.....	103
<b>Figura IV.1.2.</b>	Espectros infrarrojos (FT-IR) de las variedades de cáscara de almendra: Desmayo Rojo (naranja), Largueta (azul), Marcona (negra), Mollar (verde), mezcla (rojo).....	108
<b>Figura IV.1.3.</b>	(a) Curvas termogravimétricas de las variedades de cáscara de almendra, (b) Primera derivada (DTG) de las curvas termogravimétricas. ....	110
<b>Figura IV.1.4.</b>	Comparación entre perfiles <i>DTG</i> experimentales (gris) y simulados (línea negra), incluyendo las deconvoluciones obtenidas mediante un modelo de reacciones paralelas independiente. (a) Desmayo Rojo, (b) Largueta, (c) Marcona, (d) Mollar, (e) Mezcla. ....	113
<b>Figura IV.1.5.</b>	Espectros de difracción de rayos X (XRD) de las diferentes variedades analizadas. ....	114
<b>Figura IV.1.6.</b>	Fotografías SEM ( $\times 250$ aumentos) de la cáscara de almendra, variedad Marcona y tamaño de partícula 0.250-0.500 mm. ....	115
<b>Figura IV.1.7.</b>	Fotografías SEM ( $\times 200$ aumentos) de las diferentes variedades de cáscara de almendra: (a) Desmayo Rojo, (b) Largueta, (c) Marcona y (d) mezcla comercial. ....	116
<b>Figura IV.1.8.</b>	(a) Granza obtenida mediante extrusión de TPS con 30 % en peso de cáscara de almendra; (b) Probetas normalizadas tipo IBA obtenidas mediante inyección a partir de la granza extruida.....	117
<b>Figura IV.1.9.</b>	(a) Curvas TGA, (b) Curvas DTG del TPS y de los biocomposites de TPS/ASP de diferentes variedades.....	120
<b>Figura IV.1.10.</b>	Fotografías SEM ( $\times 100$ aumentos) de los biocomposites desarrollados con las diferentes variedades: (a) TPS/Desmayo Rojo; (b) TPS DI01A/Largueta; (c) TPS/Marcona; (d) TPS/Mollar; y (e) TPS/Mezcla.....	123

<b>Figura IV.2.1.</b>	Fotografías SEM (x50 aumentos) de los diferentes tamaños de partícula de cáscara de almendra: (a) <0.05 mm, (b) 0.05-0.08 mm, (c) 0.08-0.125 mm and (d) 0.125-0.250 mm .....	138
<b>Figura IV.2.2.</b>	Probetas de tracción tipo IBA obtenidas mediante inyección con un 30 % en peso de cáscara de almendra variando el tamaño de partícula. De izquierda a derecha: TPS, biocomposite con tamaños de partícula <0.05 mm, 0.05-0.08 mm, 0.08-0.125 mm and y 0.125-0.250 mm. ....	139
<b>Figura IV.2.3.</b>	Espectros de difracción de rayos X (XRD) de los biocomposites de TPS/ASP con diferente tamaño de partícula.....	142
<b>Figura IV.2.4.</b>	(a) Curvas TGA, (b) Curvas DTG del TPS y de los biocomposites de TPS/ASP con diferentes tamaños de partícula.....	144
<b>Figura IV.2.5.</b>	Fotografías SEM (x150 aumentos) de la superficie fracturada obtenida tras el ensayo de impacto de los biocomposites con diferentes tamaños de partícula de cascara de almendra: (a) $0.125 < p < 0.250$ mm, (b) $0.08 < p < 0.125$ mm, (c) $0.05 < p < 0.08$ mm, (d) $p < 0.05$ mm.....	148
<b>Figura IV.2.6.</b>	Probetas de tracción tipo IBA obtenidas mediante inyección variando el contenido de cáscara de almendra. De izquierda a derecha: TPS, Biocomposite 5 % ASP, Biocomposite 10 % ASP, Biocomposite 20 % ASP y Biocomposite 30% ASP. ....	150
<b>Figura IV.2.7.</b>	Espectros de difracción de rayos X (XRD) de los biocomposites de TPS/ASP con diferente contenido de cascara de almendra. ....	153
<b>Figura IV.2.8.</b>	(a) Curvas TGA, (b) Curvas DTG del TPS y de los biocomposites de TPS/ASP con diferente porcentaje de ASP, (b) Curvas derivadas (DTG) del análisis termogravimétrico. ....	155
<b>Figura IV.3.1.</b>	Probetas de halterio normalizadas obtenidas mediante de inyección de biocomposites TPS/ASP con diferentes EVOs. De arriba abajo: ELO, ESBO y ECO (a) 10 phr, (b) 20 phr.....	176
<b>Figura IV.3.2.</b>	Diferencia de color de las probetas aditivadas con EVOs y aditivo de origen petroquímico .....	178
<b>Figura IV.3.3.</b>	Fotografías SEM (x150 aumentos) de los biocomposites desarrollados con EVOs y aditivo de origen petroquímico: (a) Mater-Bi DI01A; (b) Biocomposite sin aditivar; (c) Biocomposite 5 phr ELO; (d)	

	Biocomposite 20 phr ELO; (e) Biocomposite 5 phr ESBO; (f) Biocomposite 20 phr ESBO; (g) Biocomposite 5 phr ECO; (h) Biocomposite 20 phr ECO; (i) Biocomposite 1.5 phr Vinnex; (j) Biocomposite 3 phr Vinnex. ....	188
<b>Figura IV.3.4.</b>	Porcentaje de pérdida de peso en función del tiempo transcurrido durante el ensayo de desintegración de los biocomposites de TPS/Cáscara de almendra con EVOs y aditivo de origen petroquímico.....	189
<b>Figura IV.4.1.</b>	Aspecto visual de las probetas inyectadas tras varios ciclos de procesado. (a) TPS (b) Biocompuesto TPS/ASP. ....	205
<b>Figura IV.4.2.</b>	(a) Curvas TGA; (b) Curvas DTG de las probetas inyectadas de TPS tras cada ciclo de reprocesado.....	209
<b>Figura IV.4.3.</b>	(a) Curvas TGA; (b) Curvas DTG de las probetas inyectadas de TPS/ASP tras cada ciclo de reprocesado. ....	210
<b>Figura IV.4.4.</b>	Curvas DSC del TPS después de diferentes ciclos de reprocesado: (a) ciclo de enfriamiento, (b) segundo ciclo de calentamiento.....	213
<b>Figura IV.4.5.</b>	Curvas DSC del TPS/ASP después de diferentes ciclos de reprocesado: (a) ciclo de enfriamiento, (b) segundo ciclo de enfriamiento. ....	214
<b>Figura IV.4.6.</b>	Resistencia al impacto Charpy de las probetas inyectadas de TPS y TPS/ASP tras diferentes ciclos de procesado por inyección.....	217
<b>Figura IV.4.7.</b>	Fotografías SEM (×300 aumentos) de la superficie fracturada tras ensayo de impacto Charpy (a) TPS-1; (b) TPS-2; (c) TPS/ASP-1; (d) TPS/ASP-4.....	218
<b>Figura IV.4.8.</b>	Variación del MFI después de diferentes ciclos de reprocesado .....	219

## LISTADO DE TABLAS

<b>Tabla I.2.1.</b>	Juguetes sostenibles moldeados por inyección. ....	8
<b>Tabla I.2.2.</b>	Relación de todas las partes que constituyen la normativa EN 71.....	11
<b>Tabla I.4.1.</b>	Composición, diámetro y cristalinidad de diferentes almidones. ....	18
<b>Tabla I.4.2.</b>	Propiedades térmicas de diferentes almidones naturales .....	22
<b>Tabla I.4.3.</b>	Propiedades de algunos plastificantes incorporados al almidón .....	24
<b>Tabla I.4.4.</b>	Relación de productos comerciales basados en TPS.....	26
<b>Tabla I.5.1.</b>	Composición de algunas fibras .....	33
<b>Tabla I.5.2.</b>	Producción de almendra por Comunidades Autónomas en España.....	43
<b>Tabla I.5.3.</b>	Propiedades generales de la cáscara de almendra .....	44
<b>Tabla I.5.4.</b>	Principales variedades españolas de almendra [61,62] .....	45
<b>Tabla I.6.1.</b>	Comparación entre fibras de vidrio y naturales [64,65].....	48
<b>Tabla I.7.1.</b>	Distribución de ácidos grasos en distintos aceites vegetales [74].....	54
<b>Tabla III.1.1.</b>	Especificaciones técnicas del Mater-Bi DI01A. ....	87
<b>Tabla III.1.2.</b>	Propiedades del Mater-Bi® EI51N0 suministradas por Novamont.....	88
<b>Tabla III.1.3.</b>	Propiedades físico-químicas de la cáscara de almendra suministrada por Hermen Europa S.L .....	89
<b>Tabla III.2.1.</b>	Condiciones de secado.....	89
<b>Tabla IV.1.1.</b>	Composición química de algunas fibras naturales. ....	101
<b>Tabla IV.1.2.</b>	Condiciones de procesado de los biocomposites .....	106
<b>Tabla IV.1.3.</b>	Formulación de los biocomposites desarrollados .....	106
<b>Tabla IV.1.4.</b>	Condiciones de inyección para la obtención de probetas normalizadas .....	107
<b>Tabla IV.1.5.</b>	Bandas de absorción en el espectro infrarrojo de la cáscara de almendra [13].....	109
<b>Tabla IV.1.6.</b>	Contenido de humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas. ....	111
<b>Tabla IV.1.7.</b>	Parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de reacciones paralelas independientes mostrado en la Figura 3, así como la	

	temperatura a la máxima velocidad de descomposición ( $T_m$ ), la pérdida de peso registrada y la composición de cada biopolímero para cada variedad analizada.....	112
<b>Tabla IV.1.8.</b>	Índice de cristalinidad de las diferentes variedades de cáscara de almendra determinado mediante XRD.....	114
<b>Tabla IV.1.9.</b>	Propiedades DSC de los biocomposites de TPS/ASP de diferentes variedades. ....	118
<b>Tabla IV.1.10.</b>	Propiedades termogravimétricas (TGA) de los biocomposites de TPS/ASP de diferentes variedades.....	119
<b>Tabla IV.1.11.</b>	Propiedades mecánicas de los biocomposites de TPS/ASP de diferentes variedades: Módulo de elasticidad ( $E$ ), resistencia a la tracción ( $\sigma_M$ ), deformación en rotura ( $\epsilon_R$ ), resistencia al impacto Charpy, dureza Shore. ....	124
<b>Tabla IV.1.12.</b>	Migración de elementos.....	125
<b>Tabla IV.2.1.</b>	Condiciones de procesado de los biocomposites .....	135
<b>Tabla IV.2.2.</b>	Biocomposites desarrollados .....	136
<b>Tabla IV.2.3.</b>	Condiciones de inyección para la obtención de probetas normalizadas .....	136
<b>Tabla IV.2.4.</b>	Medidas colorimétricas (CIELab) biocomposites de TPS/ASP con diferente tamaño de partícula.....	140
<b>Tabla IV.2.5.</b>	Propiedades calorimétricas (DSC) de los biocomposites de TPS/ASP con diferentes tamaños de partícula. ....	141
<b>Tabla IV.2.6.</b>	Principales picos obtenidos del análisis XRD.....	142
<b>Tabla IV.2.7.</b>	Propiedades termogravimétricas (TGA) de los biocomposites de TPS/ASP con diferentes tamaños de partícula.....	145
<b>Tabla IV.2.8.</b>	Propiedades mecánicas de los biocomposites de TPS/ASP con diferente tamaño de partícula: Módulo de elasticidad ( $E$ ), resistencia a la tracción ( $\sigma_M$ ), deformación en rotura ( $\epsilon_R$ ), resistencia al impacto Charpy, dureza Shore D. ....	149
<b>Tabla IV.2.9.</b>	Medidas colorimétricas (CIELab) de los biocomposites de TPS/ASP con diferente porcentaje de cáscara de almendra .....	151



<b>Tabla IV.2.10.</b>	Propiedades calorimétricas (DSC) de los biocomposites de TPS/ASP con diferente porcentaje.....	152
<b>Tabla IV.2.11.</b>	Principales picos obtenidos del análisis XRD.....	153
<b>Tabla IV.2.12.</b>	Propiedades termogravimétricas (TGA) de los biocomposites de TPS/ASP de diferentes variedades.....	156
<b>Tabla IV.2.13.</b>	Propiedades mecánicas de los biocomposites de TPS/ASP con diferente porcentaje de cáscara de almendra: Módulo de elasticidad (E), resistencia a la tracción ( $\sigma_M$ ), deformación en rotura ( $\epsilon_R$ ), resistencia al impacto Charpy, dureza Shore D. ....	158
<b>Tabla IV.3.1.</b>	Propiedades de los aceites epoxidados suministrados por Traquisa S.L.....	170
<b>Tabla IV.3.2.</b>	Propiedades de aditivo de origen petroquímico, Vinnex®2504 .....	170
<b>Tabla IV.3.3.</b>	Condiciones de procesado de los biocomposites TPS/ASP/EVO.....	171
<b>Tabla IV.3.4.</b>	Composición de las formulaciones desarrolladas con EVOs.....	172
<b>Tabla IV.3.5.</b>	Condiciones de inyección para la obtención de probetas normalizadas con EVOs y aditivo de origen petroquímico.....	173
<b>Tabla IV.3.6.</b>	Medidas colorimétricas (CIELab) de los biocomposites de TPS/ASP compatibilizados con EVOs y aditivo de origen petroquímico. ....	177
<b>Tabla IV.3.7.</b>	Propiedades DSC de los biocomposites de TPS/ASP compatibilizados con EVOs y aditivo de origen petroquímico.....	180
<b>Tabla IV.3.8.</b>	Propiedades termogravimétricas (TGA) de los biocomposites de TPS/ASP compatibilizados con EVOs y aditivo de origen petroquímico. ....	182
<b>Tabla IV.3.9.</b>	Propiedades mecánicas de los biocomposites de TPS/ASP incorporando diferentes EVOs y aditivos convencionales: Módulo de Young (E), resistencia a la tracción ( $\sigma_M$ ), deformación en rotura ( $\epsilon_R$ ), resistencia al impacto Charpy, dureza Shore D. ....	185
<b>Tabla IV.3.10.</b>	Aspecto visual del proceso de desintegración durante 12 semanas de los biocomposites de TPS/ASP con diferentes estrategias de compatibilización.....	191
<b>Tabla IV.4.1.</b>	Condiciones de procesado de los biocomposites TPS/ASP/ELO para el estudio de reciclabilidad. ....	203

<b>Tabla IV.4.2.</b>	Nomenclatura de los materiales reprocesados. ....	203
<b>Tabla IV.4.3.</b>	Condiciones de inyección para la obtención de probetas normalizadas para el estudio de reciclabilidad.....	204
<b>Tabla IV.4.4.</b>	Medidas colorimétricas (CIELab) de las probetas inyectadas tras cada ciclo de reprocesado del TPS y del TPS/ASP.....	206
<b>Tabla IV.4.5.</b>	Propiedades termogravimétricas (TGA) de las probetas inyectadas tras cada ciclo de reprocesado del TPS y del TPS/ASP.....	207
<b>Tabla IV.4.6.</b>	Propiedades calorimétricas (DSC) de las probetas inyectadas tras cada ciclo de reprocesado del TPS y del TPS/ASP.....	212
<b>Tabla IV.4.7.</b>	Propiedades mecánicas del TPS y del TPS/ASP después de diferentes ciclos de reprocesado: Módulo de Young (E), resistencia a la tracción ( $\sigma_M$ ), deformación en tensión máxima ( $\epsilon_M$ ), resistencia a la rotura ( $\sigma_R$ ) deformación en rotura ( $\epsilon_R$ ). ....	216

# **I. INTRODUCCIÓN**

## I.1. ANTECEDENTES

Durante los últimos años, se ha incrementado la sensibilidad en torno a las cuestiones ambientales derivadas del uso de los materiales basados en el petróleo y el impacto de éstos en el medio ambiente.

El desarrollo de materiales biodegradables representa una alternativa sostenible y eficaz para contribuir, significativamente, a reducir la dependencia de los combustibles fósiles. Actualmente, la mayoría de los esfuerzos dentro de este campo, se centran en el diseño de polímeros biodegradables procedentes de recursos renovables, así como la incorporación de diferentes fibras naturales para el desarrollo de compuestos, con nuevas propiedades mecánicas. Además, las propiedades estéticas que aportan, generalmente, las fibras vegetales son muy particulares y prácticamente no se pueden reproducir con la incorporación de colorantes. La diferenciación por parte del consumidor es inmediata.

Estos materiales suponen una alternativa real al uso de recursos fósiles y permite cerrar el ciclo de vida del material, al tiempo que permite trabajar en base al concepto de economía circular y del aprovechamiento de los residuos generados en diversas actividades empresariales.

La concienciación social y ambiental adquirida por parte de los consumidores ha hecho que industrias tradicionales, como la del juguete, donde el uso del plástico está ampliamente extendido, se adapten voluntariamente a la demanda del mercado y desarrollen nuevos productos empleando materiales más ecológicos y sostenibles, sin necesidad de ser un requisito legislativo.

La protección del medioambiente es un desafío que no sólo puede ser afrontado por medios políticos y económicos. Es sumamente importante que la sociedad tome conciencia de ello y es precisamente por eso que el sector de los productos para la infancia debe tener el compromiso de contribuir incorporando valores ambientales en la producción y el consumo de juguetes [1].

## **I.2. SOSTENIBILIDAD EN EL SECTOR JUGUETERO**

El término “sostenibilidad” significa proteger el medioambiente y sus recursos naturales a fin de mantener un equilibrio ecológico.

El sector del juguete no es ajeno a la importancia del respeto por el medio ambiente o la lucha contra el cambio climático y desde hace tiempo se está trabajando hacia la sostenibilidad.

A la hora de fabricar cualquier producto, la sostenibilidad puede abordarse de diferentes maneras, mediante la introducción de materiales ecológicos, empleando procesos de fabricación más eficientes, realizando campañas o diseñando propuestas de juego que estén en armonía con la mejora de la vida de las personas y el respeto del planeta.

En los últimos años, son diferentes las medidas y prácticas que están llevando a cabo las empresas que se dirigen al mercado infantil para lograr un impacto significativo y respetuoso con el medioambiente. Algunas de ellas son:

- Uso de materiales tradicionales: cartón, madera y corcho.
- Uso de materiales reciclados.
- Uso de biomateriales.
- Incorporación de fibras naturales, como el bambú, harina de madera, etc. dentro de la matriz plástica.
- Empleo de productos no tóxicos: pegamentos orgánicos, pinturas con tintes vegetales no tóxicos a base de agua.
- Uso de algodón orgánico y poliéster reciclado para la fabricación de textiles.
- Minimizar el envase y embalaje del producto.
- Incorporar paneles fotovoltaicos en las fábricas
- Contratar a distribuidores locales
- Incrementar la durabilidad y resistencia del producto.

El tener en cuenta alguna de estas medidas permite otorgarle a la marca una mayor valoración por parte del consumidor.

### **I.2.1. PERCEPCIÓN DEL CONSUMIDOR**

Poco a poco, la sociedad está adquiriendo una mayor conciencia de las cuestiones relacionadas con el medio ambiente y ello influye en las decisiones de compra de los consumidores. En el caso de los productos infantiles y juguetes, no son los propios consumidores del producto (niños usuarios) quienes directamente lo compran, sino sus progenitores (padres compradores).

El Instituto Tecnológico de Producto Infantil y Ocio (AIJU) en 2019 [1] realizó un estudio internacional para conocer estilos de crianza de la actual generación de padres, con el objetivo de entender los cambios sociales que les afectan, los productos que demandan y las estrategias de comunicación más significativa para ellos. Los milenials son la generación de personas que nacieron aproximadamente entre el 1980 y el 2000. Alcanzaron la edad adulta a principios del siglo XXI y como padres, tienen valores y preferencias diferenciadas a la de su generación precedente, denominada Generación X.

Las familias pertenecientes a la generación milenials son conscientes de los desafíos sociales: la sociedad ha sufrido la llamada cuarta ola de feminismo, los padres exigen políticas eficaces de conciliación de la vida laboral y familiar, y también promueven la igualdad y denuncian los estereotipos de género. Más allá de estas cuestiones, la sociedad se ha vuelto más activista. Por otra parte, los nuevos padres son conscientes de los desafíos ambientales como el cambio climático y la contaminación plástica. También existe una creciente preocupación por la contaminación del aire. Los padres quieren mantener a sus hijos seguros utilizando productos que ayuden a crear un ambiente más saludable para sus bebés. También es relevante el hecho de que muchos nuevos padres quieren proteger a sus hijos del consumismo. Tienen un nuevo concepto de consumo que se define por prácticas acogedoras que reducen el exceso de consumo de recursos y el aumento del uso de artículos de segunda mano y actividades de alquiler.

El estudio reveló que existen diferentes estilos de crianza y aunque cada uno entiende la sostenibilidad de manera diferente, la sensibilidad hacia este concepto es común a todos ellos. Mientras que algunos padres sólo buscan productos esenciales que sean respetuosos con las personas y el planeta, otros perfiles entienden que un producto es sostenible cuando es adaptable a diferentes edades y el producto tiene una larga vida. Hay otros tipos de padres que buscan productos con un concepto ecológico que esté vinculado a la calidad, la exclusividad y el lujo, mientras que otras tipologías de familias comprarán productos ecológicos si ofrecen la opción más saludable del mercado.

En un reciente estudio llevado a cabo por la Asociación Española de Fabricantes de Juguetes (AEFJ) en colaboración con AIJU en 2019, mostró que a un 21 % de las familias con hijos entre 0-12 años de edad, sí le preocupa la sostenibilidad a la hora de comprar un juguete. Este porcentaje aumenta a un 31 %, en las familias con progenitores de edades comprendidas entre 30-31 años. Comparando la sostenibilidad como factor de compra, se observó que en la campaña de Navidad 2019/2020, el interés en comprar un juguete sostenible se duplicó (11 %) con respecto al mostrado en la campaña anterior 2018/2019 (5 %). Una de cada tres familias piensa que los plásticos de origen biológico (biobasados) son muy buena alternativa para sustituir a los plásticos procedente de fuentes fósiles y el 90 % afirma que estaría dispuesto a pagar más por el producto (entre un 5-15 %, en función del precio base) [2]. El estudio evidenció que, aunque la sostenibilidad no es un factor determinante a la hora de seleccionar un juguete, existe un perfil de consumidor denominado “ecofriendly” que va en aumento, pasando de un 9 % en la campaña de Navidad del 2018-2019 a un 16% en la campaña 2019-2020.

Por ello, la comprensión de los cambios sociales, junto con el conocimiento de las políticas gubernamentales y las campañas que están iniciando las grandes empresas en varios sectores (cosmética, moda, alimentación, puericultura), ponen de relieve la necesidad de una reflexión profunda en el sector del juguete para a su vez anticiparse a las demandas futuras.

## **I.2.2. JUGUETES SOSTENIBLES EN EL MERCADO**

Centrando la atención en los materiales empleados en la fabricación de juguetes, actualmente las empresas ofrecen una gama de materiales que son percibidos por los consumidores como respetuosos para el medio ambiente.

Si un solo material puede ser nombrado como icónico, es sin duda la madera. Sin embargo, no cualquier madera es aceptada. Hoy en día, la sociedad está muy informada, por lo que los padres buscarán juguetes hechos con madera de bosques con una certificación del FSC (Consejo de Administración Forestal), el conocido sello que garantiza la correcta gestión de los recursos forestales. Otras opciones son el cartón y el corcho. Los juguetes fabricados con cartón o corcho son fácilmente percibidos como ecológicos, ya que la sociedad, en general, entiende que el cartón es un material que se puede reciclar, y que el corcho procede de una fuente natural, el árbol del alcornoque.

En cuanto a tejidos orgánicos, el algodón orgánico es el más conocido. En la actualidad, su uso se ha extendido más allá de la ropa y los textiles para niños y ahora se utiliza para la fabricación de muñecas de trapo o sus complementos.

Los juguetes hechos con caucho natural también tienen una buena acogida entre los padres. La principal razón viene motivada en parte por la estrategia de comunicación unificada, llevada a cabo por las empresas que la utilizan, por su origen natural y sus beneficios ambientales.











Entre todas estas posibilidades, también hay oportunidades interesantes para la industria de los juguetes plásticos. La industria juguetera comienza a ofrecer artículos fabricados a partir de biomateriales, mezcla de materiales con fibras naturales (biocompuestos) y materiales reciclados procedentes de polímeros convencionales. En la Tabla I.2.1 se incluye una relación de los juguetes moldeados por inyección expuestos en la edición 71<sup>o</sup> de la feria de referencia del sector juguetero, Spielwarenmesse (Nuremberg, Alemania, 2020).



Más allá de la materia prima mayoritaria empleada para la fabricación del juguete, los consumidores valoran positivamente el uso de adhesivos orgánicos para su ensamblaje, pinturas con tintes vegetales no tóxicos a base de agua, así como ausencia de ciertas sustancias prohibidas o limitadas por legislación.









I. Introducción

**Tabla I.2.1.** Juguetes sostenibles moldeados por inyección.

Marca	Producto	Material	Marca	Producto	Material
Bioserie's		Mezcla de PLA y otros componentes biobasados.	Anbac toys		Mezcla de PLA y fibras naturales.
Tic-Toys		Mezcla de materiales biodegradables con fibras naturales.	Luckys toy		Mezcla de materiales biodegradables con fibras naturales.
Bioblo		Mezcla de harina de madera y material reciclado.	Luco Toys		Biocomposites que incorporan harina de madera.
Luke's toy factory		Mezcla de plástico reciclado o de biopolietileno (BioPE), con fibras naturales.	BioFactor GmbH		Mezcla de celulosa, almidón termoplástico procedente del maíz y de la patata, madera y aceites vegetales. Incorpora colorantes naturales.
Miniland		Polipropileno con fibras naturales	Ludus Toys		PLA espumado

## I. Introducción

---

Marca	Producto	Material	Marca	Producto	Material
Lego		BioPE	Dantoy		Material reciclado o BioPE
Vikintoys		BioPE	Clip it		Material reciclado
Biobuddi		BioPE	GreenToys		Material reciclado
Mattel		BioPE	VTech		BioPE y Material reciclado

---

### **I.2.3. ENTORNO LEGISLATIVO EN JUGUETES**

En los países de la Unión Europea existe una creciente preocupación por la seguridad general de los productos, particularmente acentuada por la de aquéllos que van destinados a la población infantil, dada su especial sensibilidad y comportamiento imprevisible ante los riesgos que un producto puede presentar. Los avances tecnológicos en el mercado de los juguetes plantean nuevos problemas en cuanto a su seguridad e incrementa la preocupación entre los consumidores.

En ese sentido, en el ámbito de la Unión Europea los juguetes deben cumplir con los requisitos más exigentes que garanticen las condiciones de seguridad durante su manipulación por los niños. Distintas directivas afectan a sus requisitos de seguridad, existiendo una directiva vigente de carácter vertical (Directiva 2009/48/CE sobre la seguridad de los juguetes) y otras muchas de carácter horizontal (sobre sustancias peligrosas -REACH-, residuos de equipos eléctricos y electrónicos -ROHS-, compatibilidad electromagnética -EMC-, y un largo etcétera), cuyo cumplimiento ha supuesto tradicionalmente una importante inversión para el sector en recursos de diseño, fabricación y control de todos los procesos involucrados.

La normativa EN 71 elaborada por el Comité Europeo de Normalización (CEN) y publicada en 12 partes (Tabla I.2.2), detalla los requisitos y métodos de ensayo que los juguetes, según su tipología, deben cumplir para garantizar su seguridad y poder comercializarse en la Unión Europea.

**Tabla I.2.2.** Relación de todas las partes que constituyen la normativa EN 71.

Parte	Descripción
EN 71-1	Seguridad de los juguetes. Parte 1: Propiedades Mecánicas y Físicas
EN 71-2	Seguridad de los juguetes. Parte 2: Inflamabilidad
EN 71.3	Seguridad de los juguetes. Parte 3: Migración de ciertos elementos
EN 71-4	Seguridad de los juguetes. Parte 4: Juegos de experimentos químicos y actividades relacionadas.
EN 71-5	Seguridad de los juguetes. Parte 5: Juguetes químicos distintos de los juegos de experimentos.
EN 71-6	Seguridad de juguetes. Parte 6: Símbolo gráfico para el etiquetado de advertencia sobre la edad.
EN 71-7	Seguridad de los juguetes. Parte 7: Pinturas de dedos. Requisitos y métodos de ensayo
EN 71-8	Seguridad de los juguetes. Parte 8: Juegos de actividad para uso doméstico
EN 71-9	Seguridad de los juguetes. Parte 9: Compuestos químicos orgánicos. Requisitos.
EN 71-10	Seguridad de los juguetes. Parte 10: Componentes químicos orgánicos. Preparación y extracción de muestras.
EN 71-11	Seguridad de los juguetes. Parte 11: Compuestos químicos orgánicos. Métodos de análisis.
EN 71-12	Seguridad de los juguetes. Parte 12: N-Nitrosaminas y sustancias N-nitrosables

En base a lo indicado anteriormente, el lanzamiento de cualquier juguete bajo la denominación “*bio*”, “*eco*”, “*sostenible*”, “*zero waste*”, etc. debe cumplir los requisitos de seguridad correspondientes, según la normativa EN 71. Adicionalmente, el juguete puede obtener la correspondiente marca de biodegradable/compostable, biobasado o reciclado, con carácter voluntario, según el material empleado.

El uso de materiales de origen biológico, pero no biodegradables, por ejemplo, el BioPE, biopolipropileno (BioPP) o la incorporación de fibras naturales en matrices poliméricas no biodegradables (polietileno, polipropileno) hace posible determinar el contenido de base biológica, según norma de la UE ‘CEN / TS 16137: 2011 “Medición

del contenido de C<sup>14</sup>”. Basándose en el porcentaje determinado de materias primas renovables (% biobasado), y según el organismo certificador, el producto puede ser certificado en función del contenido de C<sup>14</sup>.

El empleo de material reciclado en la fabricación de juguetes está permitido, siendo una práctica bastante implantada en el sector. Sin embargo, dependiendo de la procedencia del reciclado, éste puede contener sustancias químicas no permitidas o limitadas por la norma de juguetes, por ejemplo, ftalatos, compuestos HAP (hidrocarburos aromáticos policíclicos), cadmio y plomo, contaminación de otros materiales que mermen las propiedades mecánicas del material, etc., lo que podría afectar a la idoneidad del material para la aplicación prevista. No obstante, siempre que el artículo fabricado con material reciclado satisfaga los requisitos de seguridad contemplados en la norma EN 71, se podrá emplear material reciclado.

Según la norma EN 15343:2007, “Trazabilidad y evaluación de conformidad del reciclado de plásticos y contenido en reciclado”, en la actualidad no existe ninguna tecnología fiable para una determinación analítica del contenido de reciclado en un material o producto, por lo que la información recopilada por la trazabilidad del reciclado y de los materiales vírgenes será necesaria para calcular el contenido de reciclado. No se considera material reciclado el que se recupera del mismo proceso de fabricación que lo generó.

### **I.3. BIOPOLÍMEROS**

La creciente preocupación social por los problemas ambientales derivados del uso de los materiales procedentes del petróleo, así como normativas más restrictivas y la aparición de nuevos perfiles del consumidor, más respetuosos con el medio ambiente, está promoviendo el desarrollo de materiales poliméricos ecológicos. En este contexto, el uso de biopolímeros se ha extendido enormemente durante las últimas décadas ya que ofrecen importantes contribuciones a reducir la dependencia de los combustibles fósiles y a minimizar los desechos.

La industria de los biopolímeros está cada vez más presente, desde envases, productos de restauración, electrónica de consumo, automoción, agricultura / horticultura y juguetes hasta textiles.

Según la norma UNE-CEN/TR 15932:2010, “Recomendación para terminología y la caracterización de biopolímeros y bioplásticos”, el término biopolímero, puede emplearse en diferentes contextos, dependiendo del ámbito de trabajo en el que se use el término:

- Polímeros basados en materias primas renovables
- Polímeros biodegradables
- Polímeros para aplicaciones biomédicas

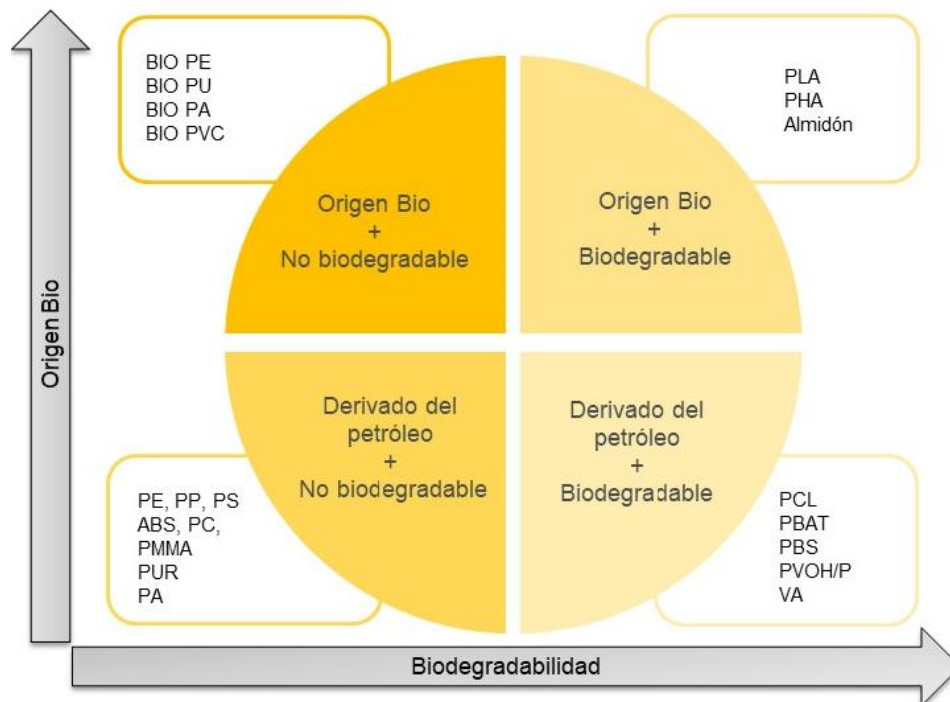
En el ámbito de esta tesis, se define biopolímero como un polímero procedente de la biomasa u otra fuente renovable (polímero biogénico) o que es respetuoso con el medio ambiente por su biodegradabilidad al final de su vida útil (polímeros biodegradables), entendiéndose por biodegradabilidad al proceso químico por el cual los microorganismos presentes en el medio descomponen una sustancia.

### **I.3.1. CLASIFICACIÓN DE LOS BIOPOLÍMEROS**

Atendiendo a la definición de biopolímero realizada en el apartado anterior, los biopolímeros se dividen en tres grupos:

- Polímeros no biodegradables de base biológica o parcialmente de base biológica, tales como polietileno (PE), polipropileno (PP) o polietilentereftalato (PET) de base biológica.
- Polímeros de base biológica y biodegradables, como el ácido poliláctico (PLA), los polihidroxicanoatos (PHA) o el polibutileno succinato (PBS).
- Polímeros que se basan en recursos fósiles y son biodegradables, como la policaprolactona (PCL) o el polibutileno de tereftalato adipato (PBAT).

En la Figura I.3.1 se incluye un sencillo esquema de la clasificación de los biopolímeros, teniendo en cuenta su origen y biodegradabilidad [3].



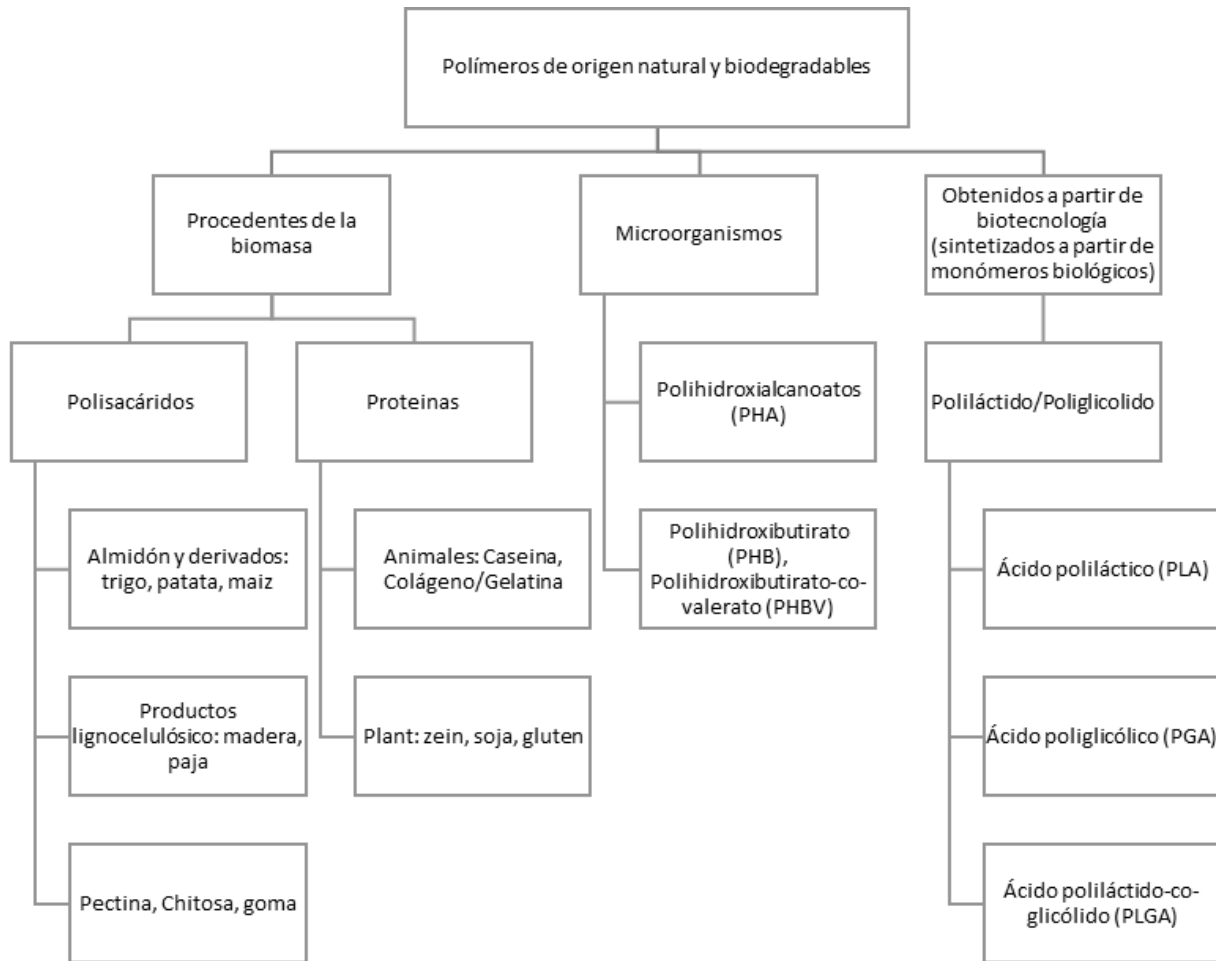
**Figura I.3.1.** Clasificación de los biopolímeros.

Los polímeros biodegradables de origen natural, según su procedencia, incluyen tres subgrupos [4]:

- Polímeros naturales: directamente extraídos o eliminados de la biomasa (por ejemplo, polisacáridos, proteínas, lípidos).
- Polímeros producidos por microorganismos o bacterias genéticamente modificadas (por ejemplo, polihidroxicanoatos (PHA) y sus derivados (PHB, PHV, etc.) celulosa bacteriana, xantano, curdian, pullan).
- Polímeros producidos por síntesis química clásica usando monómeros renovables de origen biológico o fuentes mixtas de biomasa y petróleo (por ejemplo, ácido poliláctico (PLA), poliéster alifático, copoliésteres alifático-aromáticos).

La clasificación de los polímeros de origen natural y biodegradables se muestra en la Figura I.3.2.





**Figura I.3.2.** Clasificación de los biopolímeros de origen natural y biodegradables (Adaptado de Molekwa et al., 2017).

De entre los biopolímeros de origen natural y biodegradable destacan los polisacáridos y dentro de este grupo, principalmente el almidón, junto a los polímeros producidos por microorganismos (PHA y sus derivados) o a partir de monómeros de origen biológico (PLA). Debido a la importancia que recibe el almidón en la presente tesis doctoral la información relacionada con este material aparecerá de forma más extensa en apartados posteriores.

- Ácido poliláctico (PLA)

El PLA es un poliéster alifático formado por el monómero del ácido láctico, el cual se sintetiza a partir de la fermentación de azúcares, los cuales se pueden obtener por varias vías, como pueden ser la caña de azúcar, la remolacha, el almidón, el arroz, la

batata, el trigo, la mandioca, etc. [5]. A partir de esta fermentación se obtiene el ácido láctico, el cual se polimeriza en una segunda etapa dentro del proceso de síntesis, por lo que se considera un biopolímero de origen natural. Sin embargo, el PLA también podría clasificarse dentro de los poliésteres sintéticos porque puede ser sintetizado a partir de fuentes petrolíferas.

El PLA es un polímero termoplástico rígido que puede ser semicristalino o amorfo en función de las propiedades de estereopureza de la cadena principal. El PLA es un polímero hidrofóbico debido a la presencia de grupos laterales de  $-CH_3$ . Las propiedades del PLA varían en gran medida en función de la proporción de un isómero u otro (D- y L-). Cuando el ácido poliláctico se obtiene a partir de ácido L-láctico, se obtiene el poliácido L-láctico, o PLLA. Cuando el polímero se obtiene a partir del ácido L-láctico y ácido D-láctico, se obtiene el poliácido D, L-láctico o PDLLA. En este caso, la mezcla de ácidos es una combinación en partes iguales de los enantiómeros D y L, obtenida por síntesis a partir del etileno del petróleo.

Las propiedades del PLLA y del PDLLA son diferentes. El PLLA es semicristalino, mientras que el PDLLA es amorfo. Las propiedades físicas, mecánicas y térmicas, así como los tiempos de degradación son diferentes. El PLLA es un polímero duro y transparente con una densidad de  $1.29 \text{ g/cm}^3$ , una elongación a la rotura del 85-105 % y una resistencia a la tracción de 45-70 MPa. Presenta una temperatura de fusión entre 170-180 °C y una temperatura de transición vítrea alrededor de 63 °C. El PDLLA no tiene punto de fusión y presenta una transición vítrea alrededor de 55 °C. Al tener una estructura amorfa su densidad es menor,  $1.25 \text{ g/cm}^3$ . También muestra una resistencia a la tracción mucho menor [5] que el PLLA.

- Polihidroxicanoatos (PHA)

Los polihidroxicanoatos son poliésteres sintetizados mediante la fermentación bacteriana bajo condiciones controladas. Las síntesis del PHA se realiza mediante un cultivo de microorganismos, de modo que aportándole los nutrientes adecuados y las condiciones de vida más favorables, el cultivo de estas bacterias se multiplica. Una vez obtenido un cultivo lo suficientemente grande se les cambia la alimentación para que las bacterias produzcan PHA en su interior para almacenar energía como forma de

reserva, debido a que no tienen los nutrientes necesarios. Dentro de la familia de los PHAs, se diferencian dos grandes grupos:

- PHAs de la longitud de cadena corta (hasta 5 átomos de C):
  - Poli(3-hidroxi butirato), P(3HB) (4 átomos de C)
  - Poli(3-hidroxi valerato), P(3HV) (5 átomos de C)
  
- PHAs de la longitud de cadena media (>5 átomos de C):
  - Poli(3-hidroxi hexanoato), P(3HH) (6 átomos de C)
  - Poli(3-hidroxi octanoato), P(3HO) (8 átomos de C)
  - Poli(3-hidroxi decanoato), P(3HD) (10 átomos de C)

Es posible obtener un amplio rango de poliésteres alifáticos en función de la cepa bacteriana empleada, de las condiciones en que se lleve a cabo la producción bacteriana y del tipo de fuente para el suministro alimenticio de éstas. De esta familia de polímeros de origen bacteriano destacan, principalmente debido a su menor coste de producción, el poli(3-hidroxi butirato) (PHB) y el copolímero poli(3-hidroxi butirato-co-3 hidroxi valerato) (PHBV). El PHB es un material relativamente rígido y quebradizo, con un punto de fusión que se encuentra ligeramente por debajo de su temperatura de descomposición térmica. La inclusión de monómeros C5 (co-valerato) le proporciona unas propiedades ligeramente mejores [6].

Los PHA son termoplásticos generalmente semicristalinos. El hecho que se puedan obtener polímeros con diferente grado de cristalinidad, permite proporcionar una amplia gama de propiedades mecánicas y de barrera a los gases, pudiendo compararse con las propiedades del polipropileno, poliestireno y polietileno.

## I.4. ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO

### I.4.1. ESTRUCTURA DEL ALMIDÓN

El almidón es un polisacárido se obtiene exclusivamente de los vegetales que lo sintetizan a partir de dióxido de carbono y agua. En este proceso se absorbe energía del sol y se almacena en forma de glucosa y enlaces moleculares formando largas cadenas de almidón, que pueden llegar a contener de 2000 o 3000 unidades de glucosa. Los principales cultivos de almidón incluyen el arroz, trigo, maíz, patata y tapioca [7].

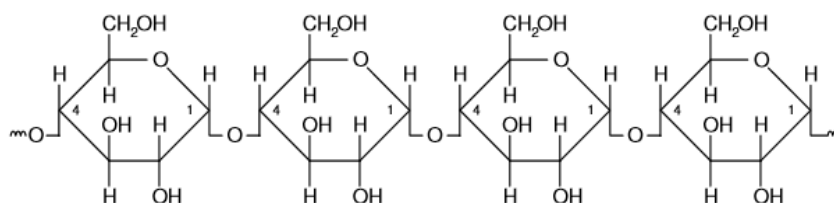
Los granos de almidón están formados por macromoléculas organizadas por capas. Estas macromoléculas están constituidas por moléculas de glucosa lineales, conocidas como amilosa y moléculas ramificadas, conocidas como amilopectina. En cada caso, la unidad repetitiva (glucosa) es idéntica, pero los dos polímeros son diferentes en estructura química, propiedades físicas, solubilidad en agua y susceptibilidad a hidrólisis enzimática. En la mayoría de los almidones, la amilosa se encuentra entre un 20-30 % y la amilopectina entre un 70-80 % [8]. Además de la amilosa y la amilopectina, el almidón contiene, alrededor de un 1 %, pequeñas cantidades de lípidos, proteínas y minerales (calcio, magnesio, fósforo, potasio y sodio (<0.4%)) [9] y agua [10]. Las propiedades del almidón dependen de la relación amilosa - amilopectina y de sus características estructurales. En la Tabla I.4.1 se incluye la composición del almidón procedente de diferentes fuentes [8].

**Tabla I.4.1.** Composición, diámetro y cristalinidad de diferentes almidones.

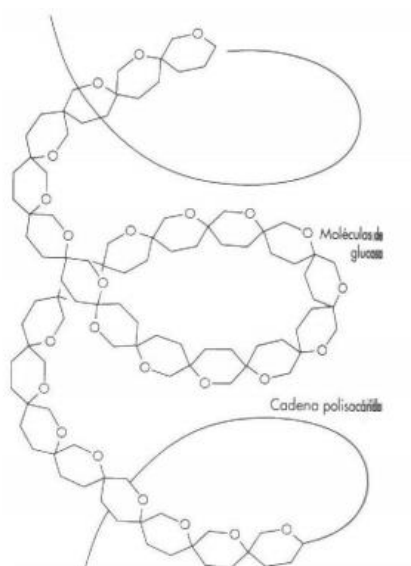
Almidón	Amilosa (%)	Amilopectina (%)	Lípidos (%)	Proteínas (%)	Humedad (%)	Diámetro (µm)	Cristalinidad (%)
Trigo	26-27	72-73	0.63	0.30	13	25	36
Maíz	26-28	71-73	0.63	0.30	12.13	15	39
Maíz ceroso	<1	99	0.23	0.10	N.E	15	39
Patata	20-25	74-79	0.03	0.05	18-19	40-100	25

N.E: No especificado

La amilosa forma una estructura prácticamente lineal con escasas ramificaciones. y principalmente presenta uniones de tipo  $\alpha$ -(1,4) entre las unidades de glucosa (Figura I.4.1) [11]. Las moléculas de amilosa, situadas en las capas interiores, presentan un peso molecular de 0.2-2 millones g/mol y puede estar compuesta entre 50 y 60.000 unidades monoméricas de glucosa (longitud de la cadena). La diferencia en la estereoquímica de los carbonos anoméricos favorece la adopción de una conformación helicoidal (Figura I.4.2), debido a que al formarse el enlace  $\alpha$ -(1,4) no pueden situarse en un mismo plano, cada vuelta de hélice consta de seis moléculas de glucosa. El interior de la hélice contiene sólo átomos de hidrógeno y es, por tanto, lipofílico, mientras que los grupos hidroxilo, situados en el exterior de la hélice, son los responsables de la disposición hidrofílica. La amilosa es soluble en agua caliente lo cual se debe a la formación de una suspensión coloidal.



**Figura I.4.1.** Estructura química de una molécula de amilosa [11]

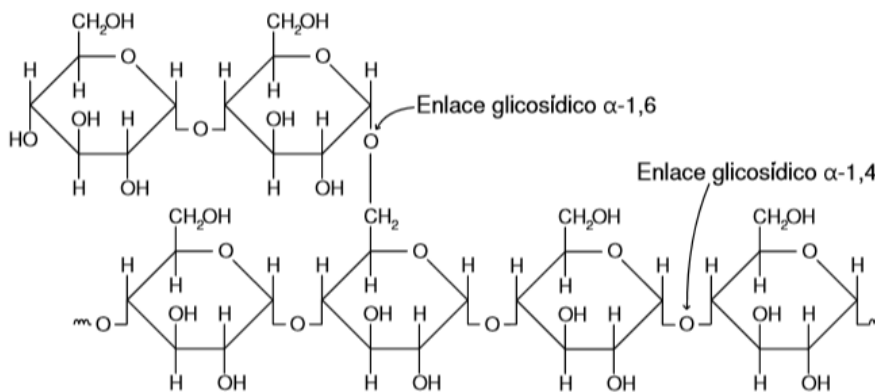


**Figura I.4.2.** Cadena de amilosa formando hélice

La amilopectina se sitúa en las capas exteriores. Presenta una estructura altamente ramificada (Figura I.4.3) y forma enlaces glicosídicos de tipo  $\alpha$ -(1,4) y  $\alpha$ -(1,6) (Figura I.4.4). Los enlaces de tipo  $\alpha$ -(1,4) unen las moléculas de glucosa en la cadena principal y los de tipo  $\alpha$ -(1,6) unen la cadena principal con otras moléculas de glucosa. Los puntos de enlace de las ramificaciones constituyen entre un 4 y 5 % del total de los enlaces [12]. Las moléculas de amilopectina son más grandes que las moléculas de amilosa, entre 10,000 y 20.000,000 unidades de glucosa. Presenta un peso molecular de 50 a 500 millones g/mol [12].



**Figura I.4.3.** Estructura ramificada de la amilopectina.



**Figura I.4.4.** Estructura química de una molécula de amilopectina [11].

El almidón natural se obtiene en varias etapas en función del proceso de producción. Los principales factores que influyen tanto en los parámetros físicos como

en las propiedades de procesamiento de los almidones son la relación entre la amilosa, amilopectina y contenido de agua.

### **I.4.1.1. Cristalinidad**

Una de las propiedades más importantes del almidón natural es su cristalinidad. La cristalinidad del almidón natural depende de su procedencia. En la mayoría de los almidones naturales la amilopectina es el componente dominante para la cristalización. La parte amorfa está formada por regiones ramificadas de amilopectina y amilosa.

La estructura del almidón se ha estudiado por distintos métodos experimentales, entre ellos por Difracción de Rayos X [9]. Esta técnica ha demostrado que el almidón presenta una estructura cristalina entre un 20-45% [9]. Según el patrón de Difracción de Rayos X que presenta el almidón natural, éste puede clasificarse en tipo A, B y C [9,10]. La cristalinidad tipo A es característica de almidones de cereales (arroz, trigo y maíz); la tipo B por tubérculos como la patata; la tipo C por almidones de semillas de legumbres como el guisante [13]. Además, existen otros tipos de cristalinidad que se producen por el procesamiento del material:  $V_A$ ,  $V_H$ , y  $E_h$ .

### **I.4.1.2. Gelatinización**

El proceso de gelatinización es un fenómeno que implica diversos cambios en los gránulos del almidón. Se define como la pérdida de cristalinidad del almidón en presencia de calor y agua. En suspensión acuosa y por la acción del calor, los granos de almidón tienden a hincharse y a perder sus propiedades cristalinas.

Durante el proceso de gelatinización, el agua penetra en las regiones amorfas, que son las menos organizadas y las más accesibles, iniciando el hinchamiento y produciendo una disminución en la birrefringencia. El rango de temperatura en el que tiene lugar el hinchamiento de todos los gránulos se conoce como rango de gelatinización y es característico de la variedad de almidón que se esté estudiando. En la Tabla I.4.2 se muestran las propiedades térmicas de almidones procedentes de diferentes fuentes [13]. En general, los almidones nativos procedente de cereales (maíz, trigo, arroz) presentan una temperatura de gelatinización ligeramente superior a la de los cereales (maíz, trigo y arroz).

**Tabla I.4.2.** Propiedades térmicas de diferentes almidones naturales.

<b>Almidón</b>	<b>Temperatura de gelatinización (°C)</b>	<b>Entalpía de gelatinización (J/g)</b>
Cebada	56.27	1.28
Arroz	54-42	8.7-7
Arroz con alto contenido en amilosa	50-54	0.01-1.17
Frijol negro	65.8	11.9
Frijol pinto	58.3	11.7
Maíz ceroso	64-72	5-10
Maíz con alto contenido en amilosa	65-77	5-9
Plátano	70-71	7-9
Patata	48-67	10.1-11.4
Maíz	65-77	8.52

Al producirse el hinchamiento de los gránulos, hay también una extracción de la amilosa. Esta amilosa liberada queda en dispersión coloidal donde los gránulos intactos están en suspensión. Si se sigue aumentando la temperatura, los gránulos hinchados se fragmentarán parcialmente y la amilosa y la amilopectina se dispersarán en el seno de la disolución, obteniéndose una pasta o gel.

Para la obtención del almidón termoplástico, el almidón se funde con la ayuda de una cantidad relativamente baja de agua durante el proceso de extrusión, moldeo por presión o moldeo por inyección, donde la cantidad de agua está por debajo del 20 % en la mayoría de los casos. Parte del agua, generalmente, se reemplaza por pequeñas cantidades de glicerina. Las diferencias en el contenido de agua y glicerina y las condiciones de procesado tales como: la velocidad de cizalladura y temperatura producen diferencias en la formación de la red de almidón y en la morfología del material producido.



### **I.4.1.3. Retrogradación**

Por otra parte, cuando el almidón se enfría tiende a retrogradarse o recrystalizar produciéndose la liberación de agua u otras moléculas de solvente [14]. La retrogradación se define como la insolubilización y la precipitación espontánea, principalmente de las moléculas de amilosa, debido a que sus cadenas lineales se orientan paralelamente y se ordenan entre sí por puentes de hidrógeno a través de sus múltiples grupos hidróxilos, formando una estructura estrechamente compacta. El grado y la velocidad de retrogradación del almidón está directamente relacionado con la proporción de amilosa/amilopectina, las fracciones de amilosa, las secciones lineales de amilopectina, el largo de sus cadenas, las estructuras de las moléculas de amilosa y amilopectina, la temperatura y la presencia y concentración de otros ingredientes como lípidos, surfactantes y sales que posea el polisacárido en su composición [15]. La mayor parte de la amilosa recrystaliza irreversible y rápidamente, mientras que las cadenas laterales de amilopectina recrystalizan reversiblemente y mucho más despacio [14].

### **I.4.2. ALMIDÓN MODIFICADO**

El almidón nativo no posee ninguna propiedad termoplástica sin la adición de plastificantes. Los productos fabricados a partir del almidón se rompen rápidamente cuando son secados en condiciones ambientales, debido a los enlaces de hidrógeno intramoleculares presentes en las cadenas de amilosa y amilopectina. En presencia de plastificantes, altas temperaturas y esfuerzos cortantes, el almidón se funde y fluye fácilmente, lo que permite que se procese como los plásticos convencionales. Los plastificantes, por tanto, se adicionan para convertir al almidón en un material termoplástico (TPS) procesable. Como plastificantes más utilizados en el almidón se encuentran la glicerina y el agua, aunque también se emplean el xilitol, sorbitol y maltitol. En la Tabla I.4.3 se muestran algunas propiedades químicas y físicas de estos plastificantes [16].

**Tabla I.4.3.** Propiedades de algunos plastificantes incorporados al almidón.

	<b>Glicerina</b>	<b>Xylol</b>	<b>Sorbitol</b>	<b>Maltitol</b>
Número de carbonos	3	5	6	12
Peso molecular (g/mol)	92	152	182	344
Temperatura de fusión (°C)	20	94	100	157
Estabilidad al calor (°C)	>160	>160	>160	>160
Higroscopicidad	Alto	Alto	Media	Media
T <sub>g</sub> (°C)	-75	-27	0	45

Los plastificantes son moléculas de tamaño pequeño con comportamiento hidrofílico. El papel de los plastificantes es el de atraer las moléculas de agua alrededor de ellos, reduciendo las interacciones intramoleculares entre las moléculas del almidón, y después incrementar la flexibilidad del mismo. Al incrementar el contenido del plastificante, las propiedades del TPS, como la resistencia a la tensión, el módulo de Young y la temperatura de transición vítrea, disminuyen; mientras que la elongación y la permeabilidad, aumentan. La concentración del plastificante tiene un efecto importante en la retrogradación del almidón, llegando a poder limitarla. La adición de plastificantes en un rango de concentración entre 1-25 % en peso facilita la formación de estructuras semicristalinas. Debido al movimiento o a la vibración de las cadenas del almidón, las moléculas de agua y del plastificante son apartadas gradualmente del polímero. Los residuos de D-glucosa de la amilosa y la amilopectina, interactúan para formar fuertes enlaces de hidrógeno causando una retrogradación o recristalización.

La modificación del almidón se hace con el fin de aumentar su hidrofobicidad, para lo cual a veces es necesario un procesado adicional para reducir este carácter. Este problema se puede minimizar mediante mezclas con otros polímeros que lo protejan de la humedad; o bien, a través de la modificación química de los grupos hidroxilo libres, que sufren fácilmente reacciones tales como esterificación, acetilación, fosforación, eterificación e hidroxipropilación, entre otros [17,18].

En cuanto a las mezclas con otros polímeros, en general el almidón presenta una baja miscibilidad. La mayoría de las investigaciones y desarrollos se centran en la mezcla de TPS con poliésteres biodegradables como la policaprolactona (PCL), el polihidroxibutirato (PHB), el ácido poliláctico (PLA), el polisuccinato de butileno (PBS) y el alcohol polivinílico (PVOH) con el fin de mantener la biodegradabilidad de la mezcla [7,19,20]. Estas mezclas de TPS/poliéster muestran interesantes propiedades como un menor carácter hidrofílico, una permeabilidad más baja al agua y algunas propiedades mecánicas mejoradas en comparación con el TPS puro.

### **I.4.2.1. Propiedades generales de los TPS comerciales**

Un polímero de almidón termoplástico es un material resultante del procesamiento del almidón natural por medios químicos, térmicos o mecánicos. Dependiendo del proceso de obtención, se pueden obtener TPS flexibles o rígidos con propiedades mecánicas similares a las de un polietileno o poliestireno, respectivamente [6]. Son fáciles de procesar, pero muy sensibles a la degradación térmica y mecánica del proceso. La transformación en productos acabados se lleva a cabo en los equipos usados para resinas termoplásticas tradicionales con ligeras modificaciones. Las tecnologías de transformación habituales son el soplado de film, la extrusión, el termoconformado, el moldeo por inyección y el espumado.

Los TPS son polímeros parcialmente cristalinos, biodegradables en diferentes medios: agua, suelo y compost y presentan propiedades antiestáticas. Su densidad, entre 1.2 y 1.5 g/cm<sup>3</sup> [21], es superior a la de la mayoría de los polímeros termoplásticos convencionales.

Las propiedades mecánicas de los TPS son, en general, inferiores a la de los plásticos de origen petroquímico, por ello, es una práctica habitual encontrar grados comerciales mezclados con otros polímeros biodegradables (PCL, PVOH, PLA, PHA) para mejorarlas sin que su biodegradabilidad se vea afectada.

Algunas limitaciones que presentan los TPS son su baja resistencia a disolventes y aceites, su sensibilidad a la humedad y al contacto con el agua y su alta permeabilidad

al vapor de agua. Otras propiedades barrera, tales como la permeabilidad al oxígeno y al dióxido de carbono son de moderadas a buenas [6].

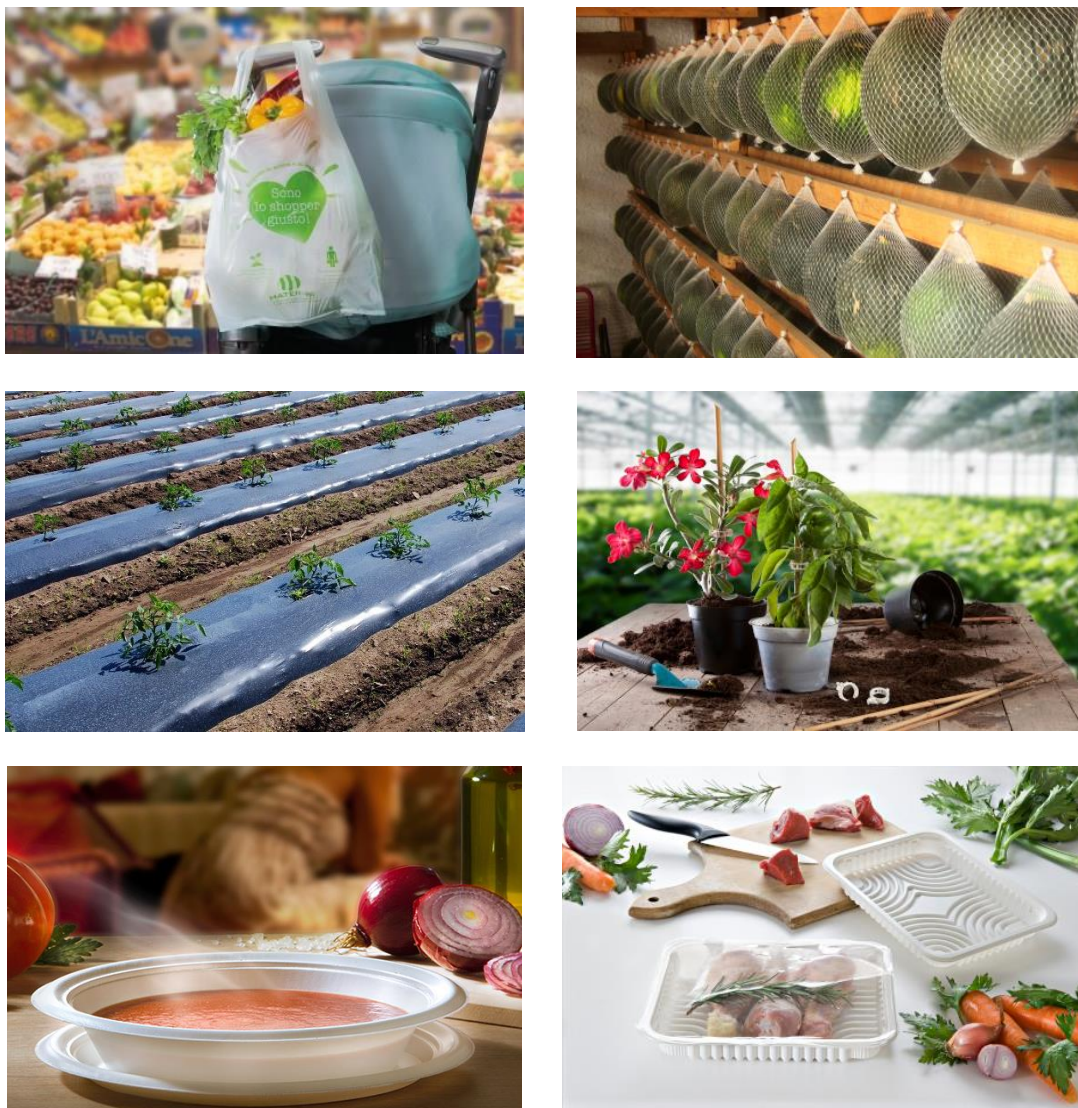
El procesado del almidón termoplástico depende de su estabilidad térmica, del grado de cristalinidad y de la viscosidad. El TPS puede procesarse empleando el mismo equipamiento utilizado para plásticos convencionales como la extrusión-soplado de film, el moldeo inyección, el termoconformado, el espumado y el recubrimiento por extrusión [22].

Actualmente existen en el mercado varias empresas que producen y comercializan TPS. En la Tabla I.4.4 se relacionan los principales proveedores y el nombre comercial del producto [22–24]. Las principales diferencias entre ellos son principalmente su composición y sus propiedades.

**Tabla I.4.4.** Relación de productos comerciales basados en TPS.

<b>Producto comercial</b>	<b>Productor</b>
Amitroplast®	Agrana Stärke
Biolice®	Limagrain Cereales Ingredients
BIOPar	BIOP Biopolymer Technologies
Bioplast®	Biotec
Biotech®	Biotech
Cereloy™	Cerestech
Ecofram®	National Starch
Evercorn	Japan Corn Starch Co
Mater-Bi®	Novamont
M-Vera®	BIO-FED
Solanyl®	Rodenburg Biopolymers
Sonora	Dupont
Terratek	MGP Ingredients Inc
Vegeplast®	Végémat

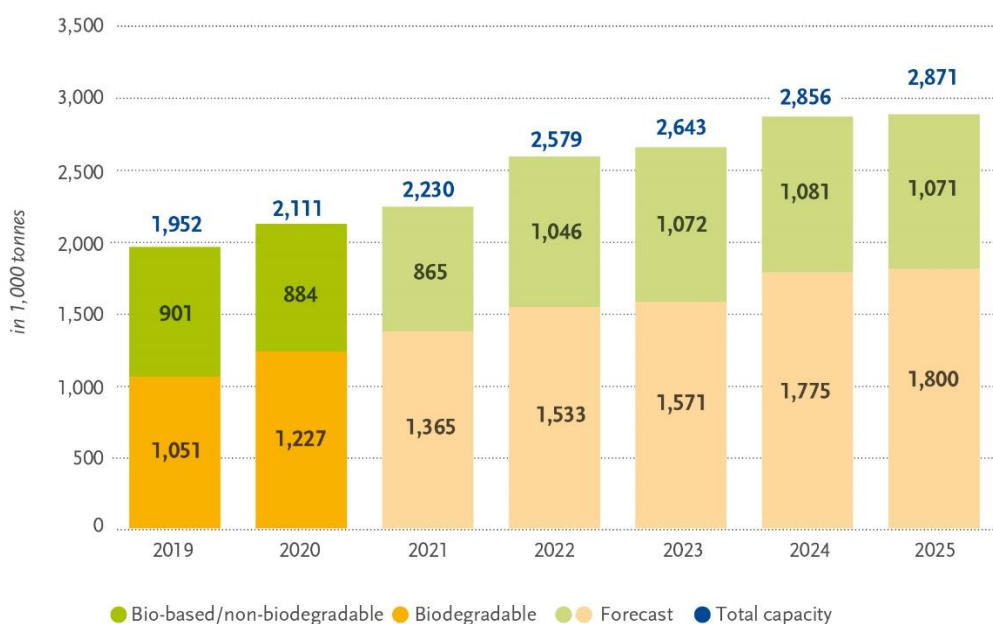
Actualmente, en el mercado existen diferentes productos fabricados con TPS (Figura I.4.5). Éstos incluyen desde diferentes tipos de bolsas y sacos, envases rígidos y flexibles y otras formas de envasado de alimentos en las que el compostaje es una vía eficaz de valorización. Gracias a que se puede biodegradar en suelo, también se utiliza en el sector de la agricultura y horticultura para aplicaciones como film de acolchado, film de cobertura y macetas, entre otras. También hay disponible diferentes artículos para la alimentación, donde se incluyen tazas y tapas, platos, cuencos, cubiertos, recipientes de un solo uso, etc.



**Figura I.4.5.** Ejemplos de productos fabricados con TPS (marca comercial Novamont®) [25].

### I.4.3. MERCADO DE LOS BIOPOLÍMEROS

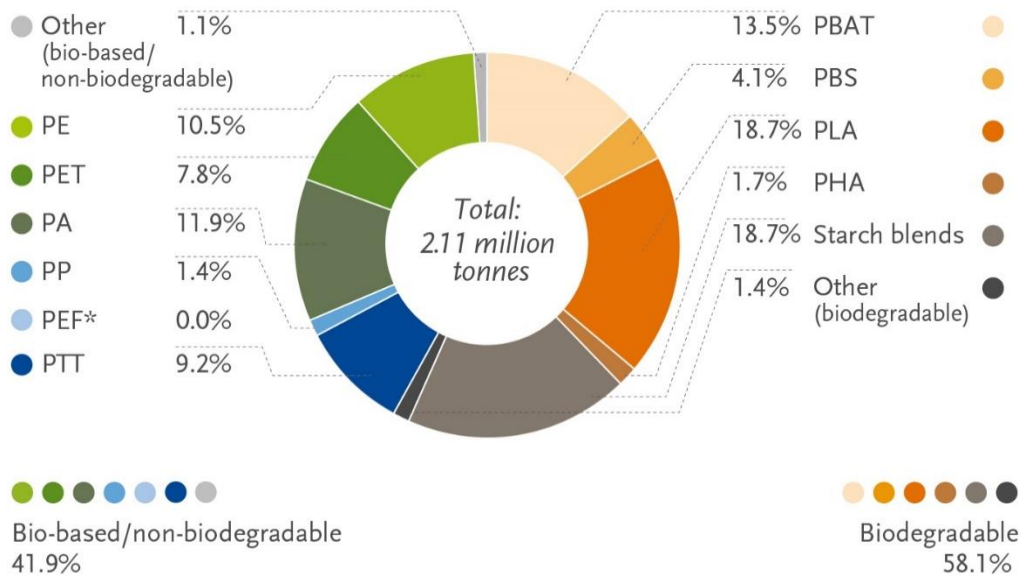
Según el último informe de mercado elaborado por *European Bioplastic*, en cooperación con el Instituto de Investigación, *Nova-Institute*, en la actualidad el mercado de los bioplásticos representa, sólo un 1 % de los 368 millones de toneladas de plástico producidas en 2019. Este estudio, además, refleja un creciente interés en este tipo de materiales, ya que se prevé, en los próximos cinco años, incrementar su consumo de 2.11 millones de toneladas en 2020 a 2.87 millones de toneladas en 2025 [23] (Figura I.4.6).



**Figura I.4.6.** Capacidad de producción global de bioplásticos [22].

Los plásticos biodegradables en su conjunto, incluidos el PLA, el PHA, las mezclas de almidón y otros, representan más del 60 % (más de 1.2 millones de toneladas) de la capacidad de producción mundial de bioplásticos (Figura I.4.7). Se espera que la producción de plásticos biodegradables aumente a 1.8 millones en 2025, especialmente debido a las importantes tasas de crecimiento de la PHA. Se prevé que las capacidades de producción de PLA crezcan en un 60 por ciento para 2023 en comparación con 2018, mientras que la del PHA, se estima que su capacidad de producción se cuadruplicará en los próximos cinco años.

En cuanto a los biopolímeros de base biológica, no biodegradables, como el bioPE, bioPET y bioPA, actualmente, representan alrededor del 40% (casi 890,000 toneladas) de la capacidad de producción mundial de bioplásticos. En los próximos años, se prevé que la producción de bioPE continúe creciendo a medida que se planeen nuevas capacidades en Europa. No ocurre lo mismo con el bioPET, ya que las investigaciones se han centrado hacia el desarrollo del PEF (furanoato de polietileno), un nuevo polímero comparable al PET con propiedades térmicas y barreras superiores a éste y 100% de base biológica. En 2019, el PP de base biológica ha ingresado en el mercado a escala comercial con un fuerte potencial de crecimiento debido a la aplicación generalizada del PP en una amplia gama de sectores. Se prevé que sus capacidades de producción se cuadrupliquen en 2025.



\*PEF is currently in development and predicted to be available in commercial scale in 2023.

**Figura I.4.7.** Producción global de bioplásticos por tipo de material (2020) [23].

Los primeros bioplásticos que llegaron al mercado, principalmente compuestos a base de almidón y PLA, estaban destinados a aplicaciones de un solo uso. Por ello, el primer mercado en aterrizar fue en el de envases flexibles y rígidos. Gracias a las investigaciones llevadas a cabo y a los avances en I+D, se han podido mejorar las propiedades de estos materiales y abrir las puertas de nuevos mercados desde envases, productos de restauración, electrónica de consumo, automoción, agricultura / horticultura



y juguetes hasta textiles. Sin embargo, el embalaje, rígido y flexible, sigue siendo el mayor campo de aplicación de estos materiales con casi el 47 % (0.99 millones de toneladas) del mercado total de bioplásticos en 2020 (Figura I.4.8). Segmentos como el de la automoción y el transporte o el de la construcción y la edificación han aumentado significativamente su cuota.

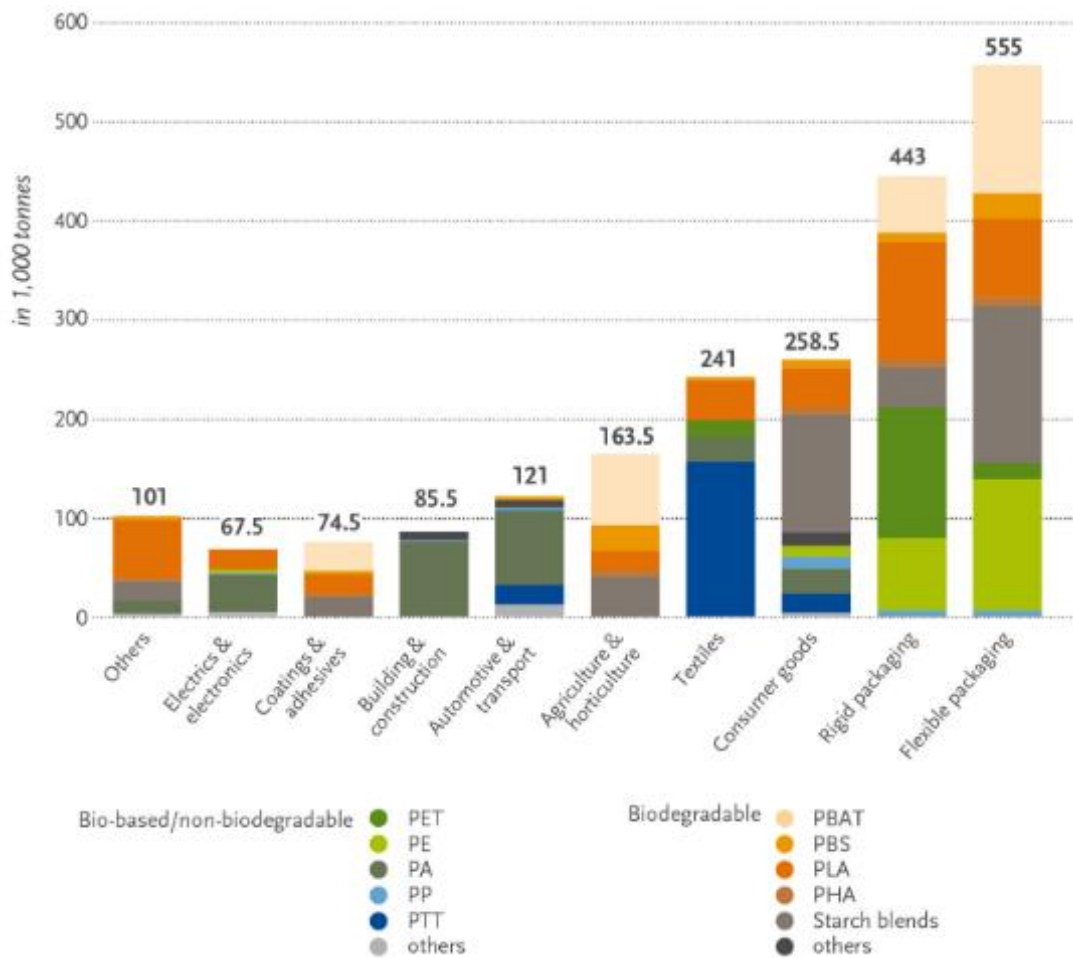


Figura I.4.8. Sectores de aplicación de los bioplásticos [23].



## **I.5. FIBRAS NATURALES**

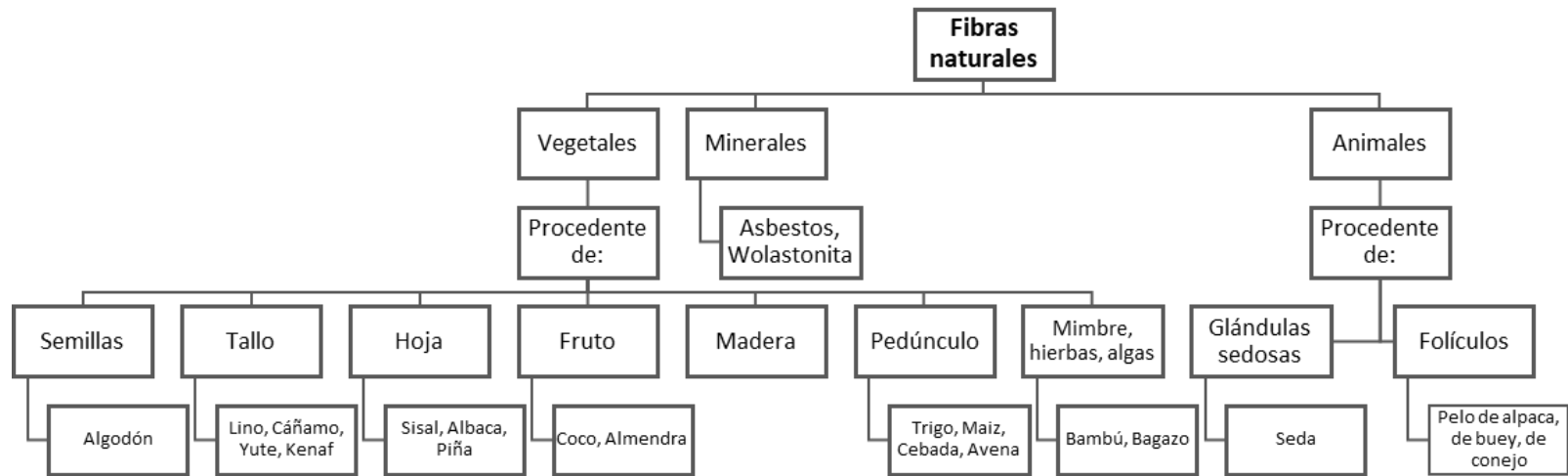
Las fibras naturales son materiales que se encuentran ampliamente distribuidos en la Naturaleza. En los últimos años ha habido un sustancial interés en el uso de fibras naturales como alternativa al uso de fibras sintéticas en el desarrollo de materiales compuestos. Este interés se debe a su baja densidad, menor poder abrasivo, abundancia en la naturaleza y biodegradabilidad [26].

### **I.5.1. CLASIFICACIÓN DE LAS FIBRAS**

Teniendo en cuenta el origen de las fibras naturales, es posible establecer una subdivisión según su procedencia [26]: animal (también denominadas proteicas), vegetal o celulósica y mineral.

Las fibras naturales vegetales son materiales fibrosos que se obtienen principalmente de residuos agrícolas. En la Figura I.5.1, se incluye una clasificación de las fibras naturales según su procedencia.

Este trabajo se centra únicamente en el estudio de las propiedades de los biocomposites desarrollados con cáscara de almendra como carga/relleno de origen vegetal.



**Figura I.5.1.** Clasificación de las fibras naturales.

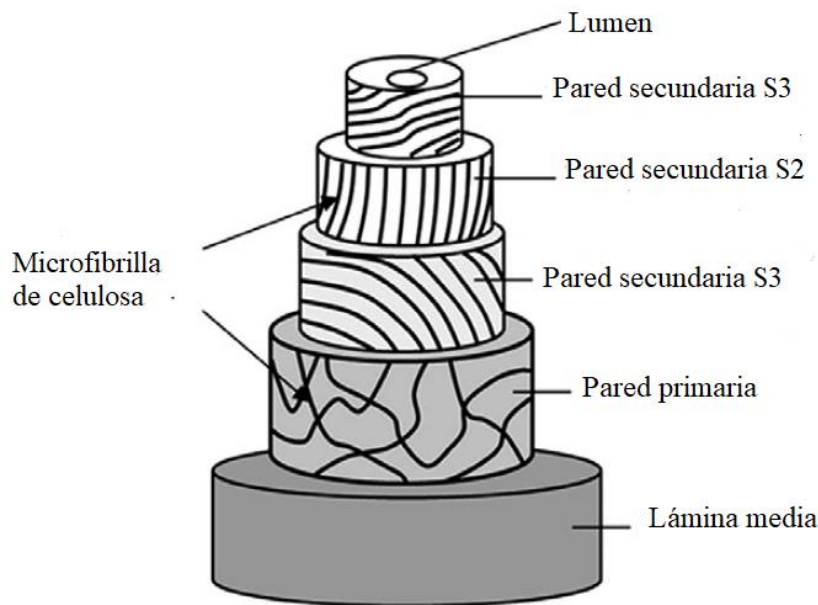
## I.5.2. PRINCIPALES CONSTITUYENTES DE LAS FIBRAS

Las fibras naturales vegetales están compuestas mayoritariamente por tres polímeros estructurales celulosa, hemicelulosa y lignina [18] y, en menor medida por una serie de compuestos de bajo peso molecular solubles en agua, pectinas, ceras, proteínas y sales minerales. Estos polímeros se diferencian entre sí por su composición y estructura lo que da lugar a fibras con diferentes propiedades físicas. Su composición química varía según los tipos, variedad, edad, clima, región geográfica y condiciones del suelo. También puede variar incluso entre las diferentes partes de una planta [3]. En la Tabla I.5.1 se muestran las composiciones de algunos tipos de fibra.

**Tabla I.5.1.** Composición de algunas fibras.

<b>Fibras</b>	<b>Celulosa (%)</b>	<b>Hemicelulosa (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>
Bagazo	55.2	16.8	25.3
Bambú	26-43	30	21-31
Lino	71	18.6-20.6	2.2
Kenaf	72	20.3	9
Yute	61-71	14-20	12-13
Cáñamo	68	15	10
Ramio	68.6-76.2	13-16	0.6-0.7
Abacá	56-63	20-25	7-9
Sisal	65	12	9.9
Coco	32-43	0.15-0.25	40-45
Piña	81	---	12.7
Paja de trigo	38-45	15-31	12-20
Cascarilla de arroz	35-45	19-25	20
Paja de arroz	41-57	33	8-10

En la Figura I.5.2 se incluye un esquema general de la estructura de la pared celular de una fibra vegetal. El cuerpo de la fibra se organiza en torno a un lumen interior y se divide en dos paredes celulares. La pared primaria es la capa formada durante el crecimiento de la célula. Las paredes primarias de dos células adyacentes están unidas entre sí por lignina. En esta capa el contenido en pectina es algo superior, además de presentar una superficie porosa que es la primera vía para la difusión de moléculas de agua hacia el interior de la fibra. La pared celular secundaria, se subdivide en tres capas: S1, S2, S3, siendo la S1 la más externa y está en contacto con la pared primaria, la S2 la capa intermedia y la S3 la más interna. Cada pared está compuesta por microfibrillas de celulosa embebidas en una matriz amorfa de hemicelulosa y lignina. Estas cadenas celulósicas se mantienen conectada a la matriz amorfa de hemicelulosa-lignina mediante enlaces de hidrógeno.



**Figura I.5.2.** Representación esquemática de la pared celular de una fibra vegetal [28].

### **I.5.2.1. Celulosa**

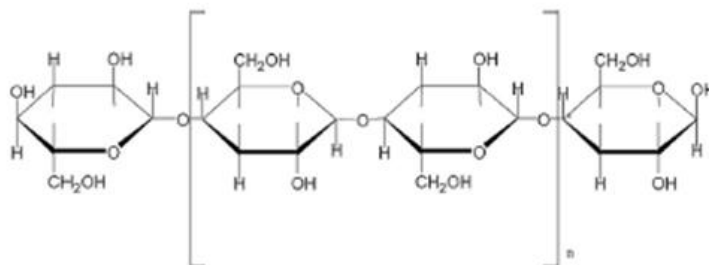
La celulosa es el polímero más abundante en la naturaleza, el principal componente de las plantas leñosas y componente esencial de las fibras naturales [29].

La celulosa es una macromolécula lineal formada por unidades de  $\beta$ -D-glucopiranosas unidas mediante enlaces  $\beta$ -(1-4)-glicosídico dando lugar a unidades de

celobiosa que se repite a lo largo de la cadena polimérica (Figura I.5.3). El grado de polimerización de la celulosa varía entre 7.000-15.000 unidades, según de la especie que proceda [30]. La celulosa presenta es altamente hidrófila debido a que cada unidad repetitiva contiene tres grupos hidroxilo (-OH) que pueden formar enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares por puentes de hidrógeno dando lugar a la formación de las fibrillas elementales. Además, estos enlaces juegan un papel importante en la cristalinidad y en las propiedades físicas de la celulosa [28].

Las cadenas de celulosa, para conformar las fibrillas elementales, se organizan en regiones cristalinas (altamente ordenadas) y regiones amorfas (desordenadas). En las regiones cristalinas, las cadenas de celulosa se ordenan en forma de microcristalitas y cristalitas formando las micelas. Éstas son las responsables de conferir a las fibras mayor resistencia a la tracción, al alargamiento y a la solvatación (absorción de solvente).

Las fibrillas elementales son la base de la formación de las microfibrillas que forman las paredes celulares de los vegetales. Las microfibrillas de celulosa son las encargadas de resistir los esfuerzos a tracción que recibe la fibra.

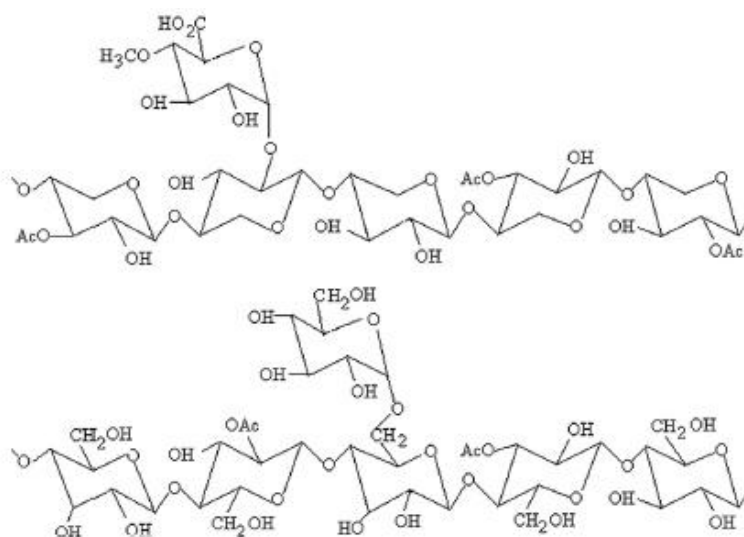


**Figura I.5.3.** Macromolécula de celulosa.

### **I.5.2.2. Hemicelulosa**

La hemicelulosa es el segundo material orgánico más abundante en la tierra, después de la celulosa. La estructura de la hemicelulosa es más compleja que la de la celulosa [31]. La hemicelulosa es un polisacárido químicamente heterogéneo, constituido por diferentes unidades de monosacáridos, incluyendo pentosas (xilosas y arabinosas) y hexosas (glucosa, manosa y galactosa) (Figura I.5.4) enlazadas entre sí por enlaces  $\beta$  (1-

4) glicosídicos, formando estructuras ramificadas y en general amorfas. Presenta un peso molecular mucho más bajo que el de la celulosa [32].



**Figura I.5.4.** Estructura de la hemicelulosa [32].

La hemicelulosa actúa como matriz soporte para las microfibrillas de celulosa en la pared celular [28], encontrando algunas hemicelulosas asociadas a la porción celulósica y otras asociadas a la lignina.

La reactividad química de la hemicelulosa se basa en la presencia un grupo terminal libre y los grupos hidroxilos de las unidades de polisacáridos presentes en la cadena de la macromolécula, por lo que pueden experimentar reacciones de oxidación, reducción, nitración y acetilación [14].

La composición de la hemicelulosa puede variar sustancialmente de un tipo de fibra natural a otro.

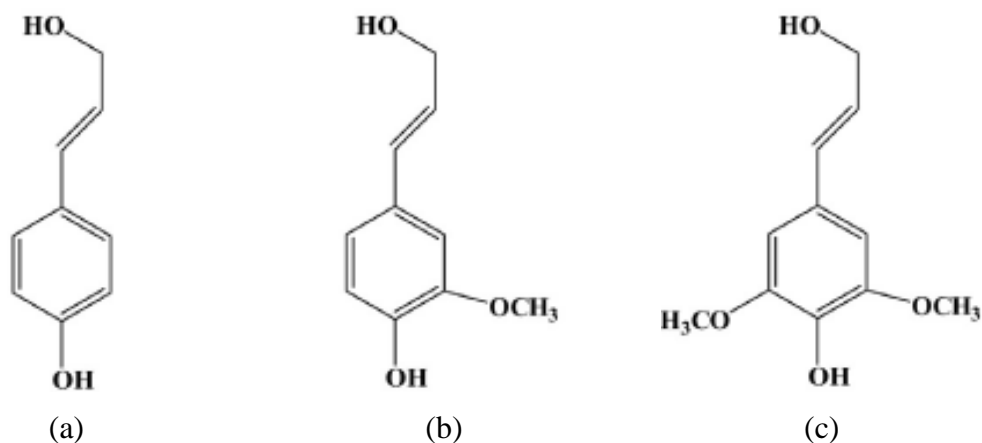
### **I.5.2.3. Lignina**

La lignina es un polímero amorfo e hidrófobo de estructura tridimensional y completamente irregular. Consiste en un sistema aromático-alifático compuesto por unidades fenil-propano de estructura C<sub>9</sub> [33]. Son moléculas con elevado peso molecular y generalmente muy resistentes a la degradación microbiológica e hidrólisis ácida. La

lignina es, además, soluble en álcalis calientes, condensable en fenol y se oxida fácilmente [31].

La lignina se encuentra depositada en la pared celular y en la lámina media. Tiene la función de mantener unidas las fibras celulósicas, darle rigidez e impermeabilidad y proteger del ataque químico-físico y microbiano a la celulosa/hemicelulosa [32].

Los grupos funcionales que forman la macromolécula son hidroxilo, metoxilo y carbonilo. La formación de las ligninas es el resultado de las reacciones radicalarias entre los precursores primarios: alcohol p-cumarílico, coniferílico y sinapílico representados en la Figura I.5.5.



**Figura I.5.5.** Estructura de la lignina [32]. Precursores: (a) alcohol p-cumarílico, (b) alcohol coniferílico y (c) alcohol sinapílico.

Los precursores primarios son compuestos alcohólicos de tipo p-hidroxicinamílicos y se distinguen entre ellos por los sustituyentes del anillo aromático. El alcohol p-cumarílico es el único que no presenta sustituyentes y forma las unidades de hidroxifenilo o unidades H. El alcohol coniferílico presenta un grupo metoxilo en la posición tres del anillo aromático formando las unidades de guayacilo o unidades G. El alcohol sinapílico presenta dos grupos sustituyentes metoxílicos en la posición 3-5 formando las unidades de siringilo o unidades S [33].

### **I.5.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS FIBRAS NATURALES**

El uso de fibras naturales ofrece una serie de propiedades que las convierte en una excelente alternativa en la fabricación de compuestos plásticos.

La incorporación de fibras naturales en polímeros sintéticos (por ejemplo, el polietileno, el polipropileno, etc.), permite reducir la dependencia de los materiales procedentes de fuentes fósiles, ya que en productos procesados por inyección es posible reemplazar hasta un 50 % en peso de la matriz por fibras naturales. En productos obtenidos por compresión podría ser superior al 50 %. Además, dado que las fibras naturales tienen un coste mucho menor al de los materiales plásticos, gracias a esta sustitución parcial, ayuda a compensar el coste y se consigue obtener un producto final más barato [26,34].

Algunas fibras naturales, como el yute, lino, kenaf ofrecen algunas ventajas competitivas frente a las tradicionales fibras sintéticas (Kevlar, aramidas, fibra de vidrio y carbono): bajo costo, baja densidad, buena resistencia específica y módulo. Su uso minimiza los problemas de abrasión que sufren los equipos de procesamiento y reducen los costes energéticos asociados a su procesamiento. En cuanto al proceso de manipulación, es relativamente seguro con reducida irritación cutánea y respiratoria [34].

Finalmente, el uso de residuos agrícolas ofrece la oportunidad de abrir nuevos nichos de mercado a los agricultores además de ayudar a la creación de empleo en las zonas rurales.

A pesar de las ventajas que ofrecen las fibras naturales como sustitutas de las sintéticas, éstas presentan una serie de desventajas que influyen en las propiedades físico-mecánicas y el procesamiento del material compuesto. Referente a la influencia sobre las propiedades finales de los productos con fibras o cargas naturales se distinguen tres desventajas:

a) Capacidad de absorción de humedad

La presencia de humedad puede contribuir con un hinchamiento de la fibra, incrementando así los esfuerzos cortantes que afectan a la transmisión de la carga al



interior del material generándose microgrietas [31]. Este fenómeno ocurre debido a la existencia de grupos hidroxilo y otros compuestos oxigenados en las paredes celulares de la fibra que se unen mediante puentes de hidrógeno. El componente de hemicelulosa es el mayor responsable de la absorción de humedad [31], aunque la accesibilidad y la proporción amorfa/cristalina de la celulosa, así como la cantidad de lignina, puede influir en este parámetro. Por otro lado, la baja adherencia entre fibra/matriz genera huecos entre ellas, que favorece la absorción y acumulación de agua [3,6,35]. La modificación de las fibras mediante ciertos tratamientos químicos que eliminen los grupos hidroxilo o mediante la adición de agentes de acoplamiento que rellenen los huecos, como el anhídrido maleico (MA), reduce la capacidad de absorción.

Varios estudios han determinado que la absorción de agua de los biocompuestos después de 24 h es entre 0.7-2 %, 1-5 % a la semana, y entre un 18-22 % después de varios meses [36], debido al alto contenido hidrofílico de la fibra.

### b) Baja adherencia fibra/matriz

El segundo inconveniente se asocia a la baja adherencia que presentan las fibras naturales con la matriz polimérica, debido al carácter hidrofílico y a su anisotropía estructural, incompatible con el carácter hidrofóbico que presenta la matriz polimérica [37].

Para la mejora de la adherencia de la fibra a la matriz polimérica se utilizan diversos métodos de tratamientos de las fibras. Los métodos físicos se consideran los más ecológicos e incluyen descarga corona [38,39], plasma [40,41], irradiación con rayos gamma [42], tratamiento con haz de electrones, tratamiento ultravioleta [39], tratamiento en autoclave [43]. Estos métodos producen cambios en la energía superficial mediante la introducción de grupos polares, radicales libres reactivos u otros efectos que favorecen los enlaces a través de las superficies.

Los métodos químicos introducen agentes químicos que permiten formar enlaces entre la fibra y la matriz, al poseer propiedades intermedias entre ambos. Generalmente, estos agentes químicos de enlace tienen dos funciones, reaccionar con los grupos hidroxilo de las fibras y reaccionar con los grupos funcionales de la matriz; actuando de esta manera de enlace entre fibra y matriz [33]. Existen diferentes métodos como el

tratamiento alcalino, tratamiento con silanos, tratamiento con isocianatos, acetilación, tratamiento con cloruro de benzoilo, tratamiento con anhídrido maleico, tratamiento con permanganato, tratamiento con peróxido, tratamiento con triazinas, tratamiento con ácido esteárico, tratamiento con derivados de ácido grasos, tratamiento con clorito sódico [44,45]. El tipo de tratamiento dependerá del tipo de fibra y matriz.

### c) Baja estabilidad a procesos degradativos

La tercera desventaja está relacionada con la sensibilidad que presentan las fibras con los procesos degradativos. Éstos son los responsables de la alteración de las propiedades organolépticas (pérdidas de sustancias volátiles de olor penetrantes) y cambio en las propiedades físico-químicas, produciendo una pérdida de masa y de cristalinidad y una disminución del grado de polimerización. Los procesos de degradación a los que las fibras naturales pueden estar sometidos son térmicos, biológicos y fotodegradativos [33].

- Degradación térmica

La baja temperatura de degradación térmica que presentan las fibras naturales hace que su utilización esté limitada a polímeros cuya temperatura de transformación no sea muy elevada, por ejemplo, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polipropileno, ácido poliláctico, polibutileno succinato y almidón termoplástico.

A temperaturas cercanas a 280 °C comienza la degradación de la lignina, presentando una coloración oscura del material y un olor a madera quemada. Su rango de temperatura de descomposición es el más amplio de los principales constituyentes de la fibra natural, comprendida entre 280-600 °C. La hemicelulosa inicia el proceso de descomposición a temperaturas ligeramente mayores, aunque su rango de descomposición es menor, 225-325 °C. La celulosa, componente mayoritario de las fibras descompone a mayores temperaturas entre 325-400 °C y se caracteriza por la baja masa residual. La fracción inorgánica soluble es alta y ésta ejerce un efecto catalizador sobre la degradación térmica.

- Biodegradación

La degradación biológica de las fibras naturales tiene lugar debido a la presencia de organismos capaces de hidrolizar alguno de los polímeros constituyentes de la fibra y transformarlos en unidades digestibles. En este proceso, la hemicelulosa y la celulosa son los constituyentes más afectados por la biodegradación. Aunque este mecanismo de degradación es lento, debido a la insolubilidad de la celulosa y la alta alcalinidad, tiene lugar un debilitamiento de las paredes celulares de las fibras.

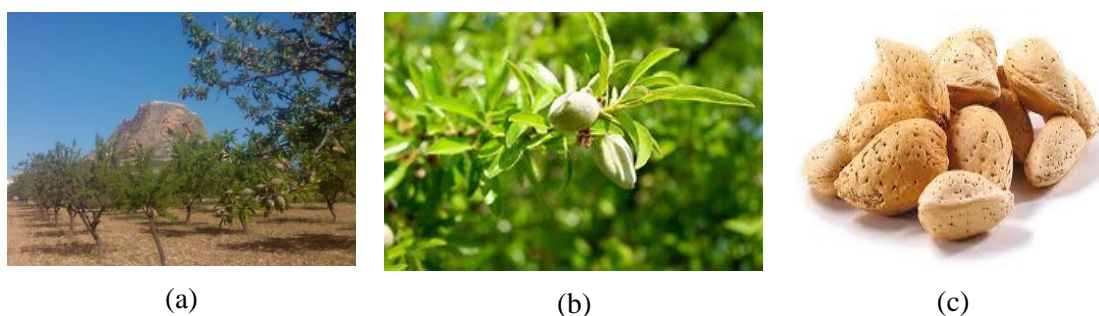
- Fotodegradación

La radiación ultravioleta ataca a la lignina depositada en la parte más externa de célula vegetal. A partir que ésta se degrada, la lignina queda expuesta a la acción de la fotodegradación. Esta degradación lleva aparejada una serie de fenómenos como una disminución de rigidez, de impermeabilización y de protección frente a los ataques físico-químicos y biológicos.

Además de las desventajas anteriormente mencionadas, existen limitaciones ambientales en el uso de fibras naturales, como las fluctuaciones del precio (debido a los resultados de las cosechas), las calidades variables (debido al clima) y a las políticas agrarias de los países productores.

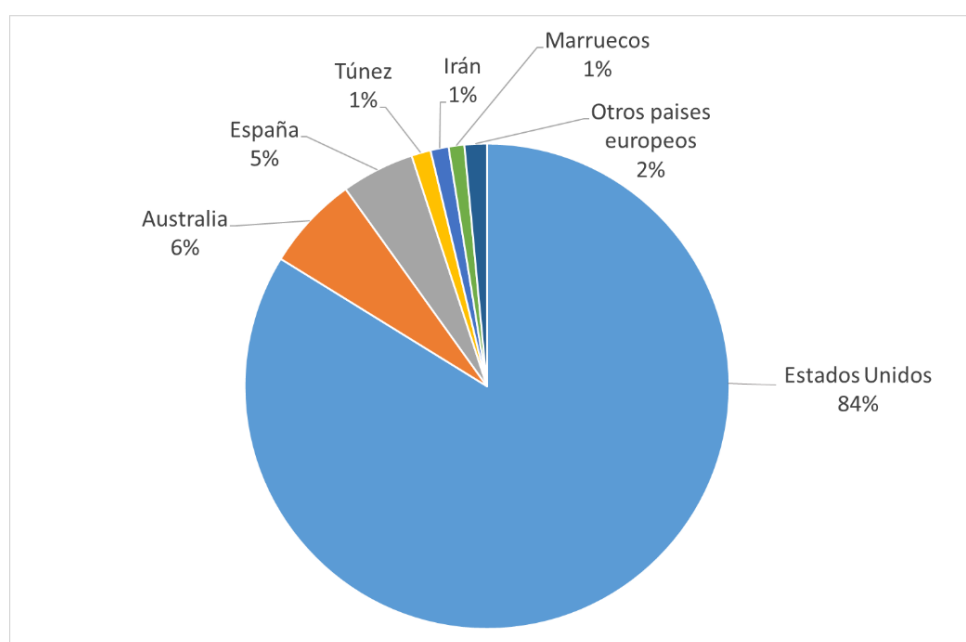
### **I.5.4. CÁSCARA DE ALMENDRA**

La cáscara de almendra es un tipo de biomasa que se obtiene a partir del cultivo de la almendra (Figura I.5.6).



**Figura I.5.6.** Cultivo de la almendra: (a) Almendro, (b) Almendra verde, (c) Almendra madura y recolectada.

El cultivo de la almendra se extiende en muchas regiones del mundo, siendo el principal productor Estados Unidos, seguido a gran distancia por Australia, España, Túnez, Irán y Marruecos. A estos países se suman Grecia, Turquía e Italia que completan la lista de otros productores europeos (Figura I.5.7), según datos expuestos en el trigésimo séptimo Congreso Internacional de Frutos Secos [46].



**Figura I.5.7.** Principales productores de almendra.

Del total de producción de almendra en España, y atendiendo a la información facilitada por Cooperativas Agro-alimentarias, Asaja, COAG, UPA y la Asociación Española de Organizaciones de productores de frutos secos y algarrobas (Aerofruse), la

producción de almendra en grano durante el año 2019 ha sido de 63.037 toneladas [46]. En la Tabla I.5.2 se muestra la producción de almendra en España por Comunidades Autónomas.

**Tabla I.5.2.** Producción de almendra por Comunidades Autónomas en España.

Comunidad Autónoma	Producción 2017 (T)	Producción 2018 (T)	Producción 2019 (T)
Andalucía	10.000	11.500	14.950
Aragón	15.742	18.588	16.850
Baleares	1.100	1.250	1.000
Castilla La Mancha	6.700	11.6	7.954
Cataluña	4.832	4.563	6.533
Extremadura	---	2.000	2.460
La Rioja	500	250	400
Murcia	7.000	5.520	5.800
Comunidad Valenciana	7.010	6.500	6.890
Resto	500	190	200

La cáscara de almendra es el nombre que se le da al material leñoso que envuelve al fruto (Figura I.5.6c) y representa entre un 65-80 % del peso total del fruto [47], por lo que sólo con la producción española de almendra, en la campaña 2018/2019, han quedado entre 205.000 y 250.000 toneladas de cáscaras. Tradicionalmente, el uso de la cáscara de almendra ha sido como alimento para la cría de animales o para la obtención de energía a partir de la cogeneración de biomasa [48,49].

Sin embargo, la cáscara de almendra es un producto de desecho cada vez más abundante y su elevada disponibilidad ha suscitado un gran interés en usar este subproducto como absorbente de metales pesados y tintes, abono, obtención de carbonos activos y producción de xilo-oligosacáridos [50–52]. En los últimos años, se ha empleado como relleno para el desarrollo de biocomposites de plástico con madera (WPCs) empleando diferentes matrices termoplásticas [48,52–59]

La cáscara de almendra es un material lignocelulósico con una composición química muy similar a la madera. Las principales características de los residuos de cáscara de almendra se muestran en la Tabla I.5.3. Los grupos funcionales de su estructura son hidroxilos O-H [60], que le confieren una alta hidrofiliidad.

**Tabla I.5.3.** Propiedades generales de la cáscara de almendra.

<b>Composición</b>	<b>Valor</b>
Hemicelulosa (%)	35.2
Celulosa (%)	29.0
Lignina (%)	30.0
Cenizas (%)	0.8
C (%)	48.2
H (%)	5.9
O (%)	45.9
Contenido extraíble (%)	5.1
Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1.1
Porosidad	
<b>Grupos funcionales</b>	<b>Bandas de absorción IR</b>
O-H (cm <sup>-1</sup> )	3440
C-H (aromático y alifático) (cm <sup>-1</sup> )	2904
C=O (cm <sup>-1</sup> )	1740, 1650
C=C (aromático) (cm <sup>-1</sup> )	1600, 1507
C-H (cm <sup>-1</sup> )	1466, 1377
C-O (cm <sup>-1</sup> )	1161

### I.5.4.1. Variedades españolas de cáscara de almendra

La clasificación de la almendra por variedades se realiza atendiendo a diferentes factores como a la dureza de la cáscara (blanda o dura), a su sabor (dulce o margo), al momento de la floración del árbol y de la maduración del fruto (temprana-tardía).

Dentro del territorio español, se cultivan multitud de variedades (Tabla I.5.4). Entre las más extendidas, destaca la “Marcona”, por ser la más consumida en la repostería. Otras variedades ampliamente cultivadas son “Guara”, “Largueta”, “Planeta”, “Rumbeta” y “Desmayo” [38].

**Tabla I.5.4.** Principales variedades españolas de almendra [61,62].

Denominación	Dureza de la cáscara	Floración	Maduración	Procedencia
Antoñeta	Dura	Tardía	Temprana	Murcia
Atocha	Dura	Muy temprana	Media	Murcia
Ayles	Dura	Tardía	Tardía	Aragón
Belona	Dura	Tardía	Media	Aragón
Blanquerna	Dura	Temprana	Temprana	Aragón
Cambra	Dura	---	Temprana/Media	Aragón
Desmayo Largueta	Dura	Muy temprana	Tardía	Tarragona, Lérida y Huesca
Desmayo Rojo	Dura	Media	Tardía	Aragón
Felisa	Dura	Tardía	Media	Aragón
Figuereta (Rofes)	Blanda/Semiblanda	Mediana/Temprana	Temprana/Media	Tarragona
Francolí	Dura	Tardía	Media	Tarragona
Garrigues	Dura	Temprana	Media	Murcia
Glorieta	Dura	Tardía	Tardía	Tarragona
Guara	Dura	Tardía	Temprana	Aragón
Largueta	Dura	Temprana	Tardía	Aragón

Denominación	Dureza de la cáscara	Floración	Maduración	Procedencia
Marcona	Dura	Temprana-Media	Tardía	Alicante
Marta	Dura	Tardía	Media	Murcia
Masbovera	Dura	Tardía	Media	Tarragona
Mollar	Blanda	Temprana	Media	Alicante
Moncayo	Dura	Extra tardía	Media	Aragón
Planeta (Micaleta)	Dura	Temprana	Temprana	Elche
Ramillete	Dura	Muy temprana	Temprana/Media	Alicante, Murcia
Rumbeta	Dura	Media	Temprana/Media	Alicante
Soleta	Dura	Media	Temprana/Media	Aragón
Tardona	Dura	Extra tardía	Media	CEBAS
Tarraco	Semidura	Tardía	Tardía	IRTA

En la presente investigación se ha trabajado con cáscara de almendra de diferentes variedades, Marcona, Desmayo Rojo, Langueta y Mollar, así como con una mezcla comercial de diferentes variedades.

## **I.6. BIOCOSCOMPOSITES**

El término de composite se refiere a la combinación de dos o más componentes separados por una interfase, que se encuentra combinados a nivel macroscópico y cuyas propiedades son superiores a las de cada uno de los componentes por separado.

Los composites se pueden clasificar según la forma, la naturaleza de los constituyentes y el tamaño de la fase dispersa. Según la forma de los constituyentes, se propone la diferenciación en compuestos fibrosos (el refuerzo es una fibra, es decir, un material con una relación longitud-diámetro muy alta), compuestos particulados (el refuerzo son partículas equiaxiales) y composites estructurales (combinación de materiales compuestos y materiales homogéneos). Según la naturaleza de los



constituyentes se dividen: compuestos de matriz orgánica (polímeros), metálica y cerámica. Finalmente, atendiendo al tamaño de la fase dispersa, se puede distinguir entre microcomposite o composites convencionales (el tamaño del refuerzo es del orden de la micra) y nanocomposites (el tamaño del refuerzo es del orden de nanómetros). En esta tesis, se trabajará los compuestos particulados de matriz polimérica y de tamaño del orden de la micra.

Los composites están formados por una fase discontinua, constituida por la carga/refuerzo, y por una fase continua que es la matriz polimérica. Cada una de ellas aporta funciones específicas, contribuyendo a las propiedades finales del compuesto. Las propiedades finales del material compuesto dependen de las proporciones en las que intervienen ambas fases y de la morfología de la fase dispersa y discontinua.

La fase continua tiene como misión estabilizar y repartir las tensiones entre los refuerzos, de ahí que, en el material objeto de estudio, la matriz sea el medio de calidad de la unión de ambas fases. Asimismo, proporciona aislamiento entre las fibras, hasta el punto de que es posible considerar cada una de ellas como elementos independientes y las protege del ataque de los agentes medioambientales (foto y biodegradación). Además, la ductilidad de la fase continua minimiza la posibilidad de ruptura del material por roturas de las fibras.

Por otro lado, la fase dispersa soporta la tensión mecánica aplicada al material, lo cual depende en gran medida de parámetros como la longitud y, sobre todo, la fracción de fibra, que determina el grado en el que se transmiten las propiedades de los compuestos.

En definitiva, los composites han llegado a alcanzar una gran importancia en distintos sectores industriales (construcción, industria aeroespacial, defensa, marina, transporte, etc.) donde el objetivo es la obtención de un material con mayor rigidez y resistencia y menor peso específico [63]. A su vez, estos composites son transformados mediante diferentes procesos, por ejemplo, inyección, extrusión o termoconformado.

La selección del material polimérico que va a constituir la fase continua del composite variará de acuerdo al producto final proyectado. Los aspectos a tener en cuenta

en el diseño de este tipo de materiales son, entre otros, los siguientes: el tamaño, longitud, concentración, propiedades y orientación, las propiedades de la matriz y la interfase entre ambas.

Entre las matrices poliméricas más empleadas destacan los poliésteres insaturados, las resinas epoxi, los poliuretanos y los termoplásticos. Como constituyentes de la fase dispersa, se han utilizado mayoritariamente fibras de vidrio, aramidas y carbón. Sin embargo, el uso de estas fibras presenta una serie de desventajas que han visto en las fibras naturales una alternativa viable. En la Tabla I.6.1 se compara las características y propiedades de las fibras naturales y sintéticas.

**Tabla I.6.1.** Comparación entre fibras de vidrio y naturales [64,65].

<b>Propiedad</b>	<b>Fibra de vidrio</b>	<b>Fibra natural</b>
Densidad	Mayor	Menor
Coste	Mayor	Menor
Renovable	No	Sí
Reciclable	No	Sí
CO <sub>2</sub>	No	Sí
Consumo de energía	Mayor	Menor
Abrasión	Sí	No
Riesgo inhalación	Sí	No
Biodegradabilidad	No	Sí

Los primeros composites que fueron diseñados a partir de fibras naturales se denominaron “biocomposites” [30], por estar formados parcialmente por materiales de origen natural. Las matrices poliméricas empleadas eran polímeros convencionales (polipropileno, polietileno, resinas epoxi, etc.) [66]. Sin embargo, hoy en día la definición de biocomposite va más allá. Según la norma UNE-CEN/TR 15932:2010, “Recomendación para terminología y la caracterización de biopolímeros y bioplásticos”,

un biocomposite es un material compuesto en el que al menos uno de los componentes deriva de la biomasa.

### I.6.1. CLASIFICACIÓN DE LOS BIOCOMPOSITES

Según la definición de biocomposite, o bien están constituidos por fibras naturales y un polímero de origen sintético (PP, PE, PS, etc.) o un biopolímero (BioPE, PLA, PHA, PBS, etc.), o bien a partir de fibras sintéticas y un polímero de base biológica.

En la Figura I.6.1 se incluye un sencillo esquema de la clasificación de los biocomposites con fibras naturales en función de la matriz polimérica.

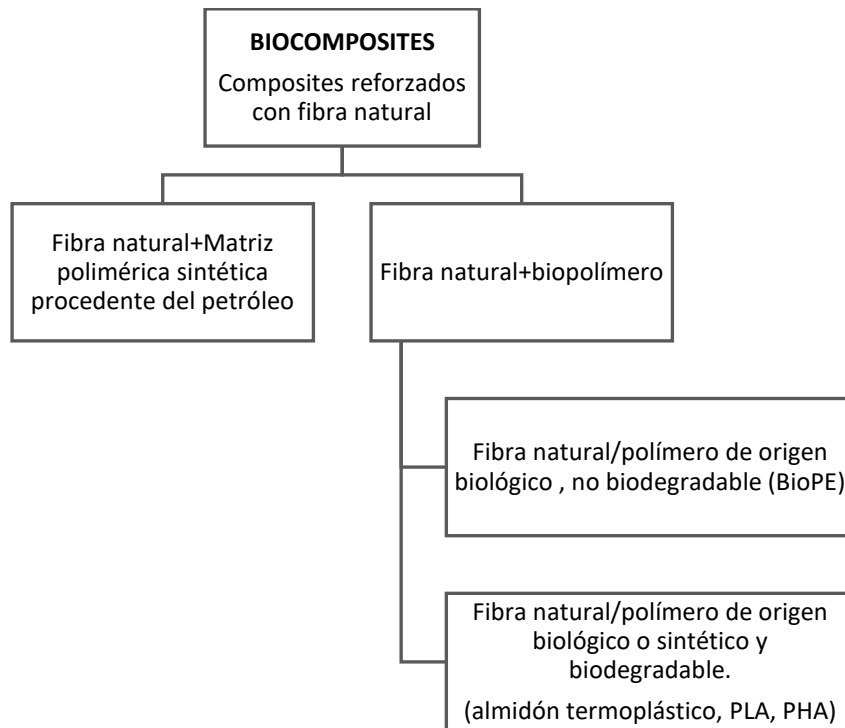


Figura I.6.1. Clasificación de los biocomposites con fibras naturales.

De entre todos los tipos de biocomposites, la alternativa más ambiciosa desde el punto de vista de respeto al medio ambiente son los que están formados por fibras naturales y por un biopolímero de origen biológico y biodegradable ya permiten: la conservación de los recursos petrolíferos, la completa degradación biológica de sus componentes, la reducción del volumen de los residuos poliméricos, la reducción de la

cantidad de dióxido de carbono emitido a la atmósfera y nuevas aplicaciones para los recursos agrícolas [14].

Actualmente, un gran número de investigaciones centran sus esfuerzos en el desarrollo de biocomposites con fibras naturales y polímeros biodegradables como almidón termoplástico (TPS), la policaprolactona (PCL), ácido poliláctico (PLA), polihidroxialcanoato (PHA), polisuccinato de butileno (PBS). La característica más atractiva de estos biocomposites es que tanto la matriz polimérica como la carga natural son materiales biodegradables. Además, en el caso particular del TPS, PLA, PHA, son total o parcialmente de origen biológico.

### **I.6.2. BIOCOSCOMITES CON MATRIZ TPS**

A pesar de las ventajas que presenta el almidón termoplástico, por ser un polímero procedente de recursos renovables, biodegradable, su amplia disponibilidad en la naturaleza y precio competitivo existe un interés en el desarrollo de compuestos con fibras lignocelulósicas para mejorar sus propiedades mecánicas.

El TPS se ha utilizado para obtener biocomposites con diferentes fibras. El algodón, cáñamo y kenaf se han incorporado en un 10 % en peso a dos TPS comerciales [67]. La investigación ha revelado que la interacción interfacial entre matriz-fibra depende del tipo de fibra debido al efecto compatibilizador de la hemicelulosa y lignina con almidón termoplástico. En cualquier caso, el estudio demostró que la adición de fibras naturales incrementa la estabilidad térmica del biocomposite.

El sisal y el cáñamo se ha incorporado entre un 5 y 20 % en peso [68]. Los resultados obtenidos con ambas fibras presentan resultados similares y mejoran con el incremento de fibra en la matriz polimérica.

En otra investigación el TPS se reforzó con fibras Alfa sin tratar y tratadas con un tratamiento alcalino con diferente concentración de NaOH. El tratamiento químico mejora la resistencia térmica de los biocomposites. El módulo de elasticidad, resistencia a la tracción y porcentaje de cristalización se incrementan significativamente mientras que la resistencia y deformación a rotura disminuye al aumentar el contenido de fibras

[69]. Resultados similares se obtuvieron en un estudio en el que se adicionó cáñamo sin aplicar ningún tratamiento superficial para mejorar la adhesión entre matriz-fibra [70].

También se ha evaluado la incorporación de hojas de Posidonia Oceánica como refuerzo. Se ha evaluado la influencia del tamaño de partícula, así como el porcentaje de carga incorporado en la matriz (entre un 10 y 20 % en peso). El análisis determinó, que independientemente del tamaño de la fibra, la incorporación de hojas de Posidonia Oceánica incrementaba la rigidez del material [71].

En esta tesis se ha seleccionado el almidón termoplástico como matriz polimérica para el desarrollo de los biocomposites por ser el biopolímero más económico, ser biodegradable, presentar un comportamiento mecánico entre el polietileno y polipropileno y además tener unas temperaturas de procesado compatibles con la de la cáscara de almendra.

### **I.7. ACEITES VEGETALES COMO ADITIVOS DE POLÍMEROS**

La incorporación de fibras naturales en la matriz polimérica, además de producir cambios estéticos, modifica las propiedades mecánicas del material, incrementando su rigidez y reduciendo la capacidad de deformación y la resistencia al impacto. Este efecto se ha observado en diversos estudios donde se ha incorporado diferentes tipos de fibras vegetales a matrices biodegradables. Por ejemplo, la adición de un 25 % de cáscara de almendra como relleno al PLA, aumenta la rigidez del material de 1960 a 2540 MPa y la resistencia al impacto disminuye de 16.1 a 6.2 MPa [55]. Este mismo comportamiento se ha observa al incorporar un 20 % de cáscara de avellana al PLA [59]. La incorporación de cáscara de almendra también se ha adicionado a otras matrices biodegradables como el PBS [53,54,58] donde, además, se ha evaluado la variación de las propiedades mecánicas en función del contenido de carga. Modificaciones mecánicas similares se observan al incorporar entre un 15-20 % de fibras vegetales largas, como el cáñamo o el bagazo al TPS [70,72,73].

Esta pérdida de propiedades mecánicas puede poner en compromiso el empleo de estos materiales en algunas aplicaciones. Por ejemplo, en el sector del juguete es un aspecto muy crítico, ya que el producto final se somete a controles de calidad muy rigurosos donde se comprueba la resistencia mecánica del producto. Para minimizar este efecto no deseado, se recurre a la incorporación de aditivos, como los plastificantes.

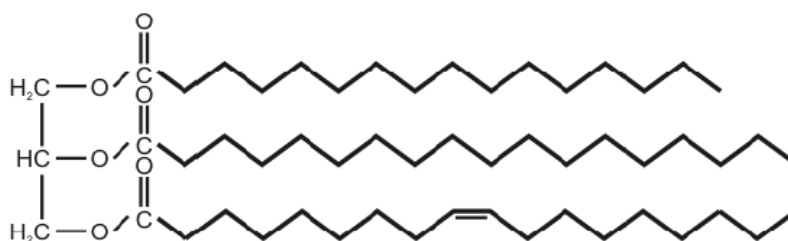
A la hora de seleccionar cualquier aditivo, éste debe cumplir una serie de requisitos técnicos: debe ser eficaz, es decir que cumpla el objetivo de modificación deseado, debe ser compatible con la matriz polimérica, no debe encarecer excesivamente el coste del producto final, no debe ser volátil durante la transformación, no debe exudar a la superficie durante la vida útil del producto, ya que generaría problemas de estética y posible pérdida de eficacia y no debe ser tóxicos para la salud [74].

La incorporación de plastificantes a la matriz polimérica modifica las propiedades térmicas y mecánicas del polímero. En general, disminuye la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión o conlleva una disminución de la temperatura de procesado, reduciendo así, el riesgo de degradación térmica. Adicionalmente, los plastificantes aumentan la ductilidad del material mientras que se reduce la fragilidad como consecuencia de una disminución de la cristalinidad [75].

Actualmente, el sector de plastificantes para uso en plásticos se encuentra con dos problemas: la restricción en el uso de compuestos tipo ftalatos por su toxicidad en los humanos y la baja degradabilidad en el medio ambiente, junto con la presión a la que se encuentran sometidos los compuestos químicos de origen fósil. En este segundo lugar, las razones son obvias, la contaminación generada por la extracción de petróleo junto con el agotamiento de los recursos fósiles en un futuro. Por ello, el sector de plastificantes se está moviendo hacia la adopción de productos biobasados y por ello, se están dedicando actualmente muchos esfuerzos en el desarrollo de plastificante biobasados que tengan un baja toxicidad y bajos niveles de migración [76].

Una interesante alternativa a los plastificantes convencionales, derivados del petróleo, son los aceites vegetales.

Los aceites naturales forman parte de una gran familia de compuestos químicos denominados lípidos. Los aceites vegetales son triglicéridos que a temperatura ambiente están en estado líquido. Los triglicéridos son ésteres de que se componen de una molécula de glicerol y tres moléculas de ácidos grasos, pueden ser de origen natural o sintético y son solubles en agua. La Figura I.7.1 muestra la estructura típica de un triglicérido [74].



**Figura I.7.1.** Estructura de una molécula de triglicérido.

La investigación y desarrollo de productos basados en aceites vegetales y ácidos grasos se ha direccionado a lo largo de los años en varias aplicaciones debido a su amplia disponibilidad y bajo coste. A modo de ejemplo, se han empleado en la síntesis de polímeros o como polímeros con una larga tradición, no sólo por el creciente interés en encontrar alternativas al petróleo, sino también por sus especiales características químicas que los hacen adecuados en ciertos casos para sufrir procesos de polimerización. Por ello, se pueden diferenciar tres usos diferentes de los aceites vegetales en aplicaciones en polímeros:

- a) Como aditivos de polímeros (plastificantes).
- b) Como unidades generadoras de polímero (building blocks) en el caso de polímeros termoplásticos.
- c) Como base para la síntesis de resinas termoestables.

Sin embargo, el uso más extendido de los aceites vegetales es como aditivo plastificante.

Los aceites vegetales se pueden emplear sin modificar, como por ejemplo el aceite de ricino, debido a su alto contenido en ácido ricinoleico (87.5 % en peso del aceite) o modificados químicamente. La presencia de dobles enlaces en las cadenas de los aceites

vegetales produce un efecto negativo en la compatibilidad entre la matriz polimérica y el aceite, provocando que el bio-plastificante pueda migrar con facilidad. Por ello, es interesante disponer de los aceites vegetales en forma epoxidada, es decir, eliminando los dobles enlaces presentes en la cadena mediante la oxidación del doble enlace. A través de los dobles enlaces se pueden introducir en el ácido graso grupos polimerizables que permitirán el empleo del aceite vegetal modificado para la obtención de materiales siguiendo las técnicas sintéticas habituales. Además de la epoxidación, existen otros métodos para modificar los triglicéridos como acrilación, maleinización e hidroxilación que consiguen aumentar la reactividad de las cadenas poliméricas, mejorando la interacción con los polímeros [77].

A pesar de esta transformación, el plastificante continúa siendo un material biobasado ya que proceden de diversas plantas y semillas, que proviene de fuentes naturales, biodegradables y no perjudiciales para el medio ambiente. Desde el punto de vista químico, los aceites vegetales más interesantes son los que presentan mayor contenido de ácidos grasos insaturados. Los ácidos grasos: oleico, linoleico y linolénico; presentan un mayor número de insaturaciones, por lo que aceites con alto contenido de estos ácidos grasos serán los más adecuados para ser modificados. En la Tabla I.7.1 se muestra la composición oleoquímica de los principales aceites vegetales.

**Tabla I.7.1.** Distribución de ácidos grasos en distintos aceites vegetales [74].

Ácido Graso	C:DE	Algodón	Colza	Girasol	Linaza	Maíz	Oliva	Palma	Ricino	Soja
Mirístico	14:0	0.7	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	1.0	0.0	0.1
Miristoleico	14:1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Palmítico	16:0	21.6	4.1	6.1	5.5	10.9	13.7	44.4	1.5	11.0
Palmitoleico	16:1	0.6	0.3	0.0	0.0	0.2	1.2	0.2	0.0	0.1
Esteárico	18:0	2.6	1.8	3.9	3.5	2.0	2.5	4.1	0.5	4.0
Oleico	18:1	18.6	60.9	42.6	19.1	25.4	71.1	39.3	5.0	23.4
Linoleico	18:2	54.4	21.0	46.4	15.3	59.6	10.0	10.0	4.0	53.2
Linolénico	18:3	0.7	8.8	1.0	56.6	1.2	0.6	0.4	0.5	7.8



Ácido Graso	C:DE	Algodón	Colza	Girasol	Linaza	Maíz	Oliva	Palma	Ricino	Soja
Ricinoleico	18:1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	87.5	0.0
Araquídico	20:0	0.3	0.7	0.0	0.0	0.4	0.9	0.3	0.0	0.3
Gadoleico	20:1	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Eicosadienoico	20:2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Behénico	22:1	0.2	0.3	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1
Erúcico	22:1	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Lignocérico	24:0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
DE/triglicérido		3.9	3.9	4.7	6.6	4.5	2.8	1.8	2.7	4.6
Índice de yodo (I)		104-117	91-108	110-143	168-204	107-120	84-86	44-58	82-88	117-143

El uso de aceites vegetales como plastificantes suscita un especial interés en el campo de los biocomposites, debido a que su origen está en concordancia con el de los plásticos biodegradables como el PLA, PHA o el TPS, ya que mantienen la biodegradabilidad, proceden de fuentes renovables y no son tóxicos. Además, al ser extraídos de biomasa vegetal, el precio suele ser bastante competitivo [78].

A pesar de que estas sustancias de origen natural pueden presentar una estabilidad térmica inferior a las sintéticas (plastificantes convencionales), no suele ser un inconveniente cuando se incorporan a biopolímeros, ya que por lo general las temperaturas de procesado son relativamente bajas en comparación con los polímeros de origen fósil. Por ello en los últimos años, se han incrementado las investigaciones en la incorporación de estos aditivos en biopolímeros con el fin de alcanzar diversos objetivos: mejorar la compatibilidad entre mezclas de biopolímeros [79–81], para la mejora de procesado, propiedades mecánicas y ductilidad de formulaciones de biopolímeros con fibras naturales [52,54,55,58,59,82–84] o simplemente para mejorar las propiedades del biopolímero base [75,85–90].

## **I.7.1. USO DE ACEITES NATURALES EN BIOCOMPOSITES**

Existen diversos trabajos en los que se han desarrollado biocomposites basados en matrices termoplásticas biodegradables y fibras naturales en los que se ha adicionado diferentes aceites vegetales para mejorar el procesado, las propiedades mecánicas dúctiles de los biocompuestos y la compatibilidad matriz/fibra. El PLA con un 25 % de cáscara de almendra y adicionando 1 % de aceite epoxidado de lino (ELO) disminuye la rigidez e incrementa la deformación en rotura y la resistencia al impacto con respecto al compuesto sin aceite vegetal [55]. Este mismo comportamiento se observó en otra investigación en el que PLA se le incorporó un 20 % de harina de cáscara de avellana y entre un 7.5-22.5 % de aceite de lino epoxidado (ELO) [59]. La adición de diferentes aceites naturales, ELO y ESBO, entre un 5-20 % para la obtención de biocomposites de PLA con un 30 % de fibra de sisal, mostró resultados similares independientemente del aceite empleado. Se consiguió mejorar la resistencia al impacto y la capacidad de deformación a medida que se incrementaba el contenido de aceite y disminuir la rigidez del material por debajo del PLA virgen, consiguiendo con un 5 % de ESBO el valor más bajo [91]. También se ha comprobado que la incorporación entre 2.5 phr y 5 phr de aceites vegetales derivados del lino (ELO y MLO) en una formulación de PLA con 30 % de fibra de lino, mejora la tenacidad y estabilidad térmica del material [92].

También se ha investigado la adición de diferentes aceites vegetales (ELO, ESBO y MLO) a biocomposites de PBS con un 30 % de cáscara de almendra. Con los tres aceites se consiguió incrementar la ductilidad del material, la resistencia al impacto y el alargamiento a la rotura, obteniéndose los mejores resultados con el MLO [53].

En esta tesis, se han seleccionado tres aceites vegetales epoxidados: de linaza, de soja y de maíz, para estudiar el efecto en las propiedades de los biocomposites de TPS/cáscara de almendra.

## I.8. FIN DE VIDA DE LOS BIOCOSMOS

En los últimos años, Europa ha puesto en marcha una serie de estrategias, iniciativas legislativas y acuerdos voluntarios que buscan promover un enfoque de gestión del ciclo de vida del plástico eficaz en función de los recursos. El objetivo ya no solo se centra en reducir la producción y el uso de materiales y componentes plásticos, si no también minimizar el impacto ambiental de los residuos plásticos en el entorno.

Para ello existen diferentes vías de valorización de los residuos plásticos: reciclado mecánico, orgánico, químico y la incineración. En función del material de partida su vía de valorización será una u otra [93].

- **Reciclado mecánico:** es el método más establecido y ampliamente utilizado de reciclaje de desechos plásticos. El reciclado mecánico implica recolección de los plásticos post-consumo, pretratamiento, descontaminación y reprocesamiento. El reciclaje mecánico suele considerarse económicamente viable, especialmente para termoplásticos rígidos o espumas.
- **Reciclado orgánico:** es el método por el cual los plásticos biodegradables puede ser descompuesto por la actividad de los microorganismos (bacterias u hongos) en agua, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) y biomasa.
- **Reciclado químico:** en este método los residuos plásticos se convierten químicamente en productos químicos básicos, es decir, en monómeros u oligómeros. De este modo, los productos químicos obtenidos se pueden volver a emplear en la producción del material original.
- **Reciclado por incineración:** es el método por el cual los residuos plásticos se incineran y la energía se recupera. Se emplea especialmente para plásticos de muy baja calidad, mezclas o contaminados.

El reciclado mecánico ha sido objeto de estudio en poliésteres biodegradables, como el PLA. En primer lugar, porque durante el proceso de transformación se generan residuos plásticos [94], bien por producción defectuosa o recortes de piezas (bebederos, canales de distribución) y, en segundo lugar, por la posibilidad de reutilizar residuos de

post-consumo [95] con el fin de alargar la vida útil del material antes que sea depositado en una planta de compostaje. Se ha estudiado el reprocesado del PLA en distintos procesos de transformación. Uno de los procesos evaluados ha sido la extrusión en continuo hasta diez veces. El estudio reveló que las propiedades de tracción del PLA no dependían significativamente del número de ciclos de extrusión mientras que la resistencia al impacto y viscosidad disminuían claramente y al aumentar los ciclos de extrusión [95]. Por el contrario, cuando el material se procesaba por inyección, los valores de resistencia a la tracción, tensión de rotura, dureza y viscosidad disminuían progresivamente desde el primer procesado [94]. Esta pérdida de propiedades mecánicas se debe a la rotura de la cadena durante el procesado, lo que produce una disminución significativa del peso molecular [96]. Otro estudio, además de corroborar la pérdida de propiedades mecánicas con el número de ciclos de inyección, señala el cambio de color que experimentan las piezas inyectadas, intensificándose a medida que se incrementan los ciclos de procesado [97]. Recientemente, se ha estudiado el efecto del secado de una mezcla de PLA/PBAT antes del reprocesado. La caracterización reológica ha mostrado que cuando la muestra se procesa después del secado, se observa una degradación menor ya que se minimizaba la degradación por hidrólisis de los componentes. Sin embargo, independientemente de haber secado o no la mezcla, tras cinco procesados por extrusión las propiedades mecánicas no disminuyen significativamente [98].

A diferencia del PLA, hay pocos estudios disponibles sobre el reciclaje mecánico de otros biopolímeros puros como los PHA o los TPS. El PHA puede ser reciclado mecánicamente, asumiendo pérdida de peso molecular y propiedades mecánicas [96]. En cuanto al TPS, se constató a través de un estudio comparativo que la capacidad de reprocesado dependía de la estructura química del polímero. Mientras una de las referencias, Mater-Bi TF01U/095R, podía ser reprocesada hasta 10 veces, la otra, Mater-Bi YI014U/C, no era viable por la gran pérdida de propiedades mecánicas que experimentaba el material desde el primer reprocesado [99].

El reciclado de mezclas de bioplásticos también se ha investigado. Especial atención merecen las mezclas de plásticos de base biológica y base petrolífera (bioplásticos híbridos), por las ventajas que presentan. En primer lugar, se consideran más sostenibles que los polímeros sintéticos puros debido a la sustitución parcial del polímero

procedente del petróleo por polímeros de origen natural. En segundo lugar, mediante estas mezclas, las limitaciones que presentan los bioplásticos se ven mejoradas. Por ejemplo, el PLA puro presenta limitaciones como elevada rigidez, baja resistencia al impacto y baja estabilidad térmica. La adición de otros polímeros es una alternativa viablemente económica para mejorar estas deficiencias. Por ejemplo, entre las mezclas preparadas, se ha evaluado el proceso de reciclado mecánico en mezclas 50/50 de PLA/PS [100]. La viscosidad aparente de la mezcla de PLA/PS disminuyó uniformemente con los ciclos de reprocesado. El módulo de Young no se vio afectado significativamente hasta después de cuatro ciclos de procesado. El TPS, presenta una baja resistencia a la humedad, baja resistencia a la temperatura, fragilidad y fácil migración de plastificantes se ha mezclado con diferentes polímeros biodegradables y no biodegradables. Se ha estudiado mezclas de TPS con PCL [101]. El reprocesado de estas mezclas por extrusión, reveló que después de cinco procesos de extrusión sólo se producía una ligera disminución en las propiedades reológicas y mecánicas. También se ha estudiado la incorporación de almidón de maíz a LDPE reciclado, con el fin de minimizar el consumo de polímero sintético y mejorar la biodegradabilidad de la mezcla [102].

El reciclado mecánico de biopolímeros reforzados con fibras naturales tienen menos posibilidades de reciclado mecánico que el propio material, porque los biocompuestos son más sensibles a la degradación termomecánica [96]. En biocompuestos basados en PLA y fibra de lino, incorporada entre un 20-30 %, el reprocesado produce una disminución del peso molecular, rotura de las fibras. Sin embargo, las propiedades mecánicas se conservan hasta el tercer ciclo de inyección [96]. Otro estudio de reciclabilidad de PLA/sisal ha demostrado que, hasta tres ciclos de extrusión, puede utilizarse para fabricar productos para aplicaciones no estructurales de baja a media resistencia [103]. También se ha estudiado el reprocesado de biocompuestos basados en poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) y polvo de grano de café. De la caracterización térmica realizada se observa que la estabilidad térmica se reduce ligeramente debido a la reducción del peso molecular durante el proceso de reciclado. La resistencia a la tracción y el módulo de tracción de los biocompuestos también se redujo ligeramente mientras que el porcentaje de deformación en ruptura experimentó un incremento muy sutil [104].

En general, la reciclabilidad de biocompuestos, basados tanto en polímeros procedentes del petróleo como en biopolímeros, suele garantizarse hasta varios ciclos de reprocesamiento por haber mantenido las propiedades mecánicas. Sin embargo, en el caso de materiales biodegradables/compostables como sus biocomposites, la mejor vía de valorización es el reciclado orgánico, ya que se trata de materiales que se degradan en condiciones de compost.

## I.9. REFERENCIAS

- [1] Blasco, C. Las Familias Millenials Quieren Juguetes Sostenibles Para Sus Hijos. *Juguetes B2B*. 2020, pp 126–129.
- [2] Costa, M. Sostenibilidad En El Mercado de Los Juguetes. Ibi 2020.
- [3] Faruk, O.; Bledzki, A. K.; Fink, H. P.; Sain, M. Biocomposites Reinforced with Natural Fibers: 2000-2010. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (11), 1552–1596. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>.
- [4] Molelekwa, G. F.; Reddy, A. B.; Sadiku, E. R.; Owonubi, S. J.; Agboola, O.; Sivanjineyulu, V.; Jayaramudu, T.; Manjula, B. *Biocomposites from Renewable Resources: Preparation and Applications of Chitosan-Clay Nanocomposites*; 2017. <https://doi.org/10.1002/9781119441632.ch158>.
- [5] Vink, E. T. H.; Rábago, K. R.; Glassner, D. A.; Gruber, P. R. Applications of Life Cycle Assessment to NatureWorks™ Polylactide (PLA) Production. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80* (3), 403–419. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00372-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00372-5).
- [6] Ventures, T. *A c t i v i d a d e s 2 0 0 7* Entidades Constituyentes. **2007**, No. May 2014.
- [7] Nafchi, A. M.; Moradpour, M.; Saeidi, M.; Alias, A. K. Thermoplastic Starches: Properties, Challenges, and Prospects. *Starch/Staerke* **2013**, *65* (1–2), 61–72. <https://doi.org/10.1002/star.201200201>.

- [8] Tadini, C. C. *Bio-Based Materials from Traditional and Nonconventional Native and Modified Starches*; Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809439-6.00002-9>.
- [9] Tester, R. F.; Karkalas, J.; Qi, X. Starch - Composition, Fine Structure and Architecture. *J. Cereal Sci.* **2004**, 39 (2), 151–165. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2003.12.001>.
- [10] Arroyo Rosas, K. Tesis de Maestria. Instituto Politecnico Nacional. **2008**, 77.
- [11] Avil, G. R. Obtencion y Caracterizacion de Un Polimero Biodegradable a Partir Del Almidon de Yuca. *Ingeniería y Cienc.* **2006**, 2, 5–28.
- [12] Pérez, S.; Baldwin, P. M.; Gallant, D. J. *Structural Features of Starch Granules I*, Third Edit.; Elsevier Inc., 2009. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746275-2.00005-7>.
- [13] Bello Perez, L. A.; Agama-Acevedo, E. *Starch*; Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809439-6.00001-7>.
- [14] Torró, R. M.; Greus, A. R. Desarrollo Y Caracterización De Biocomposites Enfibrados Procedentes. **2010**, 334.
- [15] Hernández, M. G. L. Efecto Del Grado de Retrogradación Del Almidón, En El Contenido de Fibra Dietética, En Masa y Tortilla de Maíz Blanco Nixtamalizado. **2014**.
- [16] Mathew, A. P.; Dufresne, A. Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties. *Biomacromolecules* **2002**, 3 (5), 1101–1108. <https://doi.org/10.1021/bm020065p>.
- [17] Shrestha, A. K.; Halley, P. J. *Starch Modification to Develop Novel Starch-Biopolymer Blends: State of Art and Perspectives*; Elsevier B.V., 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53730-0.00022-1>.
- [18] Franssen, M. C. R.; Boeriu, C. G. *Chemically Modified Starch; Allyl- and Epoxy-*

- Starch Derivatives: Their Synthesis and Characterization*; Elsevier B.V., 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53730-0.00027-0>.
- [19] Chaléat, C.; Halley, P. J.; Truss, R. W. Mechanical Properties of Starch-Based Plastics. *Starch Polym. From Genet. Eng. to Green Appl.* **2014**, 187–209. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53730-0.00023-3>.
- [20] Encalada, K. An Overview of Starch-Based Biopolymers and Their Biodegradability Una Revisión Sobre Biopolímeros Con Base En Almidón y Su Biodegradabilidad. *Cienc. e Ing.* **2018**, 39 (3), 245–258.
- [21] Debiagi, F.; Mello, L. R. P. F.; Mali, S. *Thermoplastic Starch-Based Blends: Processing, Structural, and Final Properties*; Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809439-6.00006-6>.
- [22] Laycock, B. G.; Halley, P. J. *Starch Applications: State of Market and New Trends*; Elsevier B.V., 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53730-0.00026-9>.
- [23] European Bioplastics <https://www.european-bioplastics.org/about-us/members-membership/members-list/> (accessed Sep 3, 2020).
- [24] Vroman, I.; Tighzert, L. Biodegradable Polymers. *Materials (Basel)*. **2009**, 2 (2), 307–344. <https://doi.org/10.3390/ma2020307>.
- [25] Materbi - bioplastica biodegradabile e compostabile. L'originale. <https://materbi.com/es/> (accessed Apr 24, 2021).
- [26] Chandramohan, D.; Marimuthu, K. A REVIEW ON NATURAL FIBERS. **2011**, 8 (August), 194–206.
- [27] Jawaid, M.; Paridah, M. T.; Saba, N. *Introduction to Biomass and Its Composites*; Elsevier Ltd., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100959-8.00001-9>.
- [28] Ray, D.; Sain, S. *Plant Fibre Reinforcements*; Elsevier Ltd., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100793-8.00001-6>.
- [29] Hao, L. C.; Sapuan, S. M.; Hassan, M. R.; Sheltami, R. M. *Natural Fiber*



- Reinforced Vinyl Polymer Composites*; Elsevier Ltd, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102160-6.00002-0>.
- [30] John, M. J.; Thomas, S. Biofibres and Biocomposites. **2008**, *71*, 343–364.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.040>.
- [31] Azwa, Z. N.; Yousif, B. F.; Manalo, A. C.; Karunasena, W. A Review on the Degradability of Polymeric Composites Based on Natural Fibres. *Mater. Des.* **2013**, *47*, 424–442. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.025>.
- [32] Thakur, V. K.; Thakur, M. K. Processing and Characterization of Natural Cellulose Fibers/Thermoset Polymer Composites. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *109*, 102–117.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.039>.
- [33] Angulo Suarez, I. M. Estudio, Caracterización y Validación de La Fibra de La Platanera Para Su Uso Como Refuerzo En La Conformación de Piezas Obtenidas a Partir de Procesos de Transformación de Plásticos, Universidad de las Palmas de Gran Canaria, 2013.
- [34] Pickering, K. L.; Efendy, M. G. A.; Le, T. M. Composites : Part A A Review of Recent Developments in Natural Fibre Composites and Their Mechanical Performance. **2016**, *83*, 98–112.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038>.
- [35] Antunes, F. J. A.; Figueiredo, J. L. 99/03241 Pyrolysis Kinetics of Lignocelulosic Materials—Three Independent Reactions Model. *Fuel Energy Abstr.* **1999**, *40* (5), 340. [https://doi.org/10.1016/s0140-6701\(99\)91196-7](https://doi.org/10.1016/s0140-6701(99)91196-7).
- [36] Dhakal, H. N.; Zhang, Z. Y.; Richardson, M. O. W. Effect of Water Absorption on the Mechanical Properties of Hemp Fibre Reinforced Unsaturated Polyester Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67* (7–8), 1674–1683.  
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.06.019>.
- [37] Eslah, F.; Jonoobi, M.; Faezipour, M.; Ashori, A. Chemical Modification of Soybean Flour-Based Adhesives Using Acetylated Cellulose Nanocrystals. *Polym. Compos.* **2018**, *39* (10), 3618–3625. <https://doi.org/10.1002/pc.24389>.

- [38] Cortés, V.; Manuel, J.; Talens, P.; Blasco, J.; Lerma-garcía, M. J. A Comparison between NIR and ATR-FTIR Spectroscopy for Varietal Differentiation of Spanish Intact Almonds. *Food Control* **2018**, *94* (May), 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.07.020>.
- [39] Gassan, J.; Gutowski, V. S. Effects of Corona Discharge and UV Treatment on the Properties of Jute-Fibre Epoxy Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2000**, *60* (15), 2857–2863. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00168-8](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00168-8).
- [40] Morshed, M. M.; Alam, M. M.; Daniels, S. M. Plasma Treatment of Natural Jute Fibre by RIE 80 plus Plasma Tool. *Plasma Sci. Technol.* **2010**, *12* (3), 325–329. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/12/3/16>.
- [41] Cordeiro, C. R. Plasma Treatment of Natural Fibers to Improve Fiber-Matrix Compatibility Rafael. *Thesis COPPE/UFRJ* **2016**, No. 1, 129. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2393.0000>.
- [42] Haydaruzzaman; Khan, R. A.; Khan, M. A.; Khan, A. H.; Hossain, M. A. Effect of Gamma Radiation on the Performance of Jute Fabrics-Reinforced Polypropylene Composites. *Radiat. Phys. Chem.* **2009**, *78* (11), 986–993. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.06.011>.
- [43] Balla, V. K.; Kate, K. H.; Satyavolu, J.; Singh, P.; Tadimeti, J. G. D. Additive Manufacturing of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites: Processing and Prospects. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *174* (May), 106956. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106956>.
- [44] Kabir, M. M.; Wang, H.; Lau, K. T.; Cardona, F. Composites : Part B Chemical Treatments on Plant-Based Natural Fibre Reinforced Polymer Composites : An Overview. *Compos. Part B* **2012**, *43* (7), 2883–2892. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053>.
- [45] La Mantia, F. P.; Morreale, M. Green Composites: A Brief Review. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42* (6), 579–588. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.01.017>.

- [46] Agroinformacion.com. La producción mundial de almendra alcanzará las 1,29 millones de toneladas, un 2,34 % más <https://agroinformacion.com/la-produccion-mundial-de-almendra-alcanzara-las-129-millones-de-toneladas-un-234-mas/> (accessed May 15, 2020).
- [47] Li, X.; Liu, Y.; Hao, J.; Wang, W. Study of Almond Shell Characteristics. **2018**. <https://doi.org/10.3390/ma11091782>.
- [48] Essabir, H.; Nekhlaoui, S.; Malha, M.; Bensalah, M. O.; Arrakhiz, F. Z.; Qaiss, A.; Bouhfid, R. Bio-Composites Based on Polypropylene Reinforced with Almond Shells Particles : Mechanical and Thermal Properties. *Mater. Des.* **2013**, *51*, 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.04.031>.
- [49] Ledbetter, C. A. Shell Cracking Strength in Almond ( *Prunus Dulcis* [ Mill .] D . A . Webb .) and Its Implication in Uses as a Value-Added Product. **2008**, *99*, 5567–5573. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.059>.
- [50] Ahmedna, M.; Marshall, W. E.; Husseiny, A. A.; Goktepe, I.; Rao, R. M. The Use of Nutshell Carbons in Drinking Water Filters for Removal of Chlorination By-Products. **2004**, *1097* (August), 1092–1097. <https://doi.org/10.1002/jctb.1087>.
- [51] Jahanban, A.; Jamei, R.; Jahanban, R. The Importance of Almond ( *Prunus Amygdalus L .* ) and Its by-Products. *Food Chem.* **2010**, *120* (2), 349–360. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.063>.
- [52] Ramos, M.; Dominici, F.; Luzi, F.; Jiménez, A.; Garrigós, M. C.; Torre, L.; Puglia, D. Effect of Almond Shell Waste on Physicochemical Properties of Polyester-Based Biocomposites. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12* (4). <https://doi.org/10.3390/POLYM12040835>.
- [53] Liminana, P.; Garcia-Sanoguera, D.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Montanes, N. Development and Characterization of Environmentally Friendly Composites from Poly(Butylene Succinate) (PBS) and Almond Shell Flour with Different Compatibilizers. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *144* (January), 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.031>.

- [54] Liminana, P.; Garcia-Sanoguera, D.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Montanes, N. Optimization of Maleinized Linseed Oil Loading as a Biobased Compatibilizer in Poly(Butylene Succinate) Composites with Almond Shell Flour. *Materials (Basel)*. **2019**, *12* (5), 1–14. <https://doi.org/10.3390/ma12050685>.
- [55] Carbonell-Verdu, A.; Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Balart, R.; Torres-Giner, S.; Garcia-Garcia, D. Effect of Different Compatibilizers on Injection-Molded Green Composite Pieces Based on Polylactide Filled with Almond Shell Flour. *Composites Part B: Engineering*. 2018, pp 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.017>.
- [56] Pirayesh, H.; Khazaeian, A. Using Almond (*Prunus Amygdalus L.*) Shell as a Bio-Waste Resource in Wood Based Composite. *Compos. Part B Eng.* **2012**, *43* (3), 1475–1479. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.06.008>.
- [57] Valdés, A.; Fenollar, O.; Beltrán, A.; Balart, R.; Fortunati, E.; Kenny, J. M.; Garrigós, M. C. Characterization and Enzymatic Degradation Study of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone)-Based Biocomposites from Almond Agricultural by-Products. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *132*, 181–190. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.023>.
- [58] Matrix, P. B. S.; Liminana, P.; Quiles-carrillo, L.; Boronat, T.; Balart, R. The Effect of Varying Almond Shell Flour ( ASF ) Loading in Composites with Poly ( Butylene Succinate Linseed Oil ( MLO ) ). **2018**. <https://doi.org/10.3390/ma11112179>.
- [59] Balart, J. F.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; S, L. Processing and Characterization of High Environmental Efficiency Composites Based on PLA and Hazelnut Shell Flour ( HSF ) with Biobased Plasticizers Derived from Epoxidized Linseed Oil ( ELO ). **2016**, *86*, 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.063>.
- [60] Deniz, F. Dye Removal by Almond Shell Residues: Studies on Biosorption Performance and Process Design. *Mater. Sci. Eng. C* **2013**, *33* (5), 2821–2826. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.03.009>.

- [61] Almendras de la Mancha <https://almendrasdelamancha.com/es/variedades-de-almendros> (accessed Sep 15, 2019).
- [62] Cilment Sirvent, J. F. *Informe Sobre Las Variedades de Almendra*.
- [63] Bhongade, A. S.; Kumar Thakur, K.; Radkar, D. B. Effect of Fillers in Glass Matrix Composite Material Suitable for Light Weight and High Thermal Strength Applications. *Mater. Today Proc.* **2020**, No. xxxx, 0–4. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.265>.
- [64] Jawaid, M.; Khalil, H. P. S. A. Cellulosic / Synthetic Fibre Reinforced Polymer Hybrid Composites : A Review. *Carbohydr. Polym.* **2015**, 86 (1), 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.043>.
- [65] Singh, T.; Gangil, B.; Singh, B.; Kant, S.; Biswas, D. Natural-Synthetic Fiber Reinforced Homogeneous and Functionally Graded Vinylester Composites : Effect of Bagasse-Kevlar Hybridization on Wear Behavior. *Integr. Med. Res.* **2019**, No. x x, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.071>.
- [66] Yashas Gowda, T. G.; Sanjay, M. R.; Subrahmanya Bhat, K.; Madhu, P.; Senthamarai kannan, P.; Yogesha, B. Polymer Matrix-Natural Fiber Composites: An Overview. *Cogent Eng.* **2018**, 5 (1), 1–13. <https://doi.org/10.1080/23311916.2018.1446667>.
- [67] Moriana, R.; Vilaplana, F.; Karlsson, S.; Ribes-greus, A. Composites : Part A Improved Thermo-Mechanical Properties by the Addition of Natural Fibres in Starch-Based Sustainable Biocomposites. *Compos. Part A* **2011**, 42 (1), 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.10.001>.
- [68] Gironès, J.; López, J. P.; Mutjé, P.; Carvalho, A. J. F.; Curvelo, A. A. S.; Vilaseca, F. Natural Fiber-Reinforced Thermoplastic Starch Composites Obtained by Melt Processing. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, 72 (7), 858–863. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.02.019>.
- [69] Elfehri Borchani, K.; Carrot, C.; Jaziri, M. Biocomposites of Alfa Fibers Dispersed in the Mater-Bi® Type Bioplastic: Morphology, Mechanical and Thermal

- Properties. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2015**, *78*, 371–379. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.023>.
- [70] Lopez, J. P.; Vilaseca, F.; Barberà, L.; Bayer, R. J.; Pèlach, M. A.; Mutjé, P. Processing and Properties of Biodegradable Composites Based on Mater-Bi® and Hemp Core Fibres. *Resour. Conserv. Recycl.* **2012**, *59*, 38–42. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.06.006>.
- [71] Scaffaro, R.; Maio, A.; Lopresti, F. Physical Properties of Green Composites Based on Poly-Lactic Acid or Mater-Bi® Filled with Posidonia Oceanica Leaves. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2018**, *112* (June), 315–327. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.06.024>.
- [72] Elfehri, K.; Carrot, C.; Jaziri, M. Composites : Part A Biocomposites of Alfa Fibers Dispersed in the Mater-Bi Ò Type Bioplastic : Morphology , Mechanical and Thermal Properties. *Compos. PART A* **2015**, *78*, 371–379. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.023>.
- [73] Vallejos, M. E.; Curvelo, A. A. S.; Teixeira, E. M.; Mendes, F. M.; Carvalho, A. J. F.; Felissia, F. E.; Area, M. C. Composite Materials of Thermoplastic Starch and Fibers from the Ethanol-Water Fractionation of Bagasse. *Ind. Crops Prod.* **2011**, *33* (3), 739–746. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.01.014>.
- [74] Bueno Ferrer, C. Bio-Compuestos Termoplásticos Basados En Aceites Vegetales. Estudio de Su Aplicabilidad Al Envasado de Alimentos. *Univ. Alicant.* **2012**, 1–229.
- [75] Choi, J. S.; Park, W. H. Effect of Biodegradable Plasticizers on Thermal and Mechanical Properties of Poly(3-Hydroxybutyrate). *Polym. Test.* **2004**, *23* (4), 455–460. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2003.09.005>.
- [76] Yang, Y.; Huang, J.; Zhang, R.; Zhu, J. Designing Bio-Based Plasticizers: Effect of Alkyl Chain Length on Plasticization Properties of Isosorbide Diesters in PVC Blends. *Mater. Des.* **2017**, *126* (December 2016), 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.005>.

- [77] Samarth, N. B.; Mahanwar, P. A. Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material—Review. *Open J. Org. Polym. Mater.* **2015**, *05* (01), 1–22. <https://doi.org/10.4236/ojopm.2015.51001>.
- [78] Polit, U.; Val, C. D. E. Tesis Doctoral “. **2020**.
- [79] Xiong, Z.; Li, C.; Ma, S.; Feng, J.; Yang, Y.; Zhang, R.; Zhu, J. The Properties of Poly(Lactic Acid)/Starch Blends with a Functionalized Plant Oil: Tung Oil Anhydride. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *95* (1), 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.054>.
- [80] Xiong, Z.; Zhang, L.; Ma, S.; Yang, Y.; Zhang, C.; Tang, Z.; Zhu, J. Effect of Castor Oil Enrichment Layer Produced by Reaction on the Properties of PLA/HDI-g-Starch Blends. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *94* (1), 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.038>.
- [81] Ferri, J. M.; Fenollar, O.; Balart, R. The Effect of Maleinized Linseed Oil ( MLO ) on Mechanical Performance of Poly ( Lactic Acid ) -Thermoplastic Starch ( PLA-TPS ) Blends. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *147*, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.082>.
- [82] Chen, T.; Wu, Y.; Qiu, J.; Fei, M.; Qiu, R.; Liu, W. Interfacial Compatibilization via In-Situ Polymerization of Epoxidized Soybean Oil for Bamboo Fibers Reinforced Poly(Lactic Acid) Biocomposites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2020**, *138* (August), 106066. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106066>.
- [83] Hosseinihashemi, S. K.; Eshghi, A.; Ayrilmis, N.; Khademislam, H. Thermal Analysis and Morphological Characterization of Thermoplastic Composites Filled with Almond Shell Flour/Montmorillonite. *BioResources* **2016**, *11* (3), 6768–6779. <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.6768-6779>.
- [84] Liminana, P.; Balart, R.; Montanes, N. Development and Characterization of Environmentally Friendly Composites from Poly ( Butylene Succinate ) ( PBS ) and Almond Shell Fl Our with Di Ff Erent Compatibilizers. *Compos. Part B* **2018**, *144* (January), 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.031>.

- [85] Chieng, B. W.; Ibrahim, N. A.; Then, Y. Y.; Loo, Y. Y. Epoxidized Vegetable Oils Plasticized Poly(Lactic Acid) Biocomposites: Mechanical, Thermal and Morphology Properties. **2014**, 16024–16038. <https://doi.org/10.3390/molecules191016024>.
- [86] Garcia-garcia, D.; Ferri, J. M.; Montanes, N.; Lopez-martinez, J.; Balart, R. Plasticization Effects of Epoxidized Vegetable Oils on Mechanical Properties of Poly ( 3-Hydroxybutyrate ). **2016**, 2016 (February). <https://doi.org/10.1002/pi.5164>.
- [87] Carbonell-verdu, A.; Samper, M. D.; Garcia-garcia, D.; Sanchez-nacher, L.; Balart, R. Plasticization e Ff Ect of Epoxidized Cottonseed Oil ( ECSO ) on Poly ( Lactic Acid ). *Ind. Crop. Prod.* **2017**, 104 (June 2016), 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.050>.
- [88] Garcia-garcia, D.; Fenollar, O.; Fombuena, V.; Lopez-martinez, J.; Balart, R. Improvement of Mechanical Ductile Properties of Poly ( 3-Hydroxybutyrate ) by Using Vegetable Oil Derivatives. *1600330*, 1–12. <https://doi.org/10.1002/mame.201600330>.
- [89] Tee, Y. B.; Talib, R. A.; Abdan, K.; Chin, N. L.; Basha, R. K.; Md Yunos, K. F. Comparative Study of Chemical, Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of Poly(Lactic Acid) Plasticized with Epoxidized Soybean Oil and Epoxidized Palm Oil. *BioResources* **2016**, 11 (1), 1518–1540. <https://doi.org/10.15376/biores.11.1.1518-1540>.
- [90] Ruellan, A.; Guinault, A.; Sollogoub, C.; Chollet, G.; Ait-Mada, A.; Ducruet, V.; Domenek, S. Industrial Vegetable Oil By-Products Increase the Ductility of Polylactide. *Express Polym. Lett.* **2015**, 9 (12), 1087–1103. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.98>.
- [91] Orue, A.; Eceiza, A.; Arbelaiz, A. Industrial Crops & Products Preparation and Characterization of Poly ( Lactic Acid ) Plasticized with Vegetable Oils and Reinforced with Sisal Fi Bers. *Ind. Crop. Prod.* **2018**, 112 (November 2017), 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.11.011>.



- [92] Agüero, Á.; Lascano, D.; Garcia-Sanoguera, D.; Fenollar, O.; Torres-Giner, S. Valorization of Linen Processing By-Products for the Development of Injection-Molded Green Composite Pieces of Polylactide with Improved Performance. *Sustain.* **2020**, *12* (2). <https://doi.org/10.3390/su12020652>.
- [93] Hahladakis, J. N.; Iacovidou, E.; Gerassimidou, S. *Plastic Waste in a Circular Economy*; Elsevier Inc., 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817880-5.00019-0>.
- [94] Pillin, I.; Montrelay, N.; Bourmaud, A.; Grohens, Y. Effect of Thermo-Mechanical Cycles on the Physico-Chemical Properties of Poly(Lactic Acid). *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93* (2), 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.12.005>.
- [95] Zenkiewicz, M.; Richert, J.; Rytlewski, P.; Moraczewski, K.; Stepczyńska, M.; Karasiewicz, T. Characterisation of Multi-Extruded Poly(Lactic Acid). *Polym. Test.* **2009**, *28* (4), 412–418. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.01.012>.
- [96] Soroudi, A.; Jakubowicz, I. Recycling of Bioplastics, Their Blends and Biocomposites: A Review. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (10), 2839–2858. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.07.025>.
- [97] Agüero, A.; Morcillo, M. del C.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T.; Lascano, D.; Torres-Giner, S.; Fenollar, O. Study of the Influence of the Reprocessing Cycles on the Final Properties of Polylactide Pieces Obtained by Injection Molding. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11* (12). <https://doi.org/10.3390/polym11121908>.
- [98] Paolo, F.; Mantia, L.; Botta, L.; Mistretta, M. C.; Fiore, A. Di; Titone, V. Recycling of a Biodegradable Polymer Blend. **2020**.
- [99] Lopez, J. P.; Girones, J.; Mendez, J. A.; Puig, J.; Pelach, M. A. Recycling Ability of Biodegradable Matrices and Their Cellulose-Reinforced Composites in a Plastic Recycling Stream. *J. Polym. Environ.* **2012**, *20* (1), 96–103. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0333-1>.

- [100] Hamad, K.; Kaseem, M.; Deri, F. Effect of Recycling on Rheological and Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid)/Polystyrene Polymer Blend. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46* (9), 3013–3019. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5179-8>.
- [101] La Mantia, F.P, Scaffaro, R, Bastioli, C. Recycling of a Starch-Based Biodegradable Polymer. *Macromol. Symp.* **2002**, *180*, 133–140.
- [102] Pedroso, A. G.; Rosa, D. S. Mechanical, Thermal and Morphological Characterization of Recycled LDPE/Corn Starch Blends. *Carbohydr. Polym.* **2005**, *59* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.018>.
- [103] Chaitanya, S.; Singh, I.; Song, J. II. Recyclability Analysis of PLA/Sisal Fiber Biocomposites. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *173* (March), 106895. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.106>.
- [104] T, S. M. K.; Yorseng, K.; N, R.; Siengchin, S.; Ayrilmis, N.; A, V. R. Mechanical and Thermal Properties of Spent Coffee Bean Filler/Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) Biocomposites: Effect of Recycling. *Process Saf. Environ. Prot.* **2019**, *124*, 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.02.008>.

## **II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN**

## II.1. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Durante los últimos años, se ha incrementado la sensibilidad en torno a las cuestiones ambientales derivadas del uso de los materiales basados en el petróleo y el impacto de éstos en el medio ambiente.

La concienciación social y ambiental adquirida por parte de los consumidores ha hecho que industrias tradicionales, como la del juguete, se adapten a los nuevos modelos de consumidores que, cada vez más, apuestan por encontrar productos más sostenibles y más respetuosos con el medio ambiente.

El sector del juguete quiere dar respuesta a las demandas que las nuevas generaciones de consumidores están planeando y es por ello que algunas empresas han lanzado su propia línea de productos fabricados con materiales plásticos de origen biológico. La posibilidad de sustituir los plásticos de origen fósil por estos nuevos materiales, donde el uso del plástico está ampliamente extendido, representa una alternativa sostenible y eficaz para contribuir, significativamente, a reducir la dependencia de recursos fósiles.

A pesar de conocerse muchos tipos de bioplásticos, una de las principales limitaciones es su coste. Una buena alternativa sería reducir la fracción polimérica incorporando residuos procedentes de desechos de industrias agroalimentarias a polímeros biodegradables al tiempo que permite trabajar en base al concepto de economía circular.

Teniendo en cuenta las consideraciones citadas anteriormente, en la presente tesis doctoral la principal hipótesis de trabajo que se plantea es la revalorización de un subproducto de la industria agroalimentaria mediante su empleo para la obtención de una serie de materiales compuestos potencialmente aplicables al sector juguetero y producto infantil, con un alto rendimiento medioambiental. Para ello, dicho subproducto se empleará en forma de partícula que actúe como carga de relleno en una matriz polimérica biodegradable de almidón termoplástico (TPS).

### **II.1.1. OBJETIVOS GENERALES**

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo y caracterización de materiales compuestos basados en una matriz polimérica biodegradable y cáscara de almendra, como relleno, con alto rendimiento ecológico, aptos para ser procesados por inyección y con propiedades mecánicas, térmicas y estéticas que permitan su uso en el sector del juguete.

### **II.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para alcanzar el objetivo general propuesto, se plantearon una serie de objetivos particulares:

1. Formular y desarrollar materiales biocompuestos basados en una matriz de almidón termoplástico con polvo de cáscara de almendra (ASP) procedente de diferentes variedades de cáscara de almendra. Analizar la influencia de la variedad en las propiedades mecánicas y térmicas del material.
2. Formular y desarrollar materiales biocompuestos basados en una matriz de almidón termoplástico con polvo de cáscara de almendra. Analizar la influencia del tamaño de partícula de la cáscara de almendra en las propiedades mecánicas, térmicas y físicas del material.
3. Formular y desarrollar materiales biocompuestos basados en una matriz de almidón termoplástico con polvo de cáscara de almendra. Analizar la influencia del contenido de cáscara de almendra, en peso, en las propiedades mecánicas, térmicas y físicas del material.
4. Formular y desarrollar materiales compuestos basados en una matriz de almidón termoplástico con polvo de cáscara de almendra incorporando diferentes aceites vegetales epoxidados: ELO, ESBO y ECO para disminuir la rigidez y fragilidad.

5. Analizar la eficacia del ELO, ESBO y ECO como compatibilizante y/o plastificante del biocompuesto TPS/Cáscara de almendra variando su concentración, con el fin de determinar la concentración óptima para obtener una resistencia a impacto y capacidad de deformación mejorada, manteniendo unas prestaciones globales también adecuadas.
6. Analizar y determinar la posibilidad de reprocesar el TPS y los biocomposites de TPS/ASP desarrollados.

## II.2. PLANIFICACIÓN

Para alcanzar los objetivos planteados se plantea el siguiente programa de trabajo estructurado en fases, tareas y actividades.

❖ **FASE 1: DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE BIOCOPUESTOS DE TPS/ASP CON UN CONTENIDO DEL 30 % EN PESO DE ASP DE DIFERENTES VARIEDADES.**

**Tarea 1.1: Caracterización de las diferentes variedades de cáscara de almendra.**

**Actividad 1.1.1** Determinación cualitativa de los principales constituyentes: hemicelulosa, celulosa y lignina de cada variedad de cáscara de almendra mediante análisis termogravimétrico (TGA).

**Actividad 1.1.2** Determinación de la cristalinidad de cada variedad de cáscara de almendra mediante difracción de rayos X (XRD).

**Actividad 1.1.3** Determinación de la composición química de las diferentes variedades de cáscara de almendra mediante espectroscopía infrarroja (FTIR).

**Actividad 1.1.4** Caracterización morfológica de las diferentes variedades de cáscara de almendra.

**Tarea 1.2: Fabricación de biocomposites TPS/ASP con diferentes variedades de cáscara de almendra.**

**Actividad 1.2.1** Extrusión-compounding de biocompuestos TPS/ASP con 30 % en peso de ASP de diferentes variedades de cáscara de almendra

**Actividad 1.2.2** Inyección de biocompuestos TPS/ASP con diferentes variedades de cáscara de almendra para la obtención de probetas normalizadas.

**Tarea 1.3: Caracterización mecánica de biocomposites TPS/ASP con diferentes variedades de cáscara de almendra.**

**Actividad 1.3.1** Ensayo de tracción de probetas normalizadas para la obtención de los siguientes parámetros: Módulo de Young, alargamiento a la rotura, tensión a la rotura.

**Actividad 1.3.2** Ensayo de flexión sobre probetas normalizadas para la obtención de los siguientes parámetros: Módulo de Flexión, deformación en rotura, tensión a la rotura.

**Actividad 1.3.3** Ensayo de impacto Charpy sobre probetas normalizadas para la determinación de la resiliencia.

**Actividad 1.3.4** Ensayo de dureza Shore D sobre probetas normalizadas.

**Tarea 1.4: Caracterización de la morfología de fractura de los biocomposites TPS/ASP con diferentes variedades de cáscara de almendra.**

**Actividad 1.4.1** Evaluación y estudio de la morfología de fractura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

**Tarea 1.5: Caracterización térmica de biocomposites TPS/ASP con diferentes variedades de cáscara de almendra.**

**Actividad 1.5.1** Determinación de las transiciones térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

**Actividad 1.5.2** Determinación de la estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico (TGA).

**Tarea 1.6: Análisis y síntesis de resultados**

**Actividad 1.6.1** Análisis de resultados obtenidos. Síntesis de resultados y redacción de artículo científico para difusión/divulgación en revistas del listado JCR.

❖ **FASE 2: DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE BIOCOSMOS DE TPS/ASP CON UN CONTENIDO DEL 30 % EN PESO DE ASP CON DIFERENTE TAMAÑO DE PARTÍCULA.**

**Tarea 2.1: Fabricación de biocomposites TPS/ASP con diferentes con diferentes tamaños de partícula de ASP**

**Actividad 2.1.1** Triturado de la ASP. Tamizado en los diferentes tamaños de partícula ( $p < 0.05$ ,  $0.05 < p < 0.08$ ,  $0.08 < p < 0.125$ ,  $0.125 < p < 0.250$  mm).

**Actividad 2.1.2** Extrusión-compounding de biocompuestos TPS/ASP con 30 % en peso de ASP con diferente tamaño de partícula

**Actividad 2.1.3** Inyección de biocompuestos TPS/ASP con diferente tamaño de partícula para la obtención de probetas normalizadas.



**Tarea 2.2: Caracterización mecánica de biocomposites TPS/ASP con diferente tamaño de partícula de ASP.**

**Actividad 2.2.1** Ensayo de tracción de probetas normalizadas para la obtención de los siguientes parámetros: Módulo de Young, alargamiento a la rotura, tensión a la rotura.

**Actividad 2.2.2** Ensayo de flexión sobre probetas normalizadas para la obtención de los siguientes parámetros: Módulo de Flexión, deformación en rotura, tensión a la rotura.

**Actividad 2.2.3** Ensayo de impacto Charpy sobre probetas normalizadas para la determinación de la resiliencia.

**Actividad 2.2.4** Ensayo de dureza Shore D sobre probetas normalizadas.

**Tarea 2.3: Caracterización de la morfología de fractura de los biocomposites TPS/ASP con diferente tamaño de partícula de ASP.**

**Actividad 2.3.1** Evaluación y estudio de la morfología de fractura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

**Tarea 2.4: Caracterización térmica de biocomposites TPS/ASP con diferente tamaño de partícula de ASP.**

**Actividad 2.4.1** Determinación de las transiciones térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

**Actividad 2.4.2** Determinación de la estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico (TGA).

**Tarea 2.5: Caracterización del aspecto visual de biocomposites TPS/ASP con diferente tamaño de partícula de ASP.**

**Actividad 2.5.1** Obtención de las coordenadas colorimétricas CieLab.

### **Tarea 2.6: Análisis y síntesis de resultados**

**Actividad 2.6.1** Análisis de resultados obtenidos. Síntesis de resultados y redacción de artículo científico para difusión/divulgación en revistas del listado JCR.

### **❖ FASE 3: DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE BIOCOPUESTOS DE TPS/ASP CON DIFERENTE CONTENIDO EN PESO DE ASP.**

#### **Tarea 3.1: Fabricación de biocomposites TPS/ASP con diferente contenido de ASP.**

**Actividad 3.1.1** Extrusión-compounding de biocompuestos TPS/ASP con un tamaño de partícula de ASP entre  $0.08 < p < 0.125$  mm con diferente contenido: 5, 10 y 20 % en peso.

**Actividad 3.1.2** Inyección de biocompuestos TPS/ASP con un tamaño de partícula fija de ASP ( $0.08 < p < 0.125$  mm) con diferente contenido: 5, 10 y 20 % en peso.

#### **Tarea 3.2: Caracterización mecánica de biocomposites TPS/ASP con diferente contenido de ASP**

**Actividad 3.2.1** Ensayo de tracción de probetas normalizadas para la obtención de los siguientes parámetros: Módulo de Young, alargamiento a la rotura, tensión a la rotura.

**Actividad 3.2.2** Ensayo de flexión sobre probetas normalizadas para la obtención de los siguientes parámetros: Módulo de Flexión, deformación en rotura, tensión a la rotura.

**Actividad 3.2.3** Ensayo de impacto Charpy sobre probetas normalizadas para la determinación de la resiliencia.

**Actividad 3.2.4** Ensayo de dureza Shore D sobre probetas normalizadas.

**Tarea 3.3: Caracterización térmica de biocomposites TPS/ASP con diferente contenido de ASP.**

**Actividad 3.3.1** Determinación de las transiciones térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

**Actividad 3.3.2** Determinación de la estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico (TGA).

**Tarea 3.4: Caracterización del aspecto visual de biocomposites TPS/ASP con diferente contenido de ASP.**

**Actividad 5.6.1** Obtención de las coordenadas colorimétricas CieLab.

**Tarea 3.5: Análisis y síntesis de resultados**

**Actividad 3.5.1** Análisis de resultados obtenidos. Síntesis de resultados y redacción de artículo científico para difusión/divulgación en revistas del listado JCR.

❖ **FASE 4: DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE BIOCOSMOS DE TPS/ASP COMPATIBILIZADOS CON DIFERENTES ACEITES VEGETALES EPOXIDADOS.**

**Tarea 4.1: Fabricación de biocomposites TPS/ASP compatibilizados con diferentes aceites vegetales epoxidados (EVOs) en diferentes cantidades.**

**Actividad 4.1.1** Extrusión-compounding de biocomposites TPS/ASP con 20 % en peso de ASP con diferentes aceites vegetales epoxidados: ELO, ESBO, ECO y cantidad variable (5, 10 y 20 phr).

**Actividad 4.1.2** Inyección de biocomposites TPS/ASP con 20 % en peso de ASP con diferentes aceites vegetales epoxidados: ELO, ESBO, ECO y cantidad variable (5, 10 y 20 phr).

**Tarea 4.2: Caracterización mecánica de biocomposites TPS/ASP compatibilizados con EVOs.**

**Actividad 4.2.1** Ensayo de tracción de probetas normalizadas para la obtención de los siguientes parámetros: Módulo de Young, alargamiento a la rotura, tensión a la rotura.

**Actividad 4.2.2** Ensayo de flexión sobre probetas normalizadas para la obtención de los siguientes parámetros: Módulo de Flexión, deformación en rotura, tensión a la rotura.

**Actividad 4.2.3** Ensayo de impacto Charpy sobre probetas normalizadas para la determinación de la resiliencia.

**Actividad 4.2.4** Ensayo de dureza Shore D sobre probetas normalizadas.

**Tarea 4.3: Caracterización de la morfología de fractura de biocomposites TPS/ASP compatibilizados con EVOs.**

**Actividad 4.3.1** Evaluación y estudio de la morfología de fractura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

**Tarea 4.4: Caracterización térmica de biocomposites TPS/ASP compatibilizados con EVOs.**

**Actividad 4.4.1** Determinación de las transiciones térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

**Actividad 4.4.2** Determinación de la estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico (TGA).

**Tarea 4.5: Caracterización del aspecto visual de biocomposites TPS/ASP compatibilizados con EVOs.**

**Actividad 4.5.1** Obtención de las coordenadas colorimétricas CieLab.

**Tarea 4.6: Análisis y síntesis de resultados.**

**Actividad 4.6.1** Análisis de resultados obtenidos. Síntesis de resultados y redacción de artículo científico para difusión/divulgación en revistas del listado JCR.

❖ **FASE 5: ESTUDIO DE LA RECICLABILIDAD DEL TPS Y DE BIOCOSPOSITE DE TPS/ASP**

**Tarea 5.1: Fabricación de bicomposites TPS/ASP/ELO**

**Actividad 5.1.1** Extrusión-compounding de biocomposite TPS/ASP con 20% en peso de ASP y 10 phr de ELO.

**Tarea 5.2: Fabricación de probetas normalizadas mediante moldeo por inyección.**

**Actividad 5.2.1** Fabricación mediante moldeo por inyección de probetas normalizadas de TPS y de TPS/ASP/ELO. Reprocesado de la granza mediante inyección.

**Tarea 5.3: Caracterización mecánica de TPS y de biocomposite TPS/ASP/ELO sometidos a varios ciclos de reprocesado mediante inyección.**

**Actividad 5.3.1** Ensayo de tracción de probetas normalizadas para la obtención de los siguientes parámetros: Módulo de Young, resistencia a la tracción y alargamiento en tensión máxima, tensión y alargamiento en rotura.

**Actividad 5.3.2** Ensayo de impacto Charpy sobre probetas normalizadas para la determinación de la resiliencia.

**Tarea 5.4: Caracterización térmica de TPS y de biocomposite TPS/ASP/ELO sometidos a varios ciclos de reprocesado mediante inyección.**

**Actividad 5.4.1** Determinación de las transiciones térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

**Actividad 5.4.2** Determinación de la estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico (TGA).

**Actividad 5.4.3** Obtención del índice de fluidez (MFI) de las muestras.

**Tarea 5.5: Caracterización morfológica de la superficie de fractura del TPS y de biocomposite TPS/ASP/ELO sometidos a varios ciclos de reprocesado mediante inyección.**

**Actividad 5.5.1** Evaluación y estudio de la morfología de fractura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

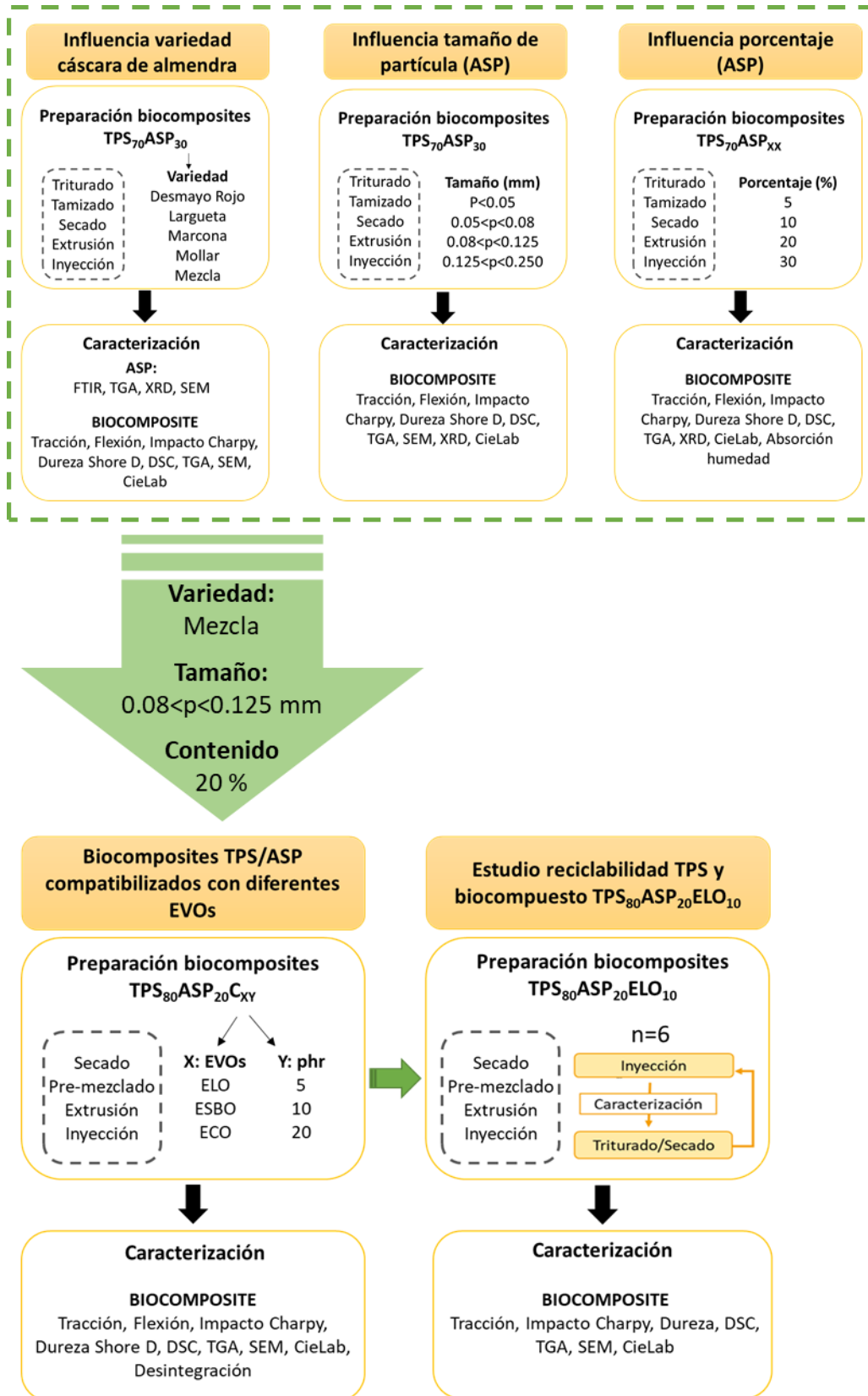
**Tarea 5.6: Caracterización del aspecto visual de TPS y de biocomposite TPS/ASP/ELO sometidos a varios ciclos de reprocesado mediante inyección.**

**Actividad 5.6.1** Obtención de las coordenadas colorimétricas CieLab. Determinación cuantitativa de la diferencia de color.

**Tarea 5.7: Análisis y síntesis de resultados**

**Actividad 5.7.1** Análisis de resultados obtenidos. Síntesis de resultados y redacción de artículo científico para difusión/divulgación en revistas del listado JCR.

En la Figura II.2.1 se presenta de forma esquemática la planificación.



**Figura II.2.1.** Representación esquemática de la planificación del trabajo experimental realizado en el marco de la tesis.

# **III. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES**



## III.1. MATERIALES

En esta tesis se ha preparado una serie de biocomposites empleando una matriz biobasada y biodegradable y un tipo de carga natural vegetal.

### III.1.1. MATRIZ POLIMÉRICA

Como matriz polimérica para el estudio de las variedades de ASP (Capítulo IV.1), tamaño de partícula y contenido de ASP (Capítulo IV.2) y compatibilización TPS/ASP mediante la adición de aceites vegetales epoxidados (Capítulo IV.3) se ha empleado un termoplástico biodegradable de base almidón (referenciado como TPS, por sus siglas en inglés) distribuido por Novamont SpA. (Italia) bajo el nombre comercial de Mater-Bi DI01A. Las características técnicas facilitadas por el fabricante se resumen en la Tabla III.1.1.

**Tabla III.1.1.** Especificaciones técnicas del Mater-Bi DI01A.

Propiedades	Unidad	Valor
Temperatura mínima de procesado	°C	170
Temperatura máxima de procesado	°C	260
Temperatura de fusión	°C	160
Índice de fluidez	g/10 min	35
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	1.2
Módulo de elasticidad	MPa	2700
Tensión de rotura	MPa	20
Deformación en rotura	%	22

En el estudio de reciclabilidad del TPS y TPS/ASP (Capítulo IV.4) se ha empleado Mater-Bi® EI51N0 también suministrado por la empresa Novamont Spa (Italia). Este TPS presenta una densidad de 1.24 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez de 19 g/10 min a 190 °C y 2.16 kg de masa. Algunas de las propiedades de este material se muestran en la Tabla III.1.2.

**Tabla III.1.2.** Propiedades del Mater-Bi® EI51N0 suministradas por Novamont.

<b>Parámetros</b>	<b>Norma</b>	<b>Valor</b>
Temperatura de fusión (°C)	ASTM-D3418	167
Resistencia a la rotura (MPa)	ASTM-D638	39
Alargamiento a la rotura (%)	ASTM-D638	2.5
Módulo de Young (MPa)	ASTM-D638	2200

Se dispone de poca información científica sobre estos materiales, pero se sabe que se basan principalmente en una mezcla de TPS y PBAT. Se han seleccionado estas referencias porque presentan unas propiedades similares a las del polipropileno (PP).

### **III.1.2. CARGA NATURAL**

La cáscara de almendra es la fibra natural vegetal escogida como sistema de relleno para el diseño de los biocomposites. Las diferentes variedades de cáscara de almendra empleadas para el estudio de la influencia de la variedad en las propiedades finales del biocomposite han sido recolectadas directamente del árbol, en parcelas ubicadas en la provincia de Alicante y Albacete. Para el resto de las variables estudiadas, tales como el tamaño, porcentaje incorporado, influencia de la adición de aceites naturales y estudio de reciclabilidad de biocomposites TPS/ASP se ha utilizado una cáscara de almendra suministrada en formato polvo por la empresa Hermen Europa S.L (España), cuyas propiedades físico-químicas se incluyen en la Tabla III.1.3.

**Tabla III.1.3.** Propiedades físico-químicas de la cáscara de almendra suministrada por Hermen Europa S.L

<b>Propiedades</b>	<b>Unidad</b>	<b>Valor</b>
Tamaño	μm	0.05-0.125
Densidad aparente	g/cm <sup>3</sup>	0.345
Humedad	%	25
Contenido en cenizas	%	2

## III.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

La caracterización de los biocomposites desarrollados en el marco de esta tesis, así como su preparación se ha llevado a cabo empleando diferentes técnicas experimentales y equipos.

### III.2.1. SECADO DE LOS MATERIALES

Previamente a la caracterización de los materiales y al conformado de los biocomposites mediante extrusión, el material polimérico, la cáscara de almendra y el material desarrollado se han secado para eliminar la humedad en una estufa Pol-EkO SLW 115STD INOX. Las condiciones de secado de cada uno de los materiales se incluyen en la Tabla III.2.1.

**Tabla III.2.1.** Condiciones de secado.

<b>Material</b>	<b>Temperatura de secado (°C)</b>	<b>Tiempo (h)</b>
Mater-Bi DI01A/ Mater-Bi® EI51N0	60	4
Cáscara de almendra	105	24
Biocomposites	60	4

Para asegurar el correcto secado de los materiales, se ha comprobado la humedad mediante un analizador de humedad FD-720 (COBOS Precision) en modo automático y una diferencia máxima entre medidas del 0.01 %. En este modo de trabajo, el analizador toma medidas de humedad cada 30 s. Cuando la diferencia entre dos medidas consecutivas es inferior a la programada, considera que la muestra ha llegado al equilibrio, es decir la muestra no contiene humedad.

## **III.2.2. PREPARACIÓN DE LOS BIOCOMPOSITES MEDIANTE EXTRUSIÓN-COMPOUNDING**

La preparación de los biocomposites se ha realizado empleando dos extrusoras de doble husillo. Para el estudio de la influencia de la variedad de la cáscara de almendra, el tamaño de partícula y el contenido de ASP se ha empleado una extrusora RONDOL MICROLAB con 10 mm de diámetro (20:1 L/D).

El desarrollo de biocomposites compatibilizados con diferentes aceites vegetales epoxidados se ha realizado empleando una extrusora BERSTORFF ZE26X44D-BASIC con 26 mm de diámetro (44 L/D). Ambas extrusoras disponen entrada principal para el material plástico y entrada lateral para la carga/relleno.

La formulación extruida se ha enfriado por agua (temperatura del baño: 18-23 °C) e inmediatamente se ha granceado. Los biocomposites obtenidos se han secado, según las condiciones indicadas en la Tabla III.2.1, para eliminar la humedad y evitar posibles reacciones hidrolíticas [1].

## **III.2.3. INYECCIÓN DE PROBETAS NORMALIZADAS**

La determinación de las propiedades mecánicas de los biocomposites se ha realizado a partir de probetas normalizadas obtenidas mediante inyección. Para ello, se han empleado dos máquinas de inyección. El estudio de la influencia de la variedad de cáscara de almendra, el tamaño de partícula y el contenido de ASP se ha empleado una inyectora MTT 12/90 HSE. En el estudio de la compatibilización de biocomposites

TPS/ASP con diferentes EVOs y de la reciclabilidad del TPS y del TPS/ASP, se ha empleado una máquina de inyección DEMAG Ergotech 110-430h/310V.

Antes de inyectar las formulaciones se ha comprobado que las muestras tuvieran un contenido máximo de humedad del 0.3 %. El procesado de materiales con humedad puede afectar drásticamente a algunas propiedades mecánicas, como las propiedades de tracción/flexión [2-4] y resistencia al impacto.

## **III.2.4. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS BIOCOSCOMPOSITES TPS/ASP**

### **III.2.4.1. Análisis calorimétrico (DSC)**

Los ensayos calorimétricos de los materiales poliméricos y de los biocomposites desarrollados se han llevado a cabo mediante un equipo DSC TA INSTRUMENT Q200. Los ensayos se han realizado en atmósfera inerte de N<sub>2</sub>. Las muestras con una masa entre 8-10 mg, se han sellado en crisoles de aluminio estándar y se ha aplicado el siguiente programa de temperaturas:

- Un primer calentamiento de 0 a 250 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, para eliminar la historia térmica del material.
- Un barrido de enfriamiento de 5 °C/min hasta alcanzar -20°C para evaluar la cristalización del material.
- Un segundo barrido de calentamiento de -20 a 350 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min para evaluar la fusión de la muestra analizada. El flujo de energía normalizado (W/g) se ha obtiene en función de la temperatura.

A partir de las curvas calorimétricas obtenidas se han determinado las transiciones térmicas: temperatura y entalpía de fusión tras el segundo calentamiento ( $T_f$  y  $\Delta H_f$ ), temperatura y entalpía de cristalización ( $T_c$  y  $\Delta H_c$ ) del barrido de enfriamiento.

### **III.2.4.2. Análisis termogravimétrico (TGA)**

Los ensayos termogravimétricos de materiales poliméricos, cáscara de almendra y de los biocomposites se han realizado utilizando una termobalanza TA Instruments Q500. Las muestras se han sometido a un programa de temperaturas calentando la muestra desde 30 a 1000 °C a una velocidad de 10 °C/min, utilizando nitrógeno como gas de purga, con un caudal de 200 ml/min. En algunos de los estudios llevados a cabo se ha hecho un cambio de gas por oxígeno a 600 °C. El peso inicial de las muestras varía entre 8-10 mg. La pérdida de masa en % se ha obtenido en función de la temperatura.

Mediante el ensayo termogravimétrico se han determinado los principales parámetros de degradación térmica: la temperatura inicial de degradación ( $T_{\text{onset}}$ ) y la temperatura de pérdida máxima de masa ( $T_{\text{max}}$ ). También se ha cuantificado el residuo resultante a 900 °C.

### **III.2.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica experimental que permite la observación y caracterización superficial de los materiales, proporcionando información morfológica de la muestra analizada.

La cáscara de almendra triturada y tamizada empleada para el desarrollo de los biocomposites, así como la sección fracturada obtenida tras el ensayo de impacto de los biocomposites, se ha analizado con un microscopio electrónico de barrido JEOL SEM J840, existente en los Servicios Técnicos de la Universidad de Alicante. Las muestras se han recubierto con una película de oro, con objeto de hacerlas conductoras de la corriente eléctrica y se ha aplicado alto vacío. Se han tomado fotografías a diferentes aumentos.

## **III.2.6. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS BIOCOMPOSITES TPS/ASP**

### **III.2.6.1. Ensayo de tracción**

Las propiedades mecánicas a tracción de los biocomposites desarrollados se han determinado según la norma UNE EN ISO 175:2011, a partir de las probetas normalizadas obtenidas mediante inyección. Se ha determinado módulo de elasticidad, tensión máxima y tensión de rotura y deformación en ambas tensiones. Para ello, se ha empleado una máquina de Ensayos Universal INSTRON 6025. El ensayo se ha realizado con una separación de mordazas de 100 mm para las probetas de tipo 1BA y de 150 mm para las de tipo 1A. La velocidad de ensayo ha sido de 1 mm/min para el cálculo del módulo de Young y de 50 mm/min hasta rotura. El cálculo del módulo de Young se ha realizado empleando un extensómetro MTS 634.11F-54. El resultado obtenido corresponde a la media aritmética obtenida de cinco repeticiones.

### **III.2.6.2. Ensayo de flexión**

La determinación de las propiedades mecánicas a flexión se ha realizado según la norma UNE EN ISO 178:2020 sobre las probetas normalizadas (de dimensiones 80x10x4 mm) obtenidas mediante inyección. El ensayo de flexión se ha realizado sobre tres apoyos con una separación entre apoyos de 64 mm en una máquina de Ensayos Universal INSTRON 6025.

### **III.2.6.3. Ensayo de impacto Charpy**

La resistencia al impacto se ha determinado mediante un ensayo de impacto Charpy utilizando un péndulo CEAST RESILIMPACTOR, según la norma UNE EN ISO 179:2011, con probetas sin entalla y empleando un martillo de 1 J o 5 J. El resultado obtenido corresponde a la media obtenida de diez repeticiones.

### **III.2.6.4. Ensayo de Dureza Shore D**

La dureza del material polimérico y de los biocomposites se ha caracterizado mediante medidas de dureza Shore D con un durómetro BAREISS B5-61, según Norma

ISO 868:2003. El ensayo se ha realizado sobre porciones extraídas de las probetas obtenidas mediante inyección. La dureza medida se ha calculado a partir de la media aritmética de las cinco lecturas efectuadas en cada formulación desarrollada.

### III.2.7. MEDIDAS COLORIMÉTRICAS

La evaluación del color de los biocomposites se ha realizado dentro del espacio de color CIELab, determinando las coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ , donde  $L^*$  indica luminosidad y  $a^*$  y  $b^*$  son las coordenadas cromáticas rojo/verde (+a indica rojo, -a indica verde) y amarillo/azul (+b indica amarillo, -b indica azul), respectivamente. El equipo empleado ha sido un colorímetro MINOLTA CR-200. El resultado se ha determinado a partir de la media de cinco mediciones realizadas.

La diferencia de color,  $\Delta E_{ab}^*$ , causada por la adición de los aceites vegetales epoxidados y del aditivo de origen petroquímico se ha calculado a partir de la ecuación (1), tomando como muestra patrón las probetas TPS/ASP sin aditar. En el caso del estudio de reprocesado de los materiales (TPS y TPS/ASP) se ha calculado tomando como muestra patrón las probetas obtenidas de cada material tras el primer ciclo inyección.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

El cambio de color se ha evaluado según el siguiente criterio verificado experimentalmente [5]: Imperceptible ( $\Delta E_{ab}^* < 1$ ), únicamente un observador experimentado es capaz de apreciar la diferencia ( $1 < \Delta E_{ab}^* < 2$ ), un observador inexperto aprecia la diferencia de color ( $2 < \Delta E_{ab}^* < 3.5$ ), existe una diferencia claramente perceptible ( $3.5 < \Delta E_{ab}^* < 5$ ), el observador es capaz de detectar dos colores diferentes ( $\Delta E_{ab}^* > 5$ )

### III.2.8. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La cristalinidad de los biocomposites se ha realizado cualitativamente por difracción de rayos X a partir de la intensidad de los picos característicos de la recristalización del TPS. El análisis se ha llevado a cabo en un difractómetro Bruker D8-Advance con espejo Göebel (muestras no planas) con cámara de alta temperatura (hasta



900 °C), con un generador de rayos-X, KRISTALLOFLEX K 760-80F (Potencia: 3000W, Tensión: 20-60KV y Corriente: 5-80mA) provisto de un tubo de RX con ánodo de cobre.

### III.2.9. ENSAYOS QUÍMICOS SEGÚN EN 71-3

La aptitud química de los biocomposites desarrollados en el marco de esta tesis para su empleo en la fabricación de juguetes se ha evaluado a partir de la verificación de la migración de los siguientes elementos: aluminio, antimonio, arsénico, bario, boro, cadmio, cromo (III), cromo (VI), cobalto, cobre, plomo, manganeso, mercurio, níquel, selenio, estroncio, estaño, estaño orgánico y cinc, según el método de ensayo descrito en la norma EN 71-3:2019. Este método determina la posible concentración de cada uno de los elementos indicados que el niño puede ingerir si chupa, muerde o traga alguna porción del juguete.

El procedimiento de ensayo consiste en la digestión de la muestra durante 2 horas a 37 °C con una disolución de ácido clorhídrico simulando los ácidos gástricos del estómago. Pasada la digestión la determinación de los metales se lleva a cabo mediante un equipo ICP-MS AGILENT TECHNOLOGIES 7900.

### III.3. REFERENCIAS

- [1] Elfehri, K.; Carrot, C.; Jaziri, M. Composites : Part A Biocomposites of Alfa Fibers Dispersed in the Mater-Bi Ò Type Bioplastic : Morphology , Mechanical and Thermal Properties. *Compos. PART A* **2015**, 78, 371–379. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.023>.
- [2] Dhakal, H. N.; Zhang, Z. Y.; Richardson, M. O. W. Effect of Water Absorption on the Mechanical Properties of Hemp Fibre Reinforced Unsaturated Polyester Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67 (7–8), 1674–1683. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.06.019>.
- [3] Marcovich, N. E.; Reboredo, M. M.; Aranguren, M. I. Dependence of the Mechanical Properties of Woodflour-Polymer Composites on the Moisture

- Content. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *68* (13), 2069–2076.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980627\)68:13<2069::AID-APP2>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980627)68:13<2069::AID-APP2>3.0.CO;2-A).
- [4] Bledzki, A. K.; Letman-Sakiewicz, M.; Murr, M. Influence of Static and Cyclic Climate Condition on Bending Properties of Wood Plastic Composites (WPC). *Express Polym. Lett.* **2010**, *4* (6), 364–372.  
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.46>.
- [5] Bourmaud, A.; Åkesson, D.; Beaugrand, J.; Le Duigou, A.; Skrifvars, M.; Baley, C. Recycling of L-Poly-(Lactide)-Poly-(Butylene-Succinate)-Flax Biocomposite. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *128*, 77–88.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.018>.

## **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## **IV.1. INFLUENCIA DE LA VARIEDAD DE ASP EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS DE BIOCOMPOSITES BASADOS EN ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO.**

---

**“Study of the influence of the almond shell variety on the mechanical properties of starch-based polymer biocomposites”**

---

**Ana Ibáñez García\***, Asunción García Martínez, Santiago Ferrándiz Bou

---

AIJU, Technological Institute for Children´s Products & Leisure Ibi, 03440 Alicante, Spain; sunymartinez@aiju.es

Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain; sferrand@mcm.upv.es

---

Polymers **2020**, 12, 2049

---

doi:10.3390/polym12092049

---



Article

# Study of the Influence of the Almond Shell Variety on the Mechanical Properties of Starch-Based Polymer Biocomposites

Ana Ibáñez García <sup>1\*</sup>, Asunción Martínez García <sup>1</sup> and Santiago Ferrández Bou <sup>2</sup><sup>1</sup> AIIU, Technological Institute for Children's Products & Leisure Ibi, 03440 Alicante, Spain;

anymartinez@aiju.es

<sup>2</sup> Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV),

Plaza Ferrández y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain; sferrand@mcn.upv.es

\* Correspondence: anaibazco@aiju.es; Tel.: +34-965-554-475

Received: 17 July 2020; Accepted: 5 September 2020; Published: 8 September 2020

**Abstract:** This article is focused on the development of a series of biodegradable and eco-friendly biocomposites based on starch polymer (Mater-Bi D101A) filled with 30 wt % almond shell (AS) of different varieties (Desmayo Rojo, Langueta, Marcona, Mollar, and a commercial mixture of varieties) to study the influence of almond variety in the properties of injected biodegradable parts. The different AS varieties are analysed by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM), and X-ray Diffraction (XRD). The biocomposites are prepared in a twin-screw extruder and characterized in terms of their mechanical (tensile, flexural, Charpy impact, and hardness tests) and thermal properties (differential scanning calorimetry (DSC) and TGA). Despite observing differences in the chemical composition of the individual varieties with respect to the commercial mixture, the results obtained from the mechanical characterisation of the biocomposites do not present significant differences between the diverse varieties used. From these results, it was concluded that the most recommended option is to work with the commercial mixture of almond shell varieties, as it is easier and cheaper to acquire.

**Keywords:** almond shell; almond variety; biodegradable polymer; starch-based materials biocomposite; natural filler; biomass; injection moulding; mechanical properties

## 1. Introduction

One of the greatest environmental challenges today is to find novel ways to utilise waste and residues derived from agricultural processes. The possibility to utilise biomass residues as fillers in polymer composites has attracted substantial interest, especially during the present decade. Various natural fillers such as jute, banana, alfa, argant shell, rice straws, or coffee grounds have been tested as reinforcement in polymer composites based on commodity plastics such as polyethylene (PE) or polypropylene (PP) [1]. This increased interest is due to their advantages over synthetic and mineral fillers: low cost, low density, non-toxicity, high specific properties, non-abrasive during processing, recycling possibility, and easy processability.

The components of natural fibres include cellulose, hemicelluloses, lignin, lipids, proteins, simple sugars, starches, water-soluble substances, hydrocarbons, ash, and small amounts of alkali, alkaline, and heavy metals and other compounds [2]. Depending on the content of the main components, cellulose, hemicellulose and lignin, the fibres will present different properties. For example, a high concentration of hemicellulose provides high thermal stability to natural fibres, but mechanical

### IV.1.1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, uno de los mayores desafíos ambientales en el campo de los compuestos poliméricos es el de utilizar los desechos y residuos derivados de los procesos agrícolas como rellenos o refuerzos. Este interés se debe a las ventajas que presentan sobre los rellenos sintéticos y minerales: bajo costo, baja densidad, no toxicidad, altas propiedades específicas, son menos abrasivas para los equipos de transformación y fácil de procesar [1].

Las propiedades que presentan los compuestos reforzados con fibras naturales, así como el procesado de los mismos se ven afectados por diversos factores como la composición química, la morfología, el tamaño y contenido de partículas de la propia fibra, la dispersión/distribución en el seno de la matriz polimérica, y la adhesión interfacial matriz-relleno [2].

Desde el punto de vista de la composición química de las fibras naturales, éstas están compuestas de celulosa, hemicelulosa, lignina, lípidos, proteínas, azúcares simples, almidones, sustancias solubles en agua, hidrocarburos, cenizas y pequeñas cantidades de álcalis, alcalinos y metales pesados y otros compuestos [3]. Dependiendo del contenido de los principales componentes, celulosa, hemicelulosa y lignina, las fibras presentarán diferentes propiedades. Por ejemplo, una alta concentración de hemicelulosa proporciona una gran estabilidad térmica a las fibras naturales, pero las propiedades mecánicas se reducen y, en consecuencia, también lo hacen las propiedades mecánicas de los biocomposites. Un alto contenido de celulosa mejora las propiedades mecánicas, en contraposición, disminuye la degradación biológica y la disminución de la resistencia a la humedad. En cuanto a la lignina, este componente tiene menos influencia en las propiedades mecánicas, así como en la degradación térmica y biológica. Sin embargo, una alta concentración de lignina disminuye los fenómenos de fotodegradación [2].

La composición química de las fibras naturales varía según los tipos, la variedad, la edad, el clima, la región geográfica, las condiciones del suelo, e incluso entre las diferentes partes de una planta [1]. La información sobre la composición química de los rellenos y fibras naturales es importante porque determina sus propiedades [3]. En el Tabla IV.1.1 se muestra el contenido de los principales componentes, celulosa,

hemicelulosa y lignina, de algunas fibras naturales empleadas en el campo de los composites.

**Tabla IV.1.1.** Composición química de algunas fibras naturales.

<b>Fibras</b>	<b>Celulosa (%)</b>	<b>Hemicelulosa (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>
Bagazo	55.2	16.8	25.3
Bambú	26-43	30	21-31
Lino	71	18.6-20.6	2.2
Kenaf	72	20.3	9
Yute	61-71	14-20	12-13
Cáñamo	68	15	10
Ramio	68.6-76.2	13-16	0.6-0.7
Abacá	56-63	20-25	7-9
Sisal	65	12	9.9
Coco	32-43	0.15-0.25	40-45
Piña	81	---	12.7
Paja de trigo	38-45	15-31	12-20
Cascarilla de arroz	35-45	19-25	20
Paja de arroz	41-57	33	8-10

Existen numerosas investigaciones donde se ha estudiado cómo influye la adición de diferentes tipos de fibra natural a una misma matriz polimérica. Por ejemplo, se han estudiado las propiedades mecánicas, térmicas de compuestos en base polipropileno con un 40 % de cáscara de cebada, cáscara de coco y madera blanda, a diferentes tamaño de partícula (50-650  $\mu\text{m}$ ) [4]. Se observó que los compuestos con cáscara de cebada presentaban una estabilidad térmica mayor (235 °C) a los compuestos con cáscara de coco (195 °C), coincidiendo con un mayor contenido de celulosa, 50 % en la cáscara de cebada

frente al 34 % en la cáscara de coco. Además, los compuestos de cáscara de coco y cáscara de cebada presentaron una resistencia al impacto Charpy mayor a los de madera suave, entre un 20 % y 35 %, respectivamente. También se ha estudiado el efecto de diferentes fibras naturales, ramio y lino, en las propiedades mecánicas de biocomposites basados en matrices poliméricas de origen biológico [5]. El estudio reveló que la resistencia a la tracción que presentaban los biocomposites dependía principalmente del tipo de matriz polimérica empleada y de la propia similitud química entre ésta y las fibras naturales.

Sin embargo, apenas se han encontrado estudios en los que se haya analizado la influencia de diferentes variedades del mismo tipo de fibra en las propiedades del compuesto. Ratanawilai et al [6] comparó las propiedades mecánicas y térmicas de composites de polipropileno con diferentes variedades de madera. Los resultados obtenidos evidenciaron que la especie de madera afectaba significativamente las propiedades mecánicas y térmicas debido a una diferente composición química de las maderas empleadas.

Por ello, el objetivo principal del presente estudio ha sido desarrollar y caracterizar compuestos basados en una matriz termoplástica comercial basada en almidón, Mater-Bi®, con cáscara de almendra de diferentes variedades. Esta investigación ha permitido determinar si la variedad de cáscara de almendra es un parámetro crítico a la hora de seleccionar este residuo como relleno en polímeros. Los objetivos específicos de este estudio son los siguientes:

1. Determinar la composición química de cada variedad de cáscara de almendra.
2. Determinar la cristalinidad de las variedades de cáscara de almendra.
3. Determinar la estabilidad y el comportamiento térmico de cada variedad.
4. Desarrollar biocompuestos con un contenido del 30 % en peso con cada una de las variedades.
5. Determinar las propiedades mecánicas y térmicas de los biocompuestos desarrollados.

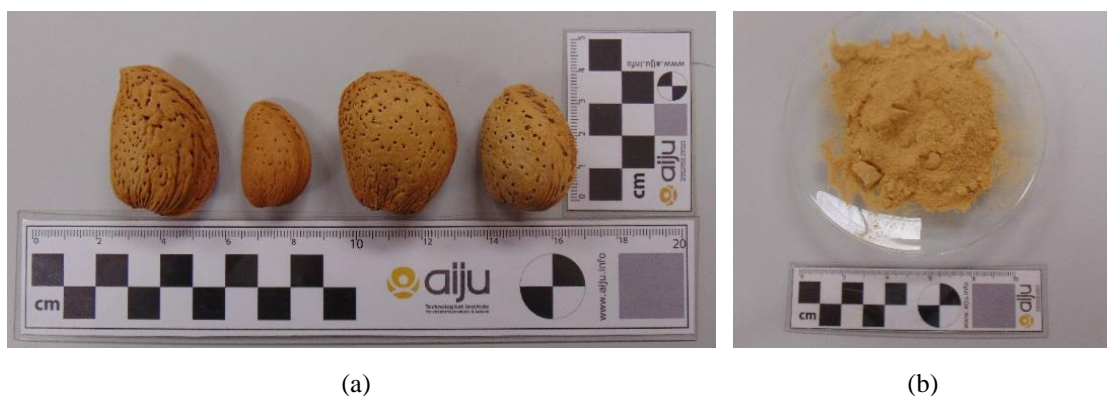


## IV.1.2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

### IV.1.2.1. Materiales

El almidón termoplástico empleado ha sido el grado comercial Mater-Bi DI01A suministrado por la empresa Novamont Spa (Italia).

Para la realización de este estudio se han empleado cuatro variedades de cáscara de almendra: Desmayo Rojo, Largueta y Marcona, consideradas variedades de cáscara dura y Mollar como variedad de cáscara blanda [7], todas ellas de España (Figura IV.1.1a). Además, se ha adquirido una mezcla comercial de diferentes variedades de cáscara de almendra (Figura IV.1.1b). La mezcla ha sido suministrada por Hermen Europe, S.L. en forma de polvo con un tamaño de partícula entre 0.05 y 0.125 mm.



**Figura IV.1.1.** (a) Variedades de cáscara de almendra estudiadas: Desmayo Rojo, Largueta, Marcona y Mollar (izquierda a derecha), (b) Mezcla comercial de cáscara de almendra.

### IV.1.2.2. Métodos Experimentales

#### IV.1.2.2.1. Preparación del polvo de cáscara de almendra

Las diferentes variedades de cáscara de almendra han sido recogidas directamente del árbol para identificar cada variedad correctamente. El ASP de cada variedad se ha obtenido a partir de la molienda en dos pasos de la cáscara obtenida tras el descascarado del fruto. En primer lugar, se ha utilizado un molino de cuchillas Shini, modelo SG-1621 con un tamiz de 5 mm de luz y posteriormente, el triturado obtenido se ha introducido en otro molino de cuchillas RETCH ZM 200 con un tamiz de 1 mm.

El polvo obtenido tras este segundo proceso de triturado se ha tamizado manualmente empleando un conjunto de tamices para obtener diferentes rangos de tamaño de partícula: menor a 0.05 mm, 0.05-0.08 mm, 0.08-0.125 mm y 0.125-0.250 mm.

Posteriormente, las diferentes fracciones obtenidas se han secado según las condiciones definidas en el Capítulo III, apartado III.2.1.

#### **IV.1.2.3. Caracterización de la cáscara de almendra**

##### a) Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)

Los espectros infrarrojos de las diferentes cáscaras se han obtenido mediante un espectrómetro por transformada de Fourier Nicolet 6700 FTIR. Los espectros se han obtenido en el rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , con un ángulo de incidencia de 45° y 32 barridos empleando el accesorio de reflexión total atenuada (ATR) y se han analizado por medio del programa informático OMNIC™.

##### b) Análisis termogravimétrico (TGA)

El Análisis Inmediato (AI) es una técnica termogravimétrica (TG) que permite determinar el contenido de carbono fijo, materia volátil, humedad y cenizas de materiales carbonosos y lignocelulósicos [1]. Para ello, 8-10 mg de muestra son sometidos a una velocidad de calentamiento constante, 20  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  desde temperatura ambiente hasta 120  $^{\circ}\text{C}$  bajo un flujo controlado de  $\text{N}_2$  (100  $\text{mL min}^{-1}$ ). La muestra se ha mantenido durante una hora a la temperatura indicada con la intención de eliminar la humedad presente; seguidamente se calienta hasta 800  $^{\circ}\text{C}$  hasta peso constante para determinar el contenido de materia volátil. A continuación, el flujo de gas es cambiado de  $\text{N}_2$  a aire para gasificar todo el material carbonoso, cuantificándose el carbono fijo de esta manera, y obteniendo el contenido de cenizas del residuo restante al completar el análisis. El equipo empleado es un DSC–TGA modelo SDT 2960 Simultaneous de TA Instruments.

La determinación de la composición de cada una de las variedades se ha realizado a partir de los perfiles diferenciales termogravimétricos obtenidos del análisis inmediato en el intervalo de temperatura de descomposición de la materia volátil (120-800  $^{\circ}\text{C}$ ). Las pérdidas de masa registradas bajo estas condiciones están asociadas a la descomposición térmica de hemicelulosa (200-350  $^{\circ}\text{C}$ ), celulosa (300-400  $^{\circ}\text{C}$ ) y lignina (200-900  $^{\circ}\text{C}$ )

[8,9]. Debido a que cada uno de los constituyentes presenta una degradación térmica diferente, se puede modelar la pirólisis global del material biomásico como un esquema de cuatro reacciones de primer orden paralelas e independientes (una reacción es empleada para la pirólisis de la hemicelulosa, otra para la celulosa, y las dos restantes son utilizadas para modelar la heterogeneidad de la pirólisis de la lignina) [8–11]. La cantidad de celulosa, hemicelulosa y lignina ha sido estimada a partir de estas pérdidas de peso considerando que la descomposición térmica de cada constituyente genera un producto carbonizado con un rendimiento de 6 %, 20 % y 45 %, respectivamente [8,9].

#### c) Difracción de rayos X (XRD)

El índice de cristalinidad de la cáscara de almendra se ha determinado por difracción de rayos X [12], utilizando el difractómetro Bruker D8-Advance con espejo Göebel (muestras no planas) con cámara de alta temperatura (hasta 900°C), con un generador de rayos-X, KRISTALLOFLEX K 760-80F (Potencia: 3000W, Tensión: 20-60KV y Corriente: 5-80mA) provisto de un tubo de RX con ánodo de cobre.

Los difractogramas de rayos X se han medido en el rango de  $2\theta = 5-40^\circ$  con un paso de 0.01 con una velocidad de escaneo de 5 rad/cm y usando un  $\text{Cu K}\alpha = 1.54056$ . El índice de cristalinidad se ha calculado según la ecuación (1):

$$CrI (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (1)$$

donde  $I_{002}$  es la intensidad a  $2\theta = 22^\circ$ , e  $I_{am}$  es la intensidad de la dispersión de fondo a  $2\theta = 16^\circ$ .

#### d) Morfología de las partículas

La morfología de las partículas ha sido analizada mediante microscopía electrónica de barrido usando un sistema Jeol JSM-840 SEM. Las muestras se recubrieron con oro por pulverización utilizando un sistema de alto vacío antes del análisis y la energía del haz de electrones fue de 20 kV.

#### IV.1.2.3.1. Preparación de los biocomposites de TPS/ASP

La preparación de los biocomposites se ha realizado mediante extrusión-compounding empleando la extrusora de doble husillo corrotante RONDO MICROLAB (20:L/D) y siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo III, apartado III.2.2 En la Tabla IV.1.2 se incluyen las condiciones de procesado.

**Tabla IV.1.2.** Condiciones de procesado de los biocomposites.

Parámetros	Valores
Perfil de temperaturas (°C) (tolva-boquilla)	130-185-185-185-185
Velocidad de extrusión (rpm)	74

En Tabla IV.1.3 la se incluye la relación de las formulaciones desarrolladas.

**Tabla IV.1.3.** Formulación de los biocomposites desarrollados.

Formulación	Nomenclatura
70 % TPS+30 % Desmayo Rojo	Biocomposite Desmayo Rojo
70 % TPS+30 % Largueta	Biocomposite Largueta
70 % TPS+30 % Marcona	Biocomposite Marcona
70 % TPS+30 % Mollar	Biocomposite Mollar
70 % TPS+30 % Mezcla	Biocomposite Mezcla

#### IV.1.2.3.2. Preparación de probetas mediante inyección

Las probetas normalizadas para la determinación de las propiedades mecánicas se han moldeado por inyección en una máquina MTT 12/90 HSE. En la Tabla IV.1.4 se incluyen los parámetros de inyección.

**Tabla IV.1.4.** Condiciones de inyección para la obtención de probetas normalizadas.

Parámetros	Valores
Temperatura de inyección (°C) (tolva-boquilla)	40-180-190-200-200
Temperatura de molde (°C)	30
Velocidad de inyección (mm/s)	70
Presión de inyección (max) (bar)	165
Contrapresión (bar)	83
Tiempo de enfriamiento (s)	35

#### IV.1.2.3.3. Caracterización de los biocomposites TPS/ASP

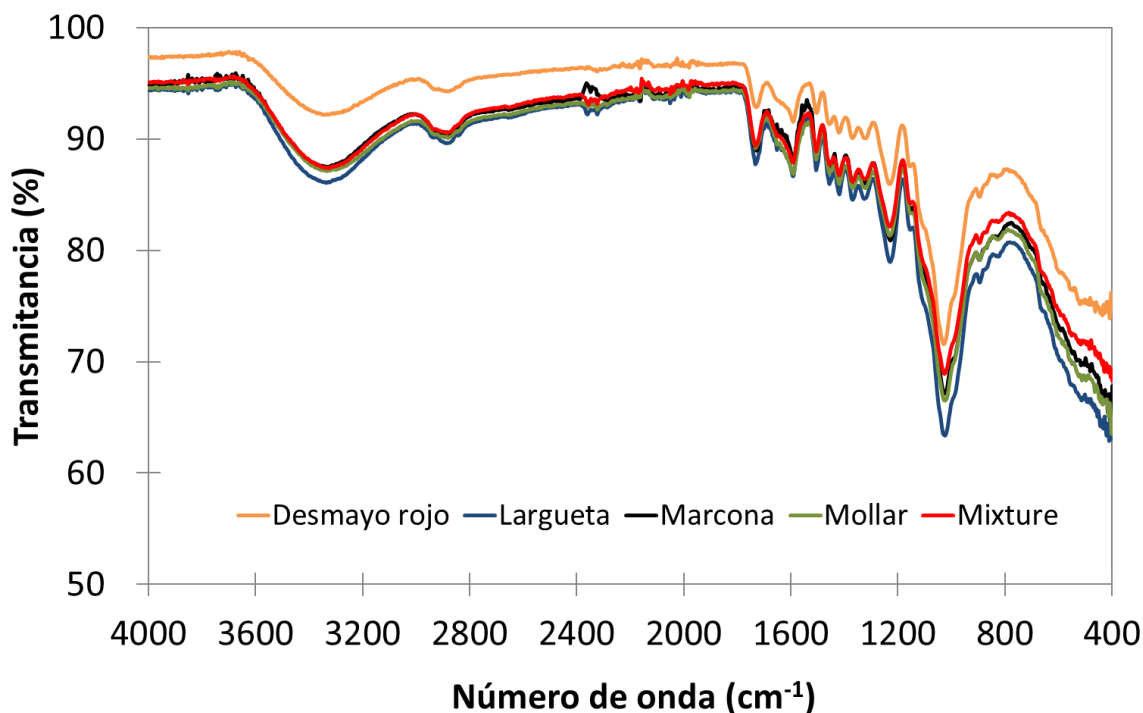
La determinación de las propiedades térmicas y mecánicas de los biocomposites, así como la aptitud química para el empleo en la fabricación de juguetes se ha realizado a partir de los ensayos descritos en el Capítulo III. Los ensayos realizados han sido los siguientes:

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Análisis termogravimétrico (TGA).
- Ensayo de tracción según la norma UNE EN ISO 175:2011, empleando probetas de tipo 1BA.
- Ensayo de flexión según UNE EN ISO 178:2020.
- Ensayo de Impacto según UNE EN ISO 179:2011, empleando un martillo de 1 J.
- Ensayo de dureza según ISO 868:2003
- Análisis químico según EN71-3

## IV.1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### IV.1.3.1. Caracterización de las variedades de cáscara de almendra

La caracterización química de las diferentes variedades de cáscara de almendra y de la mezcla comercial se ha realizado mediante FTIR. En la Figura IV.1.2 se muestran los espectros obtenidos.



**Figura IV.1.2.** Espectros infrarrojos (FTIR) de las variedades de cáscara de almendra: Desmayo Rojo (naranja), Largueta (azul), Marcona (negra), Mollar (verde), mezcla (rojo).

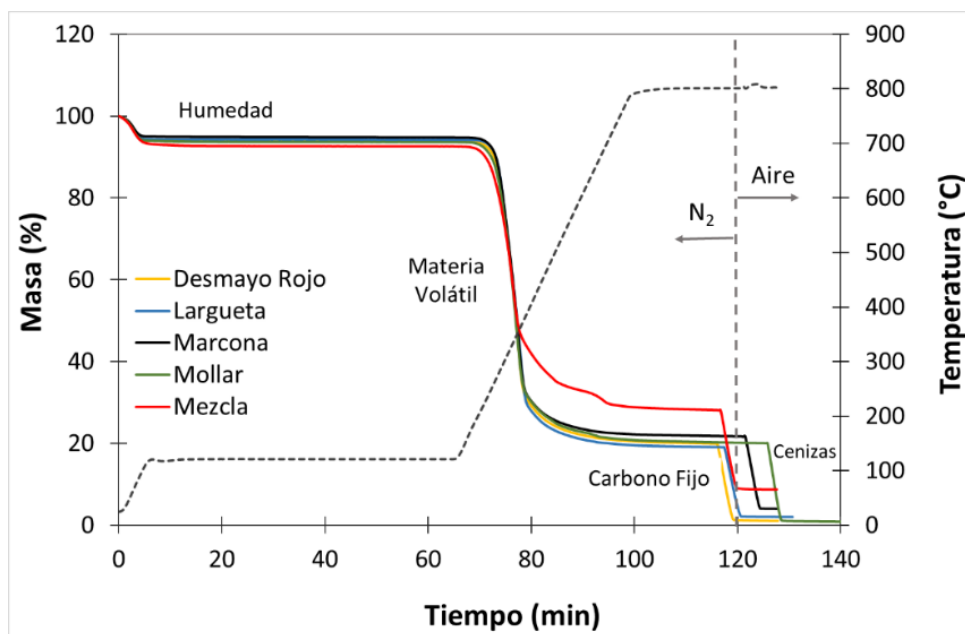
El espectro de la cáscara de almendra muestra la estructura básica de todas las fibras lignocelulósicas, es decir, fuertes y amplias vibraciones de estiramiento del OH ( $3300-4000\text{ cm}^{-1}$ ) debidas al anillado intermolecular de hidrógeno de los compuestos poliméricos (asociaciones macromoleculares) como alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos, y, como en la pectina, grupos de celulosa en la superficie adsorbente. Los picos de  $2916$  y  $2852\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la vibración de estiramiento simétrico y asimétrico del CH de los ácidos alifáticos. Los picos de  $1395\text{ cm}^{-1}$  se deben a la flexión simétrica del  $\text{CH}_3$ . El pico observado en  $1630\text{ cm}^{-1}$  es la vibración de estiramiento del enlace debido a los ácidos carboxílicos no iónicos o sus ésteres. El amplio pico de  $1072$

$\text{cm}^{-1}$  puede deberse a la vibración de estiramiento del C-OH de los grupos alcohólicos y los ácidos carboxílicos [2]. No se aprecian diferencias importantes entre las cáscaras de las distintas variedades de almendras. En la Tabla IV.1.5 se resumen los principales picos de cáscara de almendra.

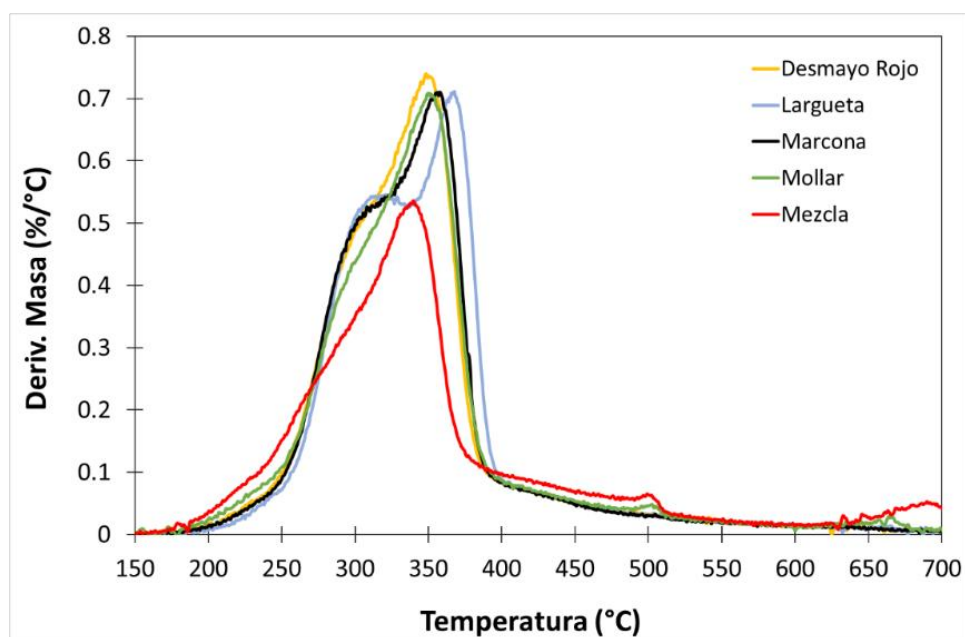
**Tabla IV.1.5.** Bandas de absorción en el espectro infrarrojo de la cáscara de almendra [13].

Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional	Tipo de vibración	Causa
3300-3500	—OH	Vibración de tensión	celulosa, hemicelulosa
2900-2935	—CH	Vibración de tensión	-
1640-1735	C=O	Vibración de tensión	Lignina, hemicelulosa
1580-1605	Anillo de benceno	Vibración de tensión	lignina
1455-1465	—CH <sub>3</sub> O	Vibración de tensión	lignina
1320-1430	—CH	Vibración de flexión	-
1221-1230	C—C C—O	Vibración de tensión	lignina
1025-1035	C—O	Vibración de tensión	Celulosa, hemicelulosa y lignina
885-895	R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	Vibración de flexión	-
810-833	Anillo de benceno	Benceno sustituido	-

La determinación cualitativa de los principales constituyentes de la biomasa de tipo lignocelulósica, hemicelulosa, celulosa y lignina se ha realizado a partir del análisis termogravimétrico descrito en el apartado II.1.2.2.2.b. La Figura IV.1.3 representa las curvas termogravimétricas de las variedades analizadas, a partir de las cuales se ha determinado el contenido de humedad, materia volátil, carbón fijo y cenizas que se recoge en la Tabla IV.1.6.



(a)



(b)

**Figura IV.1.3.** (a) Curvas termogravimétricas de las variedades de cáscara de almendra, (b) Primera derivada (DTG) de las curvas termogravimétricas.



**Tabla IV.1.6.** Contenido de humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas.

Variedad de cáscara de almendra	Humedad (%)	Materia Volátil (%)	Carbono fijo (%)	Cenizas (%)
Desmayo Rojo	6.2	73.9	18.9	1.0
Largueta	5.8	75.1	17.1	2.0
Marcona	5.2	73.1	17.7	4.0
Mollar	6.3	73.7	19.1	0.9
Mezcla	7.4	64.5	19.4	8.7

Todas las variedades analizadas presentan valores típicos de biomasa de tipo lignocelulósica, observándose una baja cantidad de carbono fijo y gran cantidad de materia volátil. A su vez, se evidencia que las variedades Mollar, Largueta y Desmayo Rojo contienen un menor contenido en ceniza, comparadas con la variedad Marcona y la mezcla comercial.

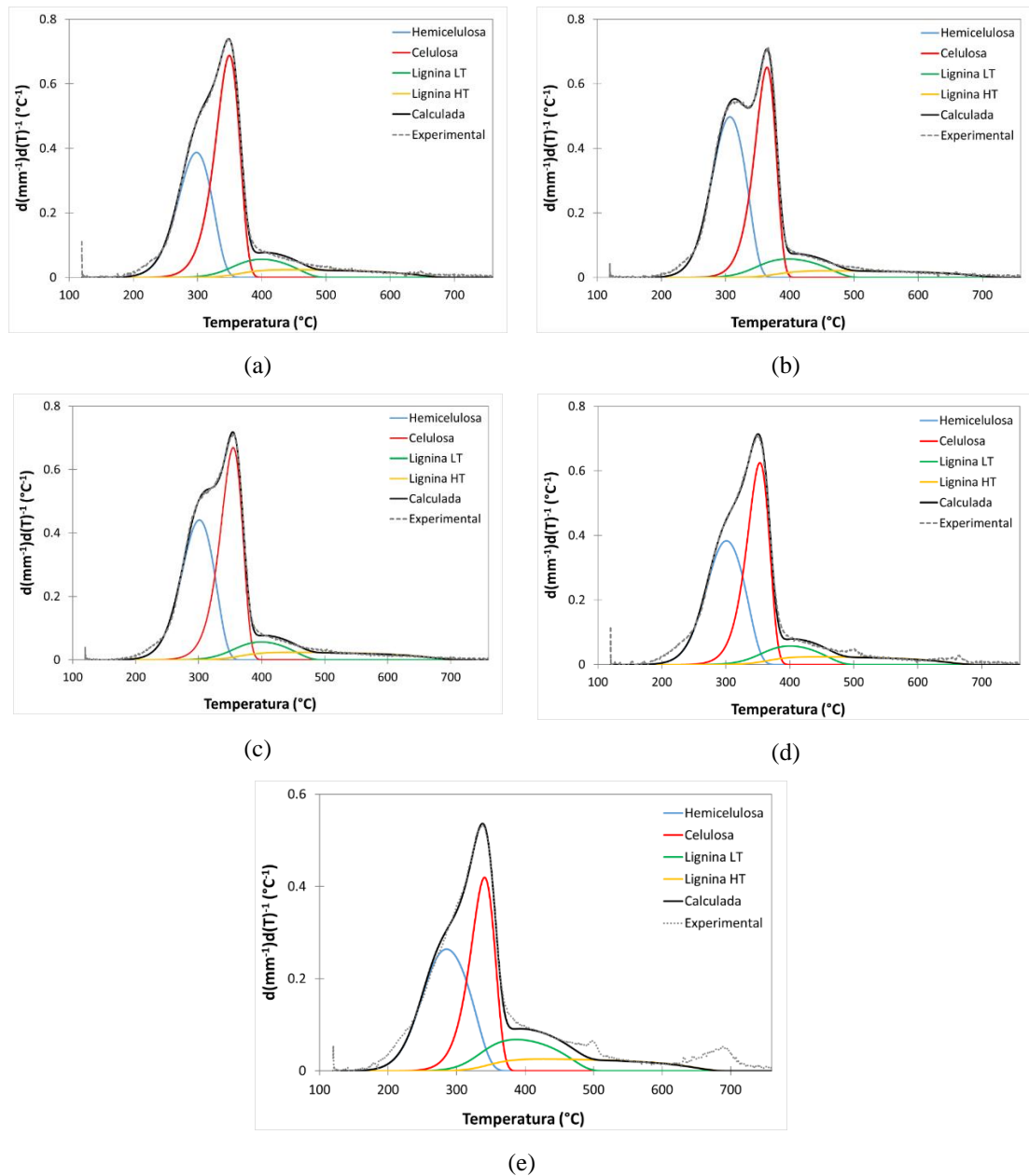
En la Tabla IV.1.7 se registran los parámetros cinéticos (energía de activación [Ea], factor pre-exponencial [ $k_0$ ], factor de heterogeneidad de la pirólisis [ $\alpha$ ]), obtenidos a partir de las deconvoluciones realizadas a los perfiles DTG (Figura IV.1.4). Estos parámetros cinéticos están en concordancia con los publicados [10,11]. A partir del área obtenida en la integración de cada una de las curvas asociadas a la descomposición de cada constituyente se ha determinado la composición de cada una de las variedades considerando su rendimiento de carbonización (Tabla IV.1.7). Para el caso de la descomposición de la lignina, debido a la alta heterogeneidad de la reacción, se ha realizado el cálculo mediante dos pirólisis independientes: la primera para la lignina que descompone a baja temperatura (BT) y la segunda para aquella que descompone a altas temperaturas (AT), siendo la segunda la que presenta una mayor heterogeneidad.

Las variedades analizadas presentan valores típicos de las biomásas lignocelulósicas, evidenciando contenidos de celulosa entre un 32 y 40 % para todas las muestras; excepto la mezcla comercial que presenta valores por debajo del 30 %.

A su vez, la cantidad de hemicelulosa es similar en todas las muestras, encontrándose valores entre 36 y 44 %; sin embargo, se observa que dicha hemicelulosa tiene un carácter más heterogéneo en la variedad Mollar y la mezcla comercial. En el caso de la lignina, todas las variedades, excepto la mezcla comercial, poseen contenidos iguales y de similares características. La mezcla comercial posee una mayor cantidad de lignina, siendo a su vez más heterogénea.

**Tabla IV.1.7.** Parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de reacciones paralelas independientes mostrado en la Figura IV.1.4, así como la temperatura a la máxima velocidad de descomposición ( $T_m$ ), la pérdida de peso registrada y la composición de cada biopolímero para cada variedad analizada.

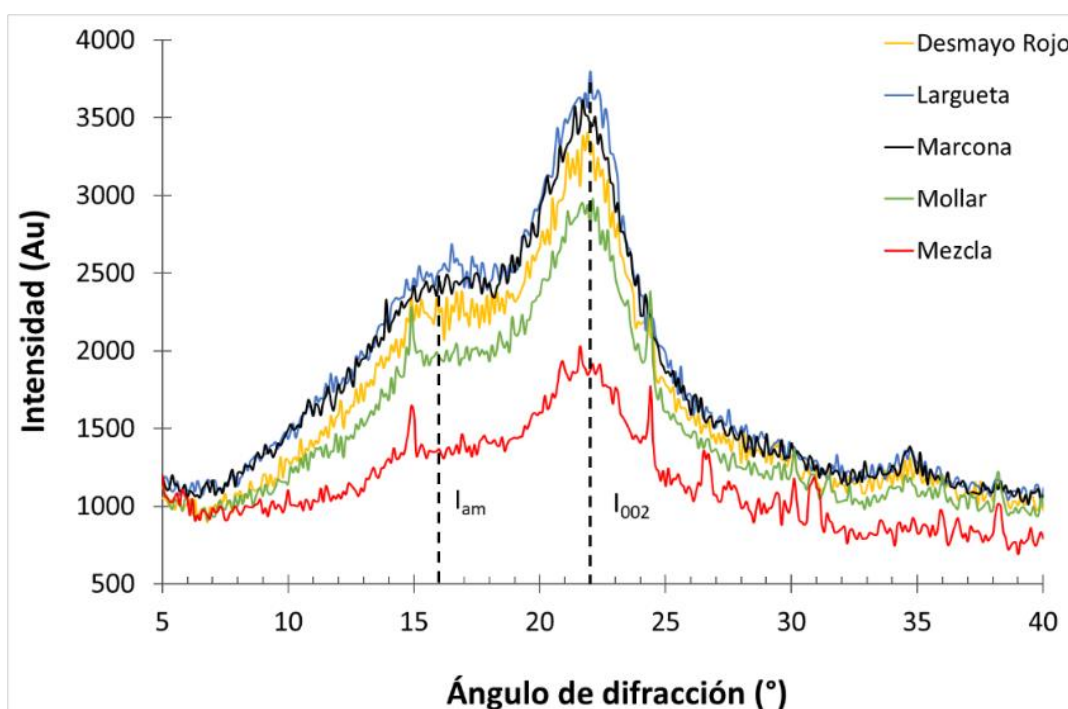
Variedad Cáscara de almendra	Componente	$E_a$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$K_0$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\frac{\alpha}{E_a}$ (%)	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Pérdida de masa (%)	Cantidad (%)
Desmayo Rojo	Hemicelulosa	132	$4.2 \cdot 10^9$	4.2	3.2	299	25.9	36
	Celulosa	169	$1.2 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	351	33.8	40
	Lignina LT	170	$1.4 \cdot 10^{10}$	14.6	8.6	401	6.0	24
	Lignina HT	240	$3.2 \cdot 10^{11}$	60.0	25.0	445	5.8	
Largueta	Hemicelulosa	155	$2.9 \cdot 10^{11}$	6.6	4.2	308	33.0	44
	Celulosa	202	$3.6 \cdot 10^{14}$	0.0	0.0	366	28.2	32
	Lignina LT	173	$1.6 \cdot 10^{10}$	17.9	10.3	398	6.7	24
	Lignina HT	242	$8.8 \cdot 10^{10}$	63.8	26.4	466	5.7	
Marcona	Hemicelulosa	140	$1.9 \cdot 10^{10}$	4.6	3.3	302	28.9	40
	Celulosa	185	$2.3 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	356	30.7	36
	Lignina LT	170	$1.5 \cdot 10^{10}$	13.7	8.1	401	5.8	24
	Lignina HT	242	$1.6 \cdot 10^{11}$	64.8	26.8	450	6.3	
Mollar	Hemicelulosa	140	$1.3 \cdot 10^{10}$	7.3	5.2	302	28.6	40
	Celulosa	185	$2.2 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	355	28.6	35
	Lignina LT	171	$1.4 \cdot 10^{10}$	14.6	8.6	402	6.2	25
	Lignina HT	240	$3.2 \cdot 10^{11}$	60.0	25.0	445	5.8	
Mezcla	Hemicelulosa	127	$1.2 \cdot 10^9$	9.1	7.1	287	22.6	37
	Celulosa	173	$4.9 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	342	19.6	27
	Lignina LT	178	$3.1 \cdot 10^{10}$	22.0	22.0	389	8.7	36
	Lignina HT	240	$3.2 \cdot 10^{11}$	65.0	65.0	428	6.7	



**Figura IV.1.4.** Comparación entre perfiles *DTG* experimentales (gris) y simulados (línea negra), incluyendo las deconvoluciones obtenidas mediante un modelo de reacciones paralelas independiente. (a) Desmayo Rojo, (b) Largueta, (c) Marcona, (d) Mollar, (e) Mezcla.

El análisis XRD ha determinado el índice de cristalinidad de la cáscara de almendra. La Figura IV.1.5 muestra los espectros de difracción de rayos X de las diferentes variedades estudiadas. La Tabla IV.1.8 se incluye el índice de cristalinidad. La variedad que presenta el valor más alto es la Largueta (33.8 %), seguida por Desmayo Rojo (31.3 %), Mollar (30.2 %), Marcona (29.7 %) y finalmente la mezcla comercial

(25.1 %). Los valores obtenidos de las variedades analizadas están en concordancia con los obtenidos en estudios previos [13]. Los valores de cristalización siguen la misma tendencia que en el análisis TGA para las diferentes variedades, es decir, la mezcla con menor índice de cristalización, mezcla comercial, coincide con la que menor contenido en celulosa presenta.

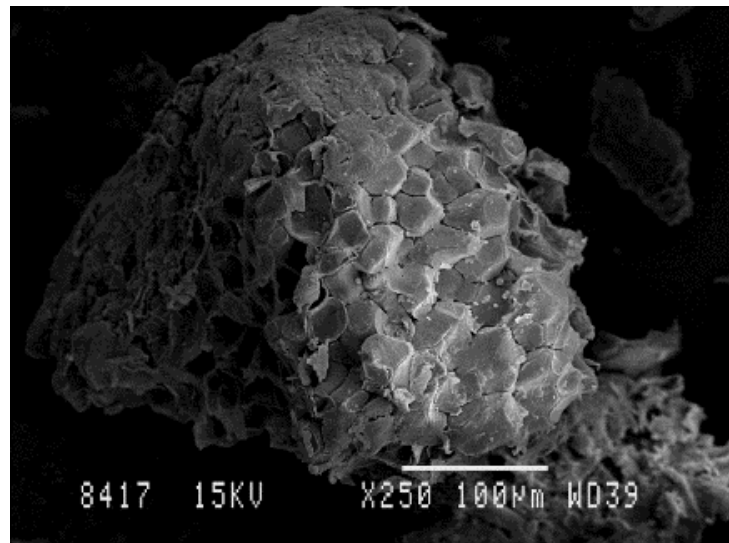


**Figura IV.1.5.** Espectros de difracción de rayos X (XRD) de las diferentes variedades analizadas.

**Tabla IV.1.8.** Índice de cristalinidad de las diferentes variedades de cáscara de almendra determinado mediante XRD.

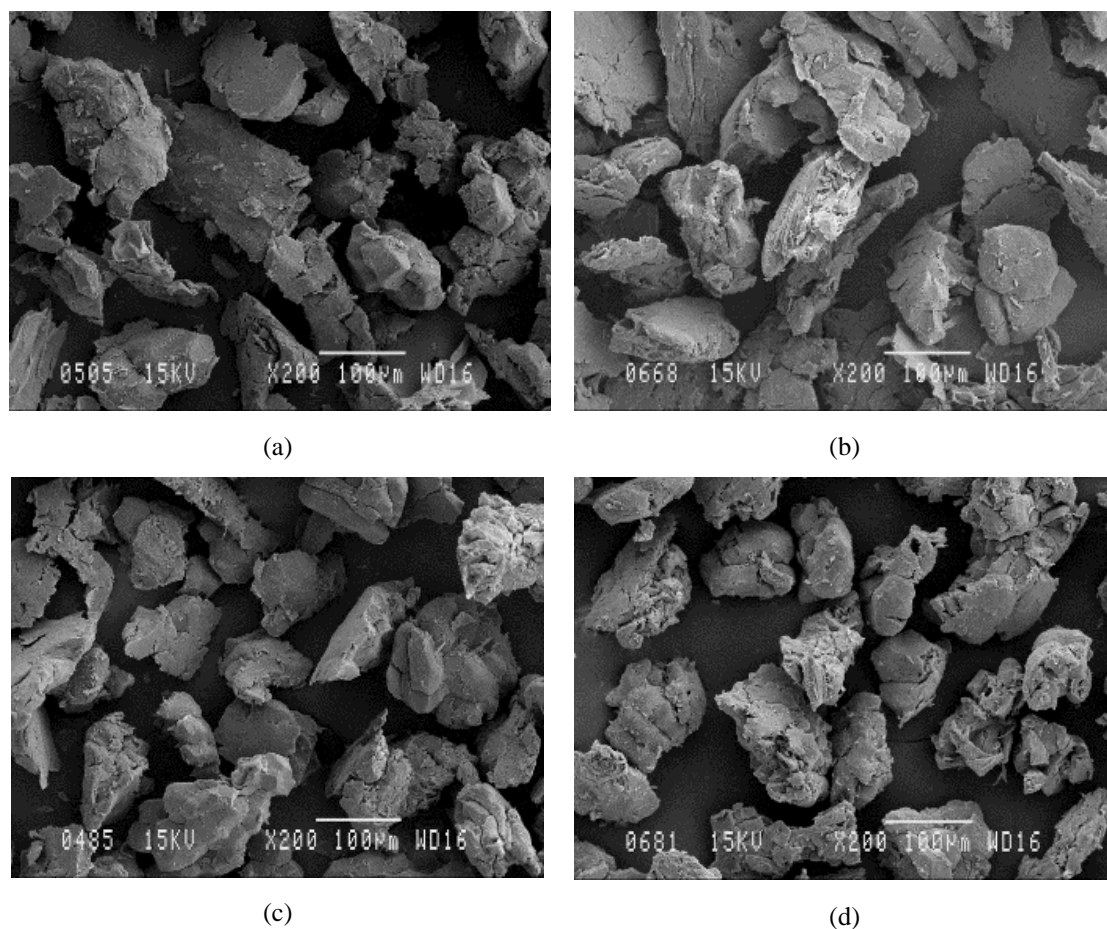
Variedad de cáscara de almendra	CrI (%)
Desmayo Rojo	31.3
Largueta	33.8
Marcona	29.7
Mollar	30.2
Mezcla	25.1

La Figura IV.1.6 muestra una fotografía SEM tomada de una partícula de polvo de cáscara de almendra. La fotografía muestra que la partícula está formada por la aglomeración de finas micropartículas, lo que da lugar a una superficie rugosa y a la presencia de poros en la estructura. Esta misma morfología se ha observado en estudios previos en los que se ha empleado el polvo de cáscara de almendra como relleno en composites poliméricos [14].



**Figura IV.1.6.** Fotografías SEM ( $\times 250$  aumentos) de la cáscara de almendra, variedad Marcona y tamaño de partícula 0.250-0.500 mm.

La Figura IV.1.7 muestra las imágenes SEM de partículas de cáscara de almendra, de tamaño entre 0.08-0.125 mm, de las diferentes variedades. Se observa que no existen diferencias significativas en la estructura morfológica.



**Figura IV.1.7.** Fotografías SEM ( $\times 200$  aumentos) de las diferentes variedades de cáscara de almendra: (a) Desmayo Rojo, (b) Largueta, (c) Marcona y (d) mezcla comercial.

#### IV.1.3.2. Caracterización de los biocomposites TPS/ASP

Los biocompuestos obtenidos con un 30 % de cáscara de almendra presentan una coloración marrón (Figura IV.1.8). Se observa que la variedad adicionada no influye significativamente en el resultado estético.



**Figura IV.1.8.** (a) Granza obtenida mediante extrusión de TPS con 30 % en peso de cáscara de almendra; (b) Probetas normalizadas tipo 1BA obtenidas mediante inyección a partir de la granza extruida.

#### IV.1.3.2.1. Propiedades térmicas de los biocomposites TPS/ASP

Los valores obtenidos en el primer barrido de calentamiento incluyen información relativa a la historia térmica del polímero. En la Tabla IV.1.9 se incluyen los resultados obtenidos mediante DSC del barrido de enfriamiento y del segundo barrido de calentamiento del biopolímero y de los biocomposites desarrollados con las diferentes variedades de cáscara de almendra.

La curva calorimétrica de enfriamiento del almidón termoplástico presenta un pico exotérmico a 108.9 °C que se asocia a la cristalización de la fase cristalina del polímero. Tras realizar el segundo barrido de calentamiento, el material presenta dos picos de fusión ( $T_f$ ), uno más pequeño alrededor de 161.7 °C y otro mayor a 169.3 °C. Además, también se observan ligeras variaciones de la pendiente de la línea base que podrían deberse a transiciones secundarias relacionadas con reorganizaciones de las cadenas del almidón [15].

La adición de un 30 % en peso de cáscara de almendra produce una ligera reducción de la temperatura de punto de fusión, siendo el biocomposite con mezcla comercial el que menor temperatura de fusión presenta. En cuanto a la entalpía de fusión normalizada ( $\Delta H_f$ ), también disminuye de 28.2 a 21-23 J/g. Estos resultados pueden indicar que la adición de cáscara de almendra al polímero a base de almidón disminuye ligeramente la cristalización de las cadenas moleculares. Los resultados calorimétricos

mostrados coinciden con los obtenidos en trabajos previos al incorporar cáscara de almendra a matrices biodegradables como PLA [16] o PBS [17].

**Tabla IV.1.9.** Propiedades DSC de los biocomposites de TPS/ASP de diferentes variedades.

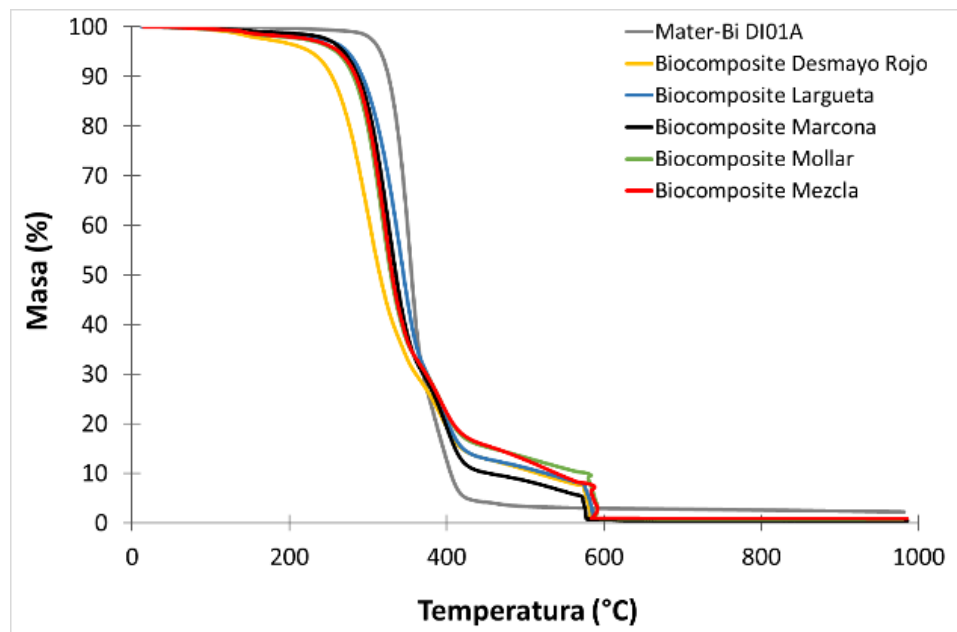
Formulación	Barrido de enfriamiento		Barrido de calentamiento		
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J·g <sup>-1</sup> )	T <sub>fi</sub> (°C)	T <sub>fz</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J·g <sup>-1</sup> )
TPS	108.9±1.2	28.1±1.0	161.7±1.4	169.3±0.6	28.2±0.8
Biocomposite Desmayo Rojo	107.7±2.7	21.5±3.5	159.2±0.7	166.2±1.1	23.6±3.0
Biocomposite Langueta	109.1±1.2	20.5±2.2	160.2±1.6	167.2±1.7	22.1±1.3
Biocomposite Marcona	109.4±0.1	21.2±2.7	160.1±0.2	167.5±0.6	22.6±2.4
Biocomposite Mollar	107.6±2.6	21.3±2.7	159.0±1.7	165.1±1.8	22.2±2.2
Biocomposite Mezcla	109.5±0.8	19.3±2.4	157.1±3.6	164.3±4.2	21.3±2.6

En la Figura IV.1.9 se muestran las curvas TGA y DTG del TPS y de los biocomposites obtenidos. El polímero virgen presenta una T<sub>onset</sub> a los 328.2 °C, lo que indica una estabilidad térmica moderada. La adición de partículas de cáscara de almendra reduce la estabilidad térmica de los biocompuestos ya que, como se ha visto anteriormente, la cáscara de almendra comienza a degradarse a una temperatura inferior a la de la matriz polimérica. Por lo tanto, la adición de cáscara de almendra produce un desplazamiento de la T<sub>onset</sub>, T<sub>max1</sub> y T<sub>max2</sub> hacia temperaturas más bajas. En la Tabla IV.1.10 se incluyen los resultados obtenidos de la caracterización termogravimétrica. Se observan algunas diferencias en la estabilidad térmica de los biocomposites según la variedad de cáscara de almendra incorporada. Esto se debe a que la estabilidad térmica de las fibras naturales depende de su composición química (hemicelulosa, celulosa y lignina) y más concretamente, con el contenido de hemicelulosa. Cuanto mayor es el contenido de hemicelulosa, mayor es su estabilidad térmica [2]. El biocompuesto basado en la variedad Langueta presenta el mayor valor de T<sub>onset</sub> y T<sub>max</sub>; siendo esta variedad la que presenta mayor contenido en hemicelulosa.

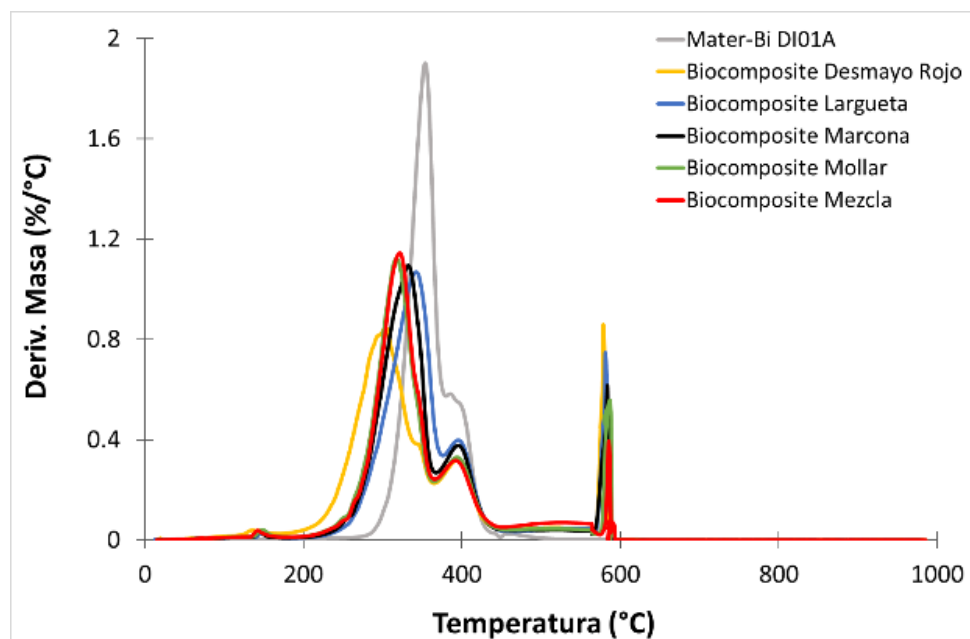


**Tabla IV.1.10.** Propiedades termogravimétricas (TGA) de los biocomposites de TPS/ASP de diferentes variedades.

	<b>T<sub>onset</sub></b> (°C)	<b>T<sub>max1</sub></b> (°C)	<b>T<sub>max2</sub></b> (°C)	<b>Residuo</b> (%)
TPS	328.2±3.2	355.5±2.7	399.5±1.5	0.66±0.01
Biocomposite Desmayo Rojo	258.5±2.0	303.7±0.6	394.5±1.2	0.63±0.03
Biocomposite Langueta	293.1±3.9	343.1±2.2	395.5±0.1	0.66±0.02
Biocomposite Marcona	283.9±0.4	328.7±3.0	395.2±0.1	0.67±0.02
Biocomposite Mollar	283.0±0.5	319.3±1.5	394.5±1.1	0.83±0.01
Biocomposite Mezcla	285.7±0.7	320.4±1.8	391.9±0.3	0.91±0.01



(a)



(b)

**Figura IV.1.9.** (a) Curvas TGA, (b) Curvas DTG del TPS y de los biocompositos de TPS/ASP de diferentes variedades.

#### IV.1.3.2.2. Propiedades mecánicas de los biocompositos TPS/ASP

El almidón termoplástico presenta un módulo de Young de 2096 MPa. La adición de un 30 % en peso de cáscara de almendra produce una disminución del módulo

de Young, obteniendo el valor más bajo con el biocomposite basado en la mezcla de variedades de cáscara de almendra. En estudio previos, la adición de fibras naturales como el algodón, el cáñamo o el kenaf a una matriz polimérica ha producido un incremento del módulo de Young [18]. También se observa una disminución de la resistencia y la deformación a la tracción. La resistencia a la tracción de los compuestos está relacionada con la resistencia interfacial y, por lo tanto, si hay una resistencia débil en la interfaz, la resistencia a la tracción de los compuestos será baja. Los valores más bajos lo presentan los biocomposites basados en la variedad Mollar y mezcla.

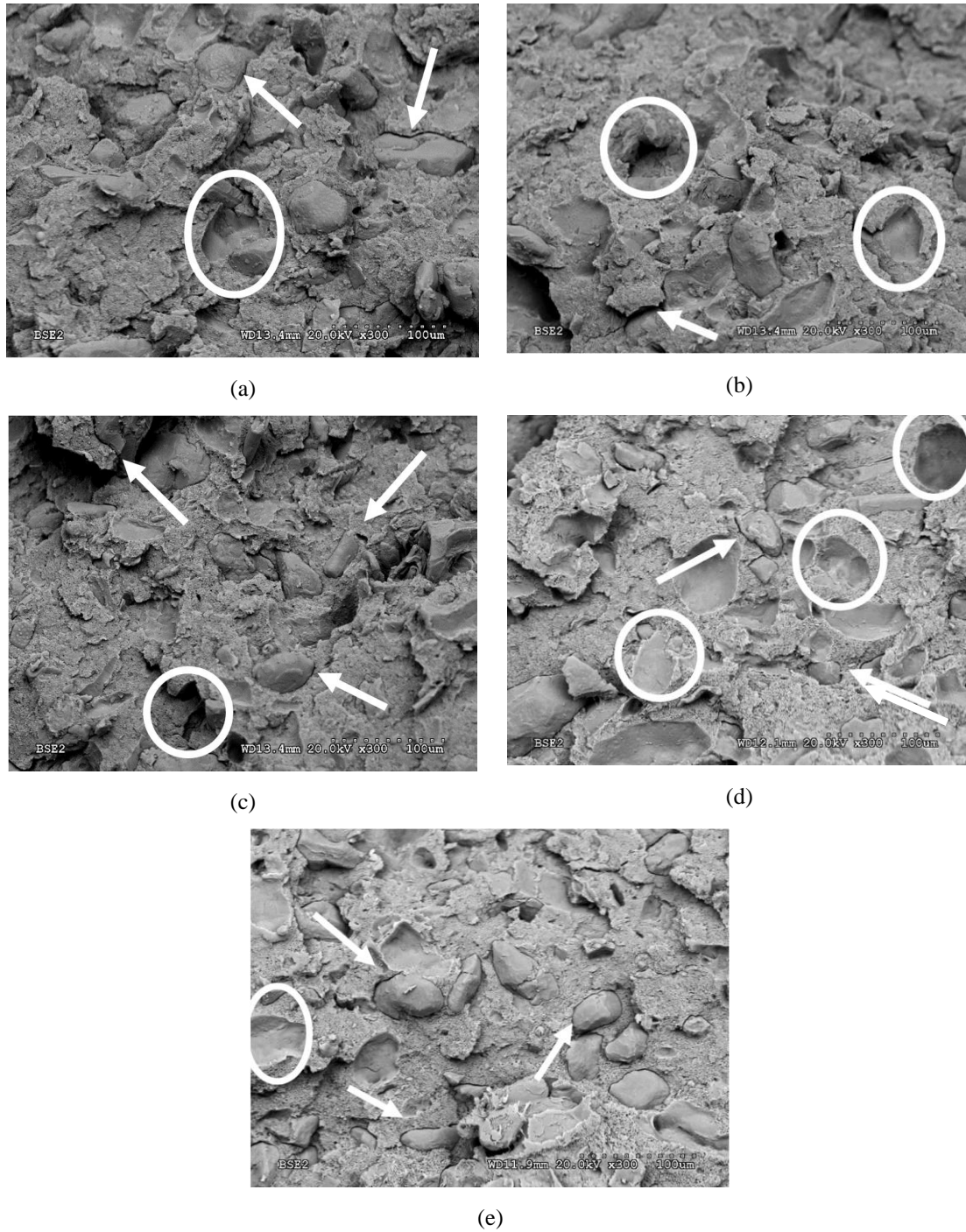
El efecto de la variedad de la cáscara de almendra también se ha evaluado mediante ensayos de flexión. El TPS presenta un módulo de flexión de 2130 MPa. La incorporación de un 30 % en peso de este relleno, en cualquiera de las variedades estudiadas, produce un incremento del módulo de flexión, alcanzando el valor más alto, 2710 MPa, con el biocomposite basado en la variedad Largueta, coincidiendo con la variedad que mayor contenido en celulosa presenta. Un valor similar presenta el biocomposite basado en la variedad Marcona. En cuanto a la resistencia y deformación a flexión se observa una notable disminución. La matriz plástica presenta una resistencia a la flexión de 59.3 MPa y una deformación a la flexión de 4.5 % que disminuye hasta 12.5 MPa y 0.5 %, respectivamente, en el caso de los biocomposites basados en la mezcla comercial de variedades. Entre las variedades estudiadas el valor más alto de resistencia y deformación a la flexión lo presenta el biocomposite basado en la variedad Largueta y el más bajo, la mezcla comercial.

La incorporación de cáscara de almendra aumenta ligeramente la dureza del material, tal y como se observa con el incremento de los valores de dureza Shore D de los biocomposites desarrollados con respecto a la matriz plástica sin carga. Concretamente, la dureza ha aumentado de 81 a 86, lo que puede relacionarse con el efecto de refuerzo de un relleno duro en la matriz polimérica.

Finalmente, se han estudiado las propiedades de impacto de los biocomposites desarrollados con las diferentes variedades. La adición de cáscara de almendra reduce drásticamente la resistencia al impacto Charpy, pasando de un valor de 29.9 kJ/m<sup>2</sup> (TPS) a valores entre 6.2-7.9 kJ/m<sup>2</sup> para los biocomposites desarrollados. Este hecho puede relacionarse con el alto contenido de cáscara de almendra (30 % en peso), que

potencialmente produce altas tensiones de tracción y muy bajo grado de deformación a lo largo de la pieza, lo que conduce a una baja absorción de energía de impacto [16]. Resultados similares se han obtenido en otros estudios en los que se ha añadido entre un 15-20 % en peso de fibra Alfa, bagazo o cáñamo. En cuanto a las variedades de cáscara de almendra estudiadas no presentan diferencias significativas. El valor más alto de resistencia al impacto lo presenta el biocomposite basado en Desmayo Rojo y Largueta.

En la Figura IV.1.10 se muestran las imágenes SEM de la superficie fracturada de los biocomposites después del ensayo de impacto. En las micrografías obtenidas se observa que las partículas de cáscara de almendra están distribuidas homogéneamente en la matriz polimérica. En algunos casos, se observa un espacio entre la partícula de cáscara de almendra y la matriz polimérica que la rodea (flechas). También se aprecian huecos (círculos) que corresponden a las partículas de cáscara de almendra desprendidas tras el impacto, lo que indica una baja adhesión interfacial entre las partículas de cáscara de almendra y la matriz polimérica. Esto corrobora los resultados de resistencia al impacto obtenidos anteriormente, que muestran que los biocomposites presentan un comportamiento quebradizo en comparación con el almidón termoplástico sin carga empleado como matriz polimérica.



**Figura IV.1.10.** Fotografías SEM ( $\times 100$  aumentos) de los biocomposites desarrollados con las diferentes variedades: (a) TPS/Desmayo Rojo; (b) TPS DI01A/Largueta; (c) TPS/Marcona; (d) TPS/Mollar; y (e) TPS/Mezcla.

**Tabla IV.1.11.** Propiedades mecánicas de los biocomposites de TPS/ASP de diferentes variedades: Módulo de elasticidad (E), resistencia a la tracción ( $\sigma_M$ ), deformación en rotura ( $\epsilon_R$ ), resistencia al impacto Charpy, dureza Shore D.

Formulación	E (MPa)	$\sigma_M$ (MPa)	$\epsilon_R$ (%)	Módulo de Flexión (MPa)	Resistencia a la flexión (MPa)	Deformación a flexión (%)	Resistencia al Impacto Charpy (kJ/m <sup>2</sup> )	Dureza Shore D
TPS	2090±46	38.1±2.4	2.7±0.1	2130±59	59.3±3.0	4.0±0.1	29.88±0.90	81±1
Biocomposite Desmayo Rojo	1470±64	19.1±1.8	1.9±0.3	2550±66	22.3±5.0	0.8±0.2	7.97±0.53	85±1
Biocomposite Largueta	1520±79	18.7±1.6	1.8±0.3	2710±39	41.7±5.3	1.7±0.2	7.50±0.69	86±1
Biocomposite Marcona	1560±146	15.9±2.9	1.5±0.2	2690±75	29.0±5.3	1.2±0.3	7.10±0.93	86±1
Biocomposite Mollar	1580±158	13.2±3.2	1.2±0.2	2480±53	26.5±4.1	1.0±0.2	6.20±0.49	86±1
Biocomposite Mezcla	1240±170	13.3±4.9	1.3±0.5	2520±184	12.5±2.9	0.5±0.1	6.64±0.88	85±1

**IV.1.3.2.3. Análisis químico según EN 71-3**

En la Tabla IV.1.12 se incluyen los resultados obtenidos del análisis químico para verificar la conformidad con la directiva de seguridad de los juguetes. Los biocomposites basados en TPS/ASP con aptos para su uso en la fabricación de juguetes

**Tabla IV.1.12.** Migración de elementos\*.

Elemento	Límite	TPS	TPS/Desmayo Rojo	TPS/Largueta	TPS/Mollar	TPS/Mezcla
Al	70000	<1	<1	<1	<1	<1
As	47	<1	<1	<1	<1	<1
B	15000	<1	<1	<1	<1	<1
Ba	18750	<1	<1	<1	<1	<1
Cd	17	<1	<1	<1	<1	<1
Co	130	<1	<1	<1	<1	<1
Cr (III)	460	<2	<2	<2	<2	<2
Cr (VI)	0.053	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Cu	7700	<1	<1	<1	<1	<1
Hg	94	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mn	15000	1	1	1	1	1
Ni	930	<1	<1	<1	<1	<1
Pb	23	<1	<1	<1	<1	<1
Sb	560	<1	<1	<1	<1	<1
Se	460	<1	<1	<1	<1	<1
Sn Total	180000 /12	<0.2	<0.2	<1	<1	<1
Sr	56000	<1	<1	<1	<1	<1
Zn	46000	<1	<1	<1	<1	<1

\* Resultados expresados en mg de elemento soluble por kg de material

#### IV.1.4. CONCLUSIONES

Los biocomposites desarrollados basados en almidón termoplástico y cáscara de almendra han sido procesados con éxito mediante extrusión compounding y posteriormente moldeados por inyección. La incorporación del 30 % en peso de ASP en polímeros biodegradables en base almidón produce cambios estéticos, mecánicos y térmicos.

El análisis de la composición química de las cinco muestras de cáscara de almendra empleadas: Desmayo Rojo, Largueta, Marcona, Mollar y mezcla comercial ha mostrado diferencias entre ellas. Según estudios relacionados en el campo de los biocompuestos con fibras o rellenos naturales, las propiedades de estas cargas están estrechamente relacionadas con su composición química, y ésta puede variar según el tipo, variedad, edad, clima, geografía, etc. Sin embargo, este estudio ha demostrado que no hay diferencias sustanciales en las propiedades de las diferentes variedades de cáscara de almendra.

Los biocomposites obtenidos han revelado que la incorporación del relleno aumenta ligeramente la rigidez del material, como lo demuestra el ligero aumento del módulo de flexión; sin embargo, son significativamente menos dúctiles y más frágiles. El incremento de la fragilidad se relaciona con el alto contenido de carga y a la ausencia o baja adhesión interfacial entre la matriz polimérica y la carga natural. Esta observación es apoyada por el análisis morfológico realizado a la superficie fracturada, ya que ésta presenta huecos entre la matriz polimérica y la carga y, además, presenta orificios que corresponden al desprendimiento de las partículas de cáscara de almendra. La variedad de cáscara de almendra no tiene un efecto significativo en la dureza y la resistencia al impacto del biocomposite. Además, los análisis químicos realizados según la norma EN 71-3:2019 demuestran que los biocomposites TPS/ASP son aptos para su aplicación en el desarrollo de juguetes.

Considerando que la resistencia al impacto es una de las propiedades más críticas y al no haber mucha diferencia entre las diferentes variedades estudiadas, la opción más recomendable es trabajar con mezclas comerciales de variedades de cáscara de almendra. Además, hoy en día, comercialmente hay disponible en el mercado cáscara de almendra



de diferentes variedades ya triturada; por ejemplo, algunos proveedores de mezcla de variedades de cáscara de almendra en polvo son Hermen S.L, Frupinsa, Alejandro Tapia, S.L, y Pellets del Sur, lo que hace más fácil y barata su adquisición. Esto se debe a que el trabajo de separar por variedad y triturar encarecería el producto resultante, el polvo de cáscara de almendra.

#### IV.1.5. REFERENCIAS

- [1] Faruk, O.; Bledzki, A. K.; Fink, H. P.; Sain, M. Biocomposites Reinforced with Natural Fibers: 2000-2010. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (11), 1552–1596. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>.
- [2] Gurunathan, T.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. A Review of the Recent Developments in Biocomposites Based on Natural Fibres and Their Application Perspectives. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2015**, *77*, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.06.007>.
- [3] Jawaid, M.; Paridah, M. T.; Saba, N. *Introduction to Biomass and Its Composites*; Elsevier Ltd., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100959-8.00001-9>.
- [4] Bledzki, A. K.; Mamun, A. A.; Volk, J. Barley Husk and Coconut Shell Reinforced Polypropylene Composites: The Effect of Fibre Physical, Chemical and Surface Properties. *Compos. Sci. Technol.* **2010**, *70* (5), 840–846. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.01.022>.
- [5] Wollerdorfer, M.; Bader, H. Influence of Natural Fibres on the Mechanical Properties of Biodegradable Polymers. *Ind. Crops Prod.* **1998**, *8* (2), 105–112. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(97\)10015-2](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(97)10015-2).
- [6] Ratanawilai, T.; Nakawiro, K.; Deachsrijan, A.; Homkhiew, C. Influence of Wood Species and Particle Size on Mechanical and Thermal Properties of Wood Polypropylene Composites. *Fibers Polym.* **2014**, *15* (10), 2160–2168. <https://doi.org/10.1007/s12221-014-2160-1>.
- [7] Frutas y hortalizas <https://www.frutas-hortalizas.com/Fruits/Types-varieties->

Almond.html.

- [8] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel* **2007**, *86* (12–13), 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
- [9] Antunes, F. J. A.; Figueiredo, J. L. 99/03241 Pyrolysis Kinetics of Lignocelulosic Materials—Three Independent Reactions Model. *Fuel Energy Abstr.* **1999**, *40* (5), 340. [https://doi.org/10.1016/s0140-6701\(99\)91196-7](https://doi.org/10.1016/s0140-6701(99)91196-7).
- [10] Di Blasi, C. Modeling Chemical and Physical Processes of Wood and Biomass Pyrolysis. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008**, *34* (1), 47–90. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.12.001>.
- [11] Lin, Y.; Chen, Z.; Dai, M.; Fang, S.; Liao, Y.; Yu, Z.; Ma, X. Co-Pyrolysis Kinetics of Sewage Sludge and Bagasse Using Multiple Normal Distributed Activation Energy Model (M-DAEM). *Bioresour. Technol.* **2018**, *259* (February), 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.036>.
- [12] Moriana, R.; Vilaplana, F.; Karlsson, S.; Ribes, A. Correlation of Chemical , Structural and Thermal Properties of Natural Fibres for Their Sustainable Exploitation. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *112*, 422–431. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.009>.
- [13] Li, X.; Liu, Y.; Hao, J.; Wang, W. Study of Almond Shell Characteristics. **2018**. <https://doi.org/10.3390/ma11091782>.
- [14] Carbonell-Verdu, A.; Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Balart, R.; Torres-Giner, S.; Garcia-Garcia, D. Effect of Different Compatibilizers on Injection-Molded Green Composite Pieces Based on Polylactide Filled with Almond Shell Flour. *Composites Part B: Engineering.* **2018**, pp 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.017>.
- [15] Torró, R. M.; Greus, A. R. Desarrollo Y Caracterización De Biocomposites Enfibrados Procedentes. **2010**, 334.

- [16] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Compatibilization of Highly Sustainable Polylactide/Almond Shell Flour Composites by Reactive Extrusion with Maleinized Linseed Oil. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *111* (October 2017), 878–888. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.062>.
- [17] Liminana, P.; Balart, R.; Montanes, N. Development and Characterization of Environmentally Friendly Composites from Poly ( Butylene Succinate ) ( PBS ) and Almond Shell Fl Our with Di Ff Erent Compatibilizers. *Compos. Part B* **2018**, *144* (January), 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.031>.
- [18] Fazeli, M.; Keley, M.; Biazar, E. Preparation and Characterization of Starch-Based Composite Films Reinforced by Cellulose Nanofibers. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *116*, 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.186>.

## **IV.2. INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA Y CONTENIDO DE CÁSCARA DE ALMENDRA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS DE BIOCOMPOSITES BASADOS EN ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO.**

---

**“Influence of almond shell content and particle size on mechanical properties of starch-based biocomposites”**

---

**Ana Ibáñez García\***, Asunción García Martínez, Santiago Ferrándiz Bou

---

AIJU, Technological Institute for Children´s Products & Leisure Ibi, 03440 Alicante, Spain; sunymartinez@aiju.es

Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain; sferrand@mcm.upv.es

---

Waste and Biomass Valorization, January 2021

---

[doi.org/10.1007/s12649-020-01330-9](https://doi.org/10.1007/s12649-020-01330-9)

---



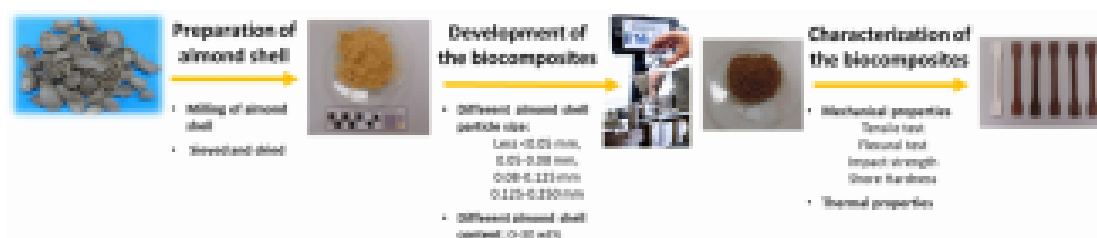
## Influence of Almond Shell Content and Particle Size on Mechanical Properties of Starch-Based Biocomposites

A. Ibáñez-García<sup>1</sup> · A. Martínez-García<sup>1,2</sup> · S. Ferrándiz-Bou<sup>2</sup>Received: 29 June 2020 / Accepted: 18 December 2020  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. part of Springer Nature 2021

### Abstract

This work reports on the effect of the particle size of almond shell powder (ASP) filler on starch-based biodegradable polymer. Different size ranges of particles were studied: < 0.05 mm, 0.05–0.08 mm, 0.08–0.125 mm and 0.125–0.250 mm in biocomposites with 30 wt% ASP. Additionally, biocomposites with 5 wt%, 10 wt% and 20 wt% of filler were prepared with ASP of 0.08–0.125 mm particle size. Biocomposites were manufactured by extrusion-compounding, and test samples were produced by injection moulding with the aim to study mechanical and thermal properties. The possibility of implementing the developed biocomposites in traditional industries, such as toys or packaging was evaluated, as biodegradable materials have gained great industrial interest in recent years owing to the coming legislative requirements and/or due to customer demands. The addition of the ASP on the polymeric matrix increases the stiffness of the polymer and reduces the deformation at break, the impact strength and the thermal stability. On the other hand, the final natural aesthetics provided by the filler is highly appreciated by the manufacturers and consumers (Blasco in Consumer attitudes and toy trends for eco-babies and bio-parenting, Nuremberg, 2020; Baeza in Childcare trends 43–45, 2020). The results of the study showed that, the filler content had a more significant effect than the particle size on the mechanical properties of the biocomposites.

### Graphic Abstract



**Keywords** Biocomposite · Natural fillers · Starch-based polymer · Almond shell powder (ASP) · Particle size · filler content

### Statement of Novelty

Almond shell is a type of biomass obtained from the cultivation of the almond. Almond crops are widely spread in many regions of the world. Almond shells represent around 65–80% of the total weight of the fruit. They are an increasingly abundant waste product, and their high availability has sparked great interest in using this by-product as a filler in biocomposites. In this study it has been determined that almond shells content added to starch-based polymer has a more significant effect than the particle size on the

✉ A. Ibáñez-García  
aibanez@uji.es  
S. Ferrándiz-Bou  
sferrand@rcm.uva.es

<sup>1</sup> AIJU, Avda. de la Industria, 23, 06100 Albalade del Arzobispo, Spain

<sup>2</sup> Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain

### IV.2.1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe una creciente sensibilización en torno a las cuestiones ambientales derivadas del uso de los materiales basados en el petróleo y se está centrando la atención en promover el desarrollo de materiales poliméricos inocuos para el medio ambiente que sustituyan a los polímeros convencionales en una amplia variedad de sectores, como los bienes de consumo, los juguetes, la automoción, la construcción y el embalaje.

Los investigadores centran sus estudios en el desarrollo de nuevos materiales como alternativas sostenibles. Por ejemplo, los bioplásticos o los compuestos de polímeros reforzados con fibras naturales pueden ofrecer importantes contribuciones al reducir la dependencia de los combustibles fósiles. Existe un interés sustancial en utilizar los desechos y residuos procedentes de los procesos agrícolas como refuerzo en los compuestos de polímeros y contribuir a la economía circular. Esta mayor atracción se debe a sus ventajas sobre los rellenos sintéticos y minerales: bajo costo, baja densidad, no toxicidad, altas propiedades específicas, no abrasión durante la transformación y fácil procesabilidad [1,2]. El mayor desafío de trabajar con compuestos de plástico reforzado con fibras naturales es su gran variación de propiedades y características. Las propiedades estéticas, mecánicas, físicas y térmicas y el procesado de los compuestos reforzados con fibras naturales se ven afectados por muchos factores como la morfología, el tamaño, la dispersión/distribución, la adhesión interfacial y el contenido de partículas [3,4].

Entre los biopolímeros, el polímero basado en almidón fue uno de los más intensamente producidos en 2019 [5]. El almidón es un polímero de carbohidratos que puede ser purificado de varias fuentes, como el maíz, el trigo y la patata [6]. El biopolímero basado en el almidón se ha utilizado con éxito como matriz con una amplia variedad de fibras naturales [7] como el cáñamo [6–8], el bagazo [9], el coco [10], el bambú [11], el sisal [12,13], las fibras de paja de trigo [14] y la madera [15].

Muchos investigadores han estudiado el efecto del tamaño y el contenido de fibra en las propiedades mecánicas [16–19]. Se observó que el aumento del tamaño de las fibras producía una mayor resistencia a la tracción y un mayor módulo de elasticidad, mientras que la resistencia al impacto y el alargamiento en la rotura disminuían. Además, cuanto

mayor es el contenido de fibra natural, mayor es la resistencia, la rigidez y menor la resistencia al impacto.

La protección del medio ambiente es un reto que no puede afrontarse sólo por medios políticos y económicos. La sociedad debe tomar conciencia de ello desde una edad temprana, razón por la cual el sector de los productos infantiles debe comprometerse a contribuir, incorporando los valores ambientales en la producción y el consumo de los juguetes [20].

En los últimos años, se viene observando diferentes estrategias para ofrecer un juguete más sostenible, centrándose en los materiales utilizados en la fabricación de los juguetes, las empresas ofrecen ahora una gama de materiales que son percibidos por los consumidores como respetuosos con el medio ambiente; como la madera, el corcho o el cartón. En lo que respecta a los tejidos orgánicos, el algodón orgánico es el más conocido. Entre todas estas posibilidades, también hay oportunidades interesantes para la industria de los juguetes de plástico. La industria del juguete está empezando a ofrecer productos fabricados con una combinación de fibras naturales de bajo contenido, o harina de madera, que luego se mezclan con plásticos reciclados, biodegradables o de base biológica. Un ejemplo es el Binabo de Tic-Toys, que está hecho de fibras naturales y material biodegradable y plástico reciclado, u otro ejemplo es el camión basculante de Luke's Toy Factory, que está hecho de fibras orgánicas recicladas (serrín de fábricas de muebles) y plástico reciclado. La estética natural que ofrece la incorporación de fibras naturales es muy apreciada tanto por los fabricantes como por los consumidores [21,22]. Sin embargo, el contenido de fibras naturales de los ejemplos mencionados es relativamente bajo ya que, visualmente, se observan partículas dispersas en la matriz polimérica sin cubrirla completamente y el aspecto final difiere bastante al de la madera.

Por ello, el objetivo de este estudio ha sido el de desarrollar formulaciones que combinen material biodegradable y un alto contenido de residuos agrícolas, para ofrecer a la industria del juguete una alternativa más sostenible para la fabricación de juguetes con aspecto de madera. Concretamente, se han desarrollado biocompuestos combinando la cáscara de almendra con una matriz termoplástica comercial a base de almidón, Mater-Bi®, para estudiar la influencia del tamaño y el contenido de las partículas de la cáscara

de almendra en las propiedades estéticas, mecánicas y térmicas de la matriz polimérica. Esta investigación ha permitido determinar las posibilidades y limitaciones de las formulaciones desarrolladas para ser aplicadas con éxito en el sector de los juguetes. Los objetivos específicos de este estudio son los siguientes:

6. Desarrollar biocomposites mediante extrusión-compounding con un contenido del 30 % en peso de cáscara de almendra y diferentes tamaños de partícula.
7. Desarrollar biocomposites mediante extrusión-compounding con diferente contenido de cáscara de almendra (5-30 % en peso) con un tamaño de partícula entre 0.08-0.125 mm
8. Evaluar la influencia del tamaño de partícula y el contenido de cáscara de almendra en las propiedades estéticas, térmicas y mecánicas de los biocomposites desarrollados.

Además, la Directiva sobre la seguridad de los juguetes (TDS) tiene requisitos estrictos y es importante estudiar la influencia del tamaño y el contenido de las partículas de la cáscara de almendra en las propiedades mecánicas, físicas y térmicas para obtener una formulación validada.

Este estudio está en línea con el de los intereses europeos de reducción y reciclaje de los residuos, coproductos y subproductos agrícolas. Se trata de una oportunidad para nuevos procesos que permitan usos innovadores de estos materiales (fuera del sector agrícola), en sectores tan tradicionales como es el sector juguetero.

## **IV.2.2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES**

### **IV.2.2.1. Materiales**

El almidón termoplástico (TPS) empleado ha sido Mater-Bi DI01A suministrado por la empresa Novamont Spa (Italia). Este TPS presenta una densidad de 1.2 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez de 35 g/10 min a 190 °C y 2.16 kg de masa. Para este estudio la variedad de cáscara de almendra empleada ha sido Marcona.



## IV.2.2.2. Métodos Experimentales

### IV.2.2.2.1. Preparación del polvo de cáscara de almendra

La cáscara de almendra empleada en este estudio se ha recogido directamente del árbol para identificarla correctamente. El polvo de cáscara de almendra (ASP) se ha obtenido a partir de la molienda en dos pasos de la cáscara obtenida tras el descascarado del fruto. En primer lugar, se ha utilizado un molino de cuchillas Shini, modelo SG-1621 con un tamiz de 5 mm de luz y posteriormente, el triturado obtenido se ha introducido en otro molino de cuchillas RETCH ZM 200 con un tamiz de 1 mm.

El polvo obtenido tras este segundo proceso de triturado se ha tamizado manualmente empleando un conjunto de tamices para obtener diferentes rangos de tamaño de partícula: menor a 0.05 mm, 0.05-0.08 mm, 0.08-0.125 mm y 0.125-0.250 mm.

La morfología de las partículas de cáscara de almendra se ha evaluado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

### IV.2.2.2.2. Preparación de los biocomposites de TPS/ASP

La preparación de los biocomposites se ha realizado empleando una extrusora corrotante de doble husillo (20:1 L/D) con 10 mm de diámetro, con entrada principal para el material plástico y entrada lateral para la carga/relleno, en este caso la cáscara de almendra. En la Tabla IV.2.1 se incluyen las condiciones de procesado.

**Tabla IV.2.1.** Condiciones de procesado de los biocomposites.

Parámetros	Valores
Perfil de temperaturas (°C) (tolva-boquilla)	130-185-185-185-185
Velocidad de extrusión (rpm)	74

En la Tabla IV.2.2 se incluye la relación de las formulaciones desarrolladas.

**Tabla IV.2.2.** Biocomposites desarrollados.

<b>Formulación</b>	<b>Nomenclatura</b>
70 % TPS+30 % ASP ( $p < 0.05$ mm)	Biocomposite $p < 0.05$ mm
70 % TPS+30 % ASP ( $0.05 < p < 0.08$ mm)	Biocomposite ( $0.05 < p < 0.08$ mm)
70 % TPS+30 % ASP ( $0.08 < p < 0.125$ mm)	Biocomposite ( $0.08 < p < 0.125$ mm)
70 % TPS+30 % ASP ( $0.125 < p < 0.250$ mm)	Biocomposite ( $0.125 < p < 0.250$ mm)
70 % TPS+5 % ASP (0.08-0.125 mm)	Biocomposite 5 % ASP
70 % TPS+10 % ASP (0.08-0.125 mm)	Biocomposite 10 % ASP
70 % TPS+20 % ASP (0.08-0.125 mm)	Biocomposite 20 % ASP
70 % TPS+30 % ASP (0.08-0.125 mm)	Biocomposite 30 % ASP

#### IV.2.2.2.3. Preparación de probetas mediante inyección

La determinación de las propiedades mecánicas de los biocomposites se ha realizado a partir de probetas normalizadas obtenidas mediante inyección en una máquina de inyección MTT 12/90 HSE. En la Tabla IV.2.3 se incluyen los parámetros de inyección.

**Tabla IV.2.3.** Condiciones de inyección para la obtención de probetas normalizadas.

<b>Parámetros</b>	<b>Valores</b>
Temperatura de inyección (°C) (tolva-boquilla)	40-180-190-200-200
Temperatura de molde (°C)	30
Velocidad de inyección (mm/s)	70
Presión de inyección (max) (bar)	165
Contrapresión (bar)	83
Tiempo de enfriamiento (s)	35

#### **IV.2.2.2.4. Caracterización de los biocomposites TPS/ASP**

La caracterización de los biocomposites desarrollados se ha realizado empleando diferentes técnicas experimentales. Los ensayos realizados han sido los siguientes:

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Análisis termogravimétrico (TGA).
- Ensayo de tracción según la norma UNE EN ISO 175:2011, empleando probetas de tipo 1BA.
- Ensayo de flexión según UNE EN ISO 178:2020.
- Ensayo de Impacto según UNE EN ISO 179:2011, empleando un martillo de 1 J.
- Ensayo de dureza según ISO 868:2003.
- Análisis cualitativo de la cristalinidad de los biocomposites mediante difracción de rayos X.
- Análisis morfológico de la superficie de fracturada obtenida tras el ensayo de impacto Charpy.
- Medidas colorimétricas en el espacio CIELab.

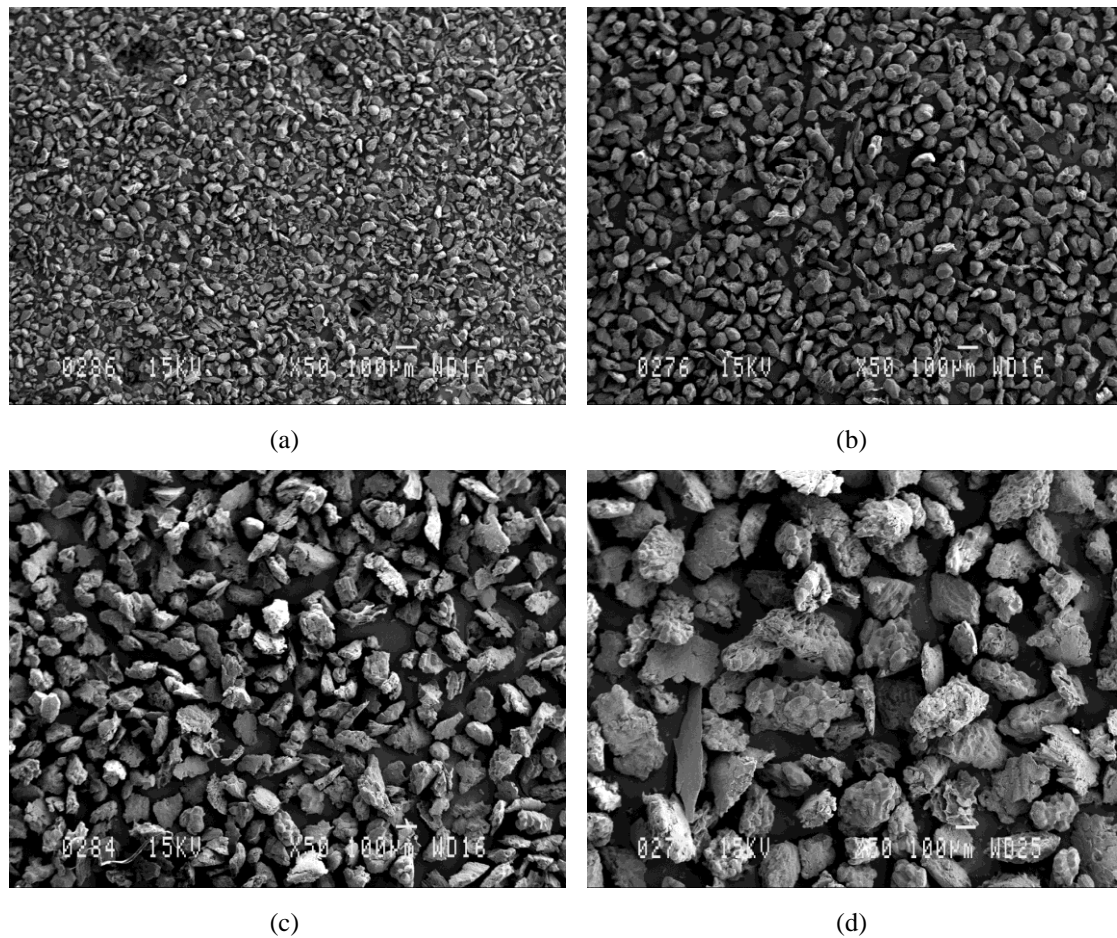
En el Capítulo III se describen detalladamente los métodos de ensayo listados.

### **IV.2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **IV.2.3.1. Influencia del tamaño de partícula de la cáscara de almendra**

##### **IV.2.3.1.1. Aspecto visual**

La Figura IV.2.1 muestra las imágenes SEM de partículas de cáscara de almendra resultantes tras el proceso de triturado y tamizado en los diferentes rangos de tamaños de partícula a estudiar: menor a 0.05 mm, 0.05-0.08 mm, 0.08-0.125 mm y 0.125-0.250 mm. Las imágenes muestran que, independientemente del tamaño de partícula, las partículas presentan una morfología similar.



**Figura IV.2.1.** Fotografías SEM (x50 aumentos) de los diferentes tamaños de partícula de cáscara de almendra: (a) <math><0.05\text{ mm}</math>, (b)

La Figura IV.2.2 incluye las probetas moldeadas por inyección a partir de la granza obtenida mediante extrusión-compounding con un 30 % de cáscara de almendra y diferente tamaño de partícula. La incorporación de cáscara de almendra colorea homogéneamente la matriz polimérica aportando una pigmentación natural de color marrón.



**Figura IV.2.2.** Probetas de tracción tipo IBA obtenidas mediante inyección con un 30 % en peso de cáscara de almendra variando el tamaño de partícula. De izquierda a derecha: TPS, biocomposite con tamaños de partícula <0.05 mm, 0.05-0.08 mm, 0.08-0.125 mm and y 0.125-0.250 mm.

En la Tabla IV.2.4 se recogen las medidas colorimétricas en el espacio de color CIELAB realizadas en las piezas obtenidas mediante inyección (Figura IV.2.2). La adición de cáscara de almendra a la matriz plástica reduce progresivamente la luminosidad ( $L^*$ ), lo que produce el oscurecimiento del material. El polímero de TPS sin carga presenta un valor  $L^*$  de 90.62 que se reduce a un rango entre 30-39, observándose la coloración más oscura en los biocomposites con un tamaño de partícula de cáscara de almendra inferior a 0.05 mm. Este resultado podría deberse al hecho de que cuanto menor es el tamaño de partícula de la cáscara de almendra, ésta presenta una mayor área de contacto específico con la matriz polimérica y además es posible una distribución más homogénea en el seno del polímero, lo que dificulta el paso de la luz. En cuanto a los valores de  $a^*$  y  $b^*$ , todos los biocomposites presentaron valores positivos y superiores a los del TPS, confirmando que la incorporación de la cáscara de almendra produce cambios en el color. Sin embargo, desde el punto de vista estético y respecto al rango de partículas estudiado, entre 0.05-0.250 mm), no tiene un efecto significativo.

**Tabla IV.2.4.** Medidas colorimétricas (CIELab) biocomposites de TPS/ASP con diferente tamaño de partícula.

Referencia	L*	a*	b*
TPS	90.62±0.73	-0.76±0.11	1.71±0.05
Biocomposite p<0.05 mm	30.30±0.44	5.06±0.40	4.76±0.44
Biocomposite 0.05<p<0.08 mm	31.83±1.81	5.61±0.23	6.23±0.29
Biocomposite 0.08<p<0.125 mm	30.54±0.89	6.04±0.11	6.41±0.37
Biocomposite 0.125<p<0.250 mm	39.21±2.69	4.72±0.36	5.38±0.41

#### IV.2.3.1.2. Propiedades térmicas de los biocomposites de TPS/ASP

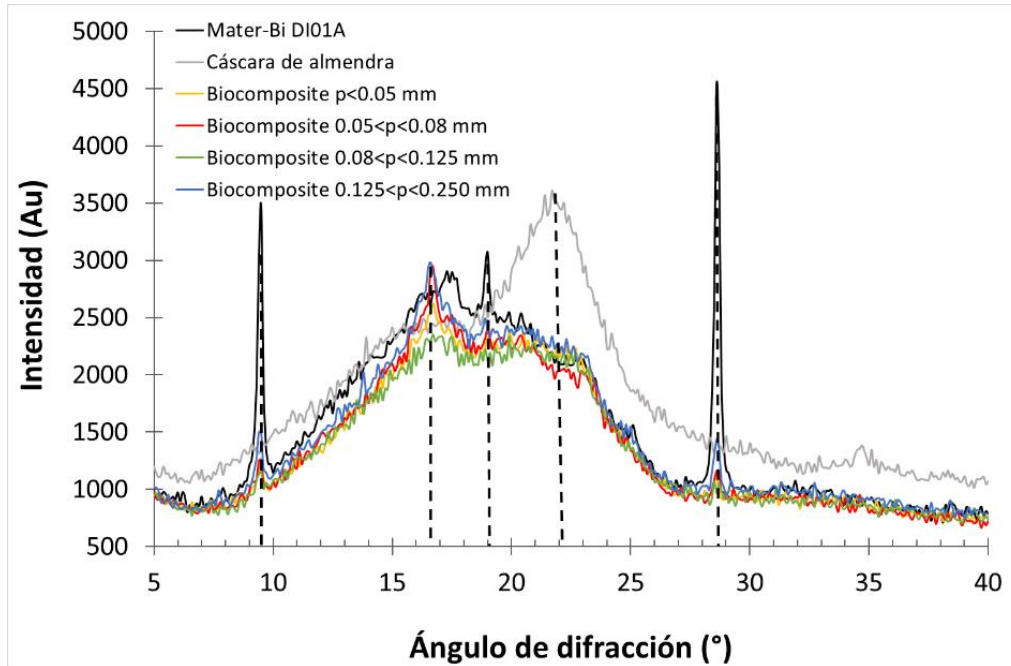
Mediante el análisis calorimétrico (DSC) se han determinado las principales transiciones térmicas de los biocompuestos desarrollados con diferentes tamaños de partícula. En la Tabla IV.2.5 se incluyen los resultados obtenidos del barrido de enfriamiento y del segundo barrido de calentamiento del almidón termoplástico y de los biocomposites TPS/Cáscara de almendra.

Tras el segundo calentamiento, el TPS presenta dos picos de fusión a 161.7 °C y a 169.3 °C. La adición de un 30 % en peso de cáscara de almendra al polímero produce una disminución en la temperatura de fusión ( $T_{f1}$  y  $T_{f2}$ ) del material entre 6-7 °C, aproximadamente, independientemente del tamaño de partícula de la carga. En cuanto a la entalpía de fusión normalizada, disminuye de 28.2 a 23-24 J/g. Estos resultados indican que la adición de cáscara de almendra al polímero a base de almidón disminuye ligeramente la cristalinidad del material.

**Tabla IV.2.5.** Propiedades calorimétricas (DSC) de los biocomposites de TPS/ASP con diferentes tamaños de partícula.

Formulación	Barrido de enfriamiento		Barrido de calentamiento		
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J·g <sup>-1</sup> )	T <sub>fi</sub> (°C)	T <sub>fz</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J·g <sup>-1</sup> )
TPS	108.9±1.2	28.1±1.0	161.7±1.4	169.3±0.6	28.2±0.8
Biocomposite p<0.05 mm	108.7±0.8	21.9±0.8	155.6±0.7	162.2±0.3	24.7±0.5
Biocomposite 0.05<p<0.08 mm	108.6±0.9	21.9±0.8	158.3±1.2	162.0±1.9	23.8±1.4
Biocomposite 0.08<p<0.125 mm	106.9±0.6	25.7±3.3	156.1±1.8	162.5±1.2	25.9±2.4
Biocomposite 0.125<p<0.250 mm	107.3±1.3	23.3±0.8	157.9±0.4	163.8±1.2	23.9±0.9

El efecto de tamaño de partícula en la cristalinidad del material también se ha evaluado mediante difracción de rayos X (XRD). Los espectros obtenidos del TPS, de la cáscara de almendra y de los biocomposites se incluyen en la Figura IV.2.3. El espectro XRD de la probeta inyectada con el polímero presenta cuatro picos de mayor intensidad en los ángulos de difracción ( $2\theta$ ):  $9,5^\circ$ ,  $16,7^\circ$  (B),  $19^\circ$  (Vh) y  $28,6^\circ$ . El pico de  $2\theta=16,7^\circ$  se atribuye a la recristalización de la amilopectina (cristalización de tipo B), mientras que el pico de  $2\theta=19^\circ$  es característico del proceso de cristalización inducida (Vh) producido por la recristalización de la amilosa durante el enfriamiento del material procesado [9,23]. La incorporación de cáscara de almendra produce un ligero incremento del pico  $2\theta=22,4^\circ$ , atribuido a la cristalinidad de la celulosa que se superpone al pico de  $2\theta=22,4^\circ$  (Vh). Además, se observa una disminución progresiva del pico  $2\theta = 19^\circ$  (Vh) a medida que se incrementa el tamaño de partícula. lo que se atribuye a una disminución de la cristalinidad [24]. Comparando los resultados de los biocomposites, la reducción del pico  $2\theta = 19^\circ$  es mayor al aumentar el tamaño de las partículas. Estos resultados coinciden con la reducción de la entalpía de fusión calculada por el DSC. En la Tabla IV.2.6 se recogen las intensidades de los picos característicos.



**Figura IV.2.3.** Espectros de difracción de rayos X (XRD) de los biocomposites de TPS/ASP con diferente tamaño de partícula.

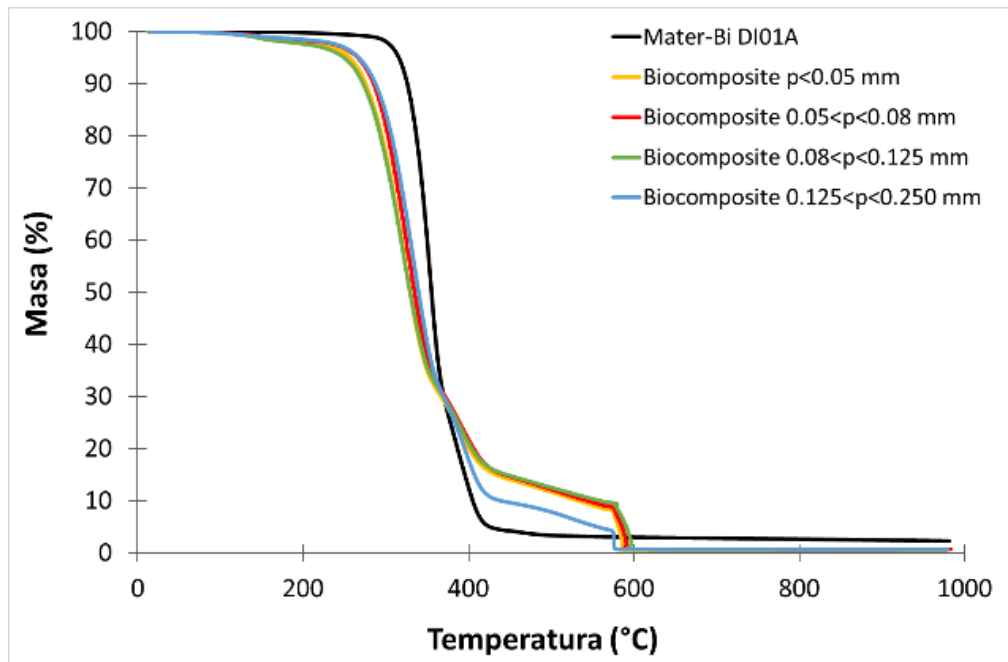
**Tabla IV.2.6.** Principales picos obtenidos del análisis XRD.

	Intensidad (Au)				
	$2\theta=9.5^\circ$	$2\theta=16.7^\circ$	$2\theta=19^\circ$	$2\theta=22.4^\circ$	$2\theta=28.6^\circ$
TPS	3465	2726	3066	2090	4534
Biocomposite $p<0.05$ mm	1232	2625	2327	2106	1101
Biocomposite $0.05<p<0.08$ mm	1261	2952	2205	2049	1161
Biocomposite $0.08<p<0.125$ mm	1152	2353	2120	2130	970
Biocomposite $0.125<p<0.250$ mm	1487	2892	2074	2207	1429

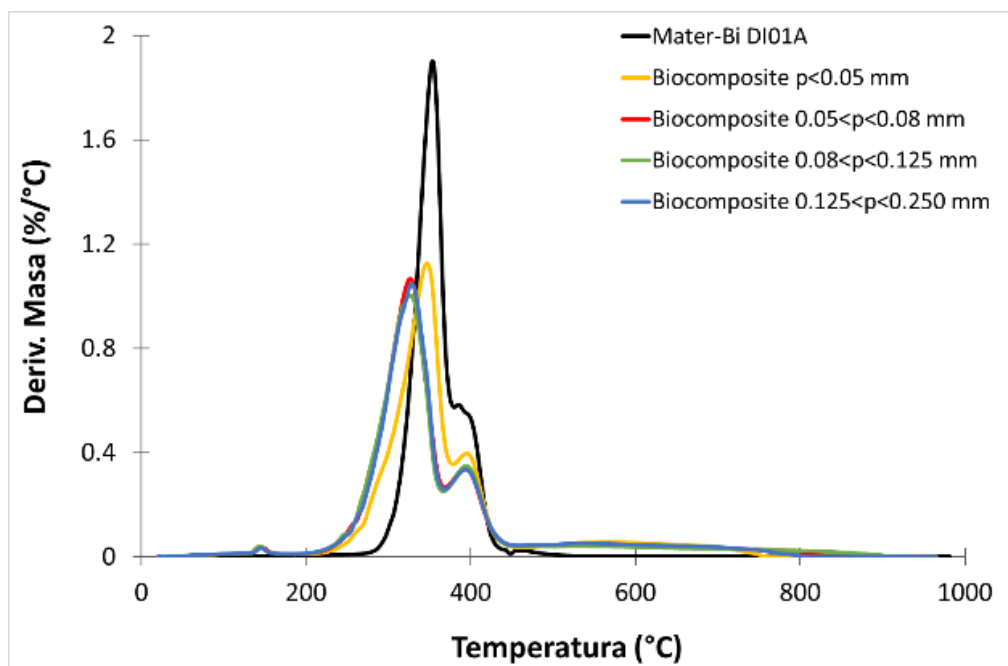
En la Figura IV.2.4 se muestran las curvas TGA y DTG, respectivamente, del TPS y de los biocomposites TPS/ASP con diferente tamaño de partícula. En la Tabla IV.2.7 se incluyen los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico. Los resultados



muestran una importante disminución de la temperatura inicial de degradación ( $T_{\text{onset}}$ ) y de la temperatura de pérdida máxima de masa ( $T_{\text{max}}$ ) debido a la baja estabilidad térmica de la cáscara de almendra. La adición de la cáscara de almendra desplaza la  $T_{\text{onset}}$  y  $T_{\text{max}}$  hacia temperaturas más bajas. Los resultados obtenidos parecen indicar que un incremento del tamaño de partícula disminuye la estabilidad térmica, aunque en trabajos previos se ha concluido que el tamaño de partícula apenas afecta a la estabilidad térmica del material [25]. Concretamente, el biocomposite con un tamaño de partícula inferior a 0.05 mm presenta una  $T_{\text{onset}}$  de 296.4 °C y una  $T_{\text{max}}$  346.3 °C, que disminuyen a 281.3 °C y 328.3 °C, respectivamente, en el caso del biocomposite con un tamaño de partícula entre 0.125-0.250 mm.



(a)



(b)

**Figura IV.2.4.** (a) Curvas TGA, (b) Curvas DTG del TPS y de los biocompositos de TPS/ASP con diferentes tamaños de partícula.

**Tabla IV.2.7.** Propiedades termogravimétricas (TGA) de los biocomposites de TPS/ASP con diferentes tamaños de partícula.

	<b>T<sub>onset</sub></b> (°C)	<b>T<sub>max1</sub></b> (°C)	<b>T<sub>max2</sub></b> (°C)	<b>Residuo</b> (%)
TPS	328.2±3.2	355.5±2.7	399.5±1.5	0.66±0.01
Biocomposite p<0.05 mm	296.4±3.1	346.3±1.9	393.9±7.6	0.62±0.05
Biocomposite (0.05<p<0.08 mm)	283.68±1.7	324.5±2.8	393.9±0.7	0.68±0.01
Biocomposite (0.08<p<0.125 mm)	281.7±0.5	325.7±0.6	394.0±0.4	0.74±0.01
Biocomposite (0.125<p<0.250 mm)	281.3±1.2	328.3±1.0	395.4±2.4	0.54±0.02

#### IV.2.3.1.3. Propiedades mecánicas de los biocomposites de TPS/ASP

En la Tabla IV.2.8 se incluyen los resultados obtenidos de la determinación de las propiedades mecánicas de tracción, flexión, impacto y dureza de los biocomposites desarrollados variando el tamaño de partícula de la cáscara de almendra.

Independientemente del tamaño de partícula de cáscara de almendra incorporado, los biocomposites desarrollados presentan una rigidez mayor a la del material polimérico, sin carga, tal y como se observa con un aumento del módulo de Young, alcanzando el valor más alto, 2530 MPa, el biocomposite con un tamaño de partícula entre 0.125-0.250 mm. Sin embargo, se observa una importante reducción de la resistencia a la tracción y de la deformación en rotura. El TPS presenta una resistencia a la tracción 38.1 MPa y una deformación en rotura de 2.7 %. Estos valores disminuyen hasta 3.8 MPa y 0.2%, respectivamente, en el caso del biocomposite con un tamaño de partícula inferior a 0,05 mm. Este comportamiento es típico de los polímeros que incorporan cargas naturales y puede deberse a la deficiente adhesión interfacial del biopolímero de relleno o a una dispersión deficiente de las partículas en la matriz, lo que da lugar a la formación de aglomerados que podrían actuar como concentradores de esfuerzos. El mayor valor de resistencia a la tracción, lo presenta el biocomposite con un tamaño de partícula superior a 0.125 mm, probablemente debido a una mejor cohesión de la matriz, ya que las partículas de cáscara de almendra son más grandes y no se extienden a través de toda la matriz polimérica.

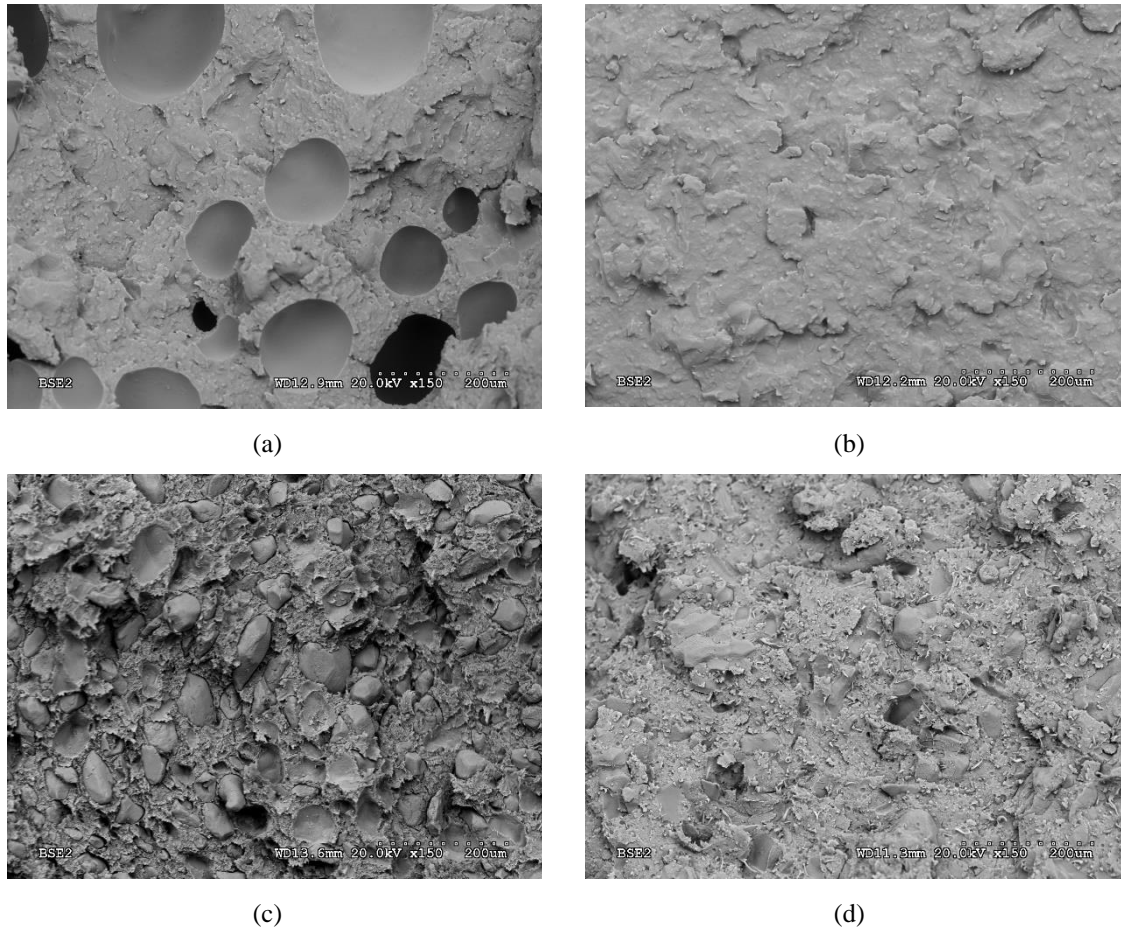
También se ha evaluado el efecto del tamaño de partícula de la cáscara de almendra mediante ensayos de flexión. El módulo y la resistencia a la flexión presentan una tendencia similar a la del módulo y la resistencia a la tracción. La incorporación de la cáscara de almendra aumenta la rigidez de la matriz polimérica (2130 MPa) alcanzando el valor más alto el biocomposite con un tamaño de partícula entre 0.125-0.250 mm (2530 MPa). En cuanto a la resistencia y deformación a flexión se observa una notable disminución. Este efecto podría deberse a la pobre adhesión interfacial del biopolímero de relleno. La matriz plástica presenta una resistencia a la flexión de 59.3 MPa y una deformación a la flexión del 4.5 % que disminuye hasta 8.5 MPa y 0.3 %, respectivamente, en el caso de los biocomposites con un rango de tamaño de partículas de 0.08-0.125 mm. El valor más alto en resistencia a la flexión y a la deformación lo presenta el biocomposite con un tamaño de partícula entre 0.05-0.08 mm.

La incorporación de cáscara de almendra aumenta ligeramente la dureza del material, tal y como se observa con el incremento de los valores de dureza Shore D de los biocomposites desarrollados con respecto a la matriz plástica. Concretamente, la dureza ha aumentado de 81 a 85, lo que puede relacionarse con el efecto reforzante de un relleno duro en la matriz polimérica.

De todas las propiedades mecánicas evaluadas, las propiedades de impacto son las más afectadas por la adición de cáscara de almendra. La adición de cáscara de almendra reduce drásticamente la resistencia al impacto, lo que incrementa la fragilidad del material. Mientras que el TPS presenta una resistencia al impacto de 29.9 kJ/m<sup>2</sup>, los biocomposites desarrollados con diferente tamaño de partícula presentan un valor entre 2-4 kJ/m<sup>2</sup>. Este hecho puede relacionarse con el alto contenido de cáscara de almendra (30 % en peso), que produce altas tensiones de tracción y muy bajos niveles de deformación a lo largo de la pieza, lo que conduce a una baja absorción de energía de impacto [23]. El valor más bajo lo presenta un tamaño de partícula inferior a 0.05 mm. Este resultado está directamente relacionado con la elevada disminución de la rotura por deformación, como se ha descrito anteriormente. No hay diferencias significativas de las propiedades del composite al variar el tamaño de las partículas de la cáscara de almendra estudiadas.

La fractura de la superficie después del impacto ha sido estudiada por análisis SEM. Las superficies de fractura de los biocompuestos (Figura IV.2.5) muestran que la cáscara de almendra está distribuida homogéneamente en la matriz polimérica. El biocomposite que contiene un tamaño de partículas entre 0.125-0.250 mm (Figura IV.2.5a) presenta huecos que corresponderían a las partículas desprendidas tras la realización del ensayo de impacto, lo que indica una pobre adhesión interfacial entre la cáscara de almendra y el polímero de almidón. En cuanto a la fractura del biocomposite con un tamaño de partícula entre 0.08-0.125 mm (Figura IV.2.5b) presenta una superficie rugosa debido a la deformación durante el impacto. Además, es difícil observar las partículas de cáscara de almendra en la fotografía, lo que parece indicar que están incrustadas en la matriz polimérica. Este resultado está de acuerdo con los resultados obtenidos en el impacto (mayor resistencia al impacto). Por el contrario, el biocomposite con un tamaño de partícula entre 0.05-0.08 mm (Figura IV.2.5c) muestra claramente las partículas dentro de la matriz. Se puede observar una brecha entre las partículas de almendra y el polímero de almidón circundante. Un comportamiento similar se aprecia en el biocomposite con tamaño de partícula inferior a 0.05 mm (Figura IV.2.5d). También es posible observar pequeños vacíos. Esto respalda los resultados de resistencia al impacto obtenidos anteriormente, que muestran que los biocompuestos presentaron un comportamiento quebradizo.

Existen diferentes estrategias para mejorar la adhesión entre el relleno natural y la matriz polimérica. Algunas de ellas es la aplicación de tratamientos químicos a la fibra natural [14,26–28] o añadiendo aditivos compatibilizantes [29]. En los últimos años, se ha estudiado la adición de diferentes aceites vegetales a compuestos basados en matrices biodegradables para mejorar el procesado, la compatibilidad matriz/fibra y las propiedades mecánicas dúctiles de los biocomposites [29–33].



**Figura IV.2.5.** Fotografías SEM (x150 aumentos) de la superficie fracturada obtenida tras el ensayo de impacto de los biocomposites con diferentes tamaños de partícula de cascara de almendra: (a)  $0.125 < p < 0.250$  mm, (b)  $0.08 < p < 0.125$  mm, (c)  $0.05 < p < 0.08$  mm, (d)  $p < 0.05$  mm.

**Tabla IV.2.8.** Propiedades mecánicas de los biocomposites de TPS/ASP con diferente tamaño de partícula: Módulo de elasticidad (E), resistencia a la tracción ( $\sigma_M$ ), deformación en rotura ( $\epsilon_R$ ), resistencia al impacto Charpy, dureza Shore D.

Formulación	E (MPa)	$\sigma_M$ (MPa)	$\epsilon_R$ (%)	Módulo de Flexión (MPa)	Resistencia a la flexión (MPa)	Deformación a flexión (%)	Resistencia al Impacto Charpy (kJ/m <sup>2</sup> )	Dureza Shore D
TPS	2090±46	38.1±2.4	2.71±0.02	2130±59	59.3±3.0	4.02±0.09	29.88±0.90	81±1
Biocomposite p<0.05 mm	2440±163	3.8±1.3	0.22±0.08	2282±187	9.3±0.9	0.37±0.04	2.10±0.63	85±2
Biocomposite 0.05-0.08 mm	2145±290	8.1±4.0	1.88±0.56	2550±81	21.5±1.7	0.81±0.06	3.00±1.80	84±1
Biocomposite 0.08-0.125 mm	2410±238	6.3±2.5	0.42±0.29	2450±144	8.5±0.5	0.34±0.02	4.39±0.91	84±1
Biocomposite 0.125-0.250 mm	2530±267	21.3±1.4	1.31±0.30	2530±96	15.6±4.2	0.56±0.16	4.01±0.97	83±2

### IV.2.3.2. Influencia del contenido de cáscara de almendra

#### IV.2.3.2.1. Aspecto visual

La Figura IV.2.6 incluye las probetas moldeadas por inyección a partir de la granza obtenida mediante extrusión compounding con diferente contenido en cáscara de almendra.



**Figura IV.2.6.** Probetas de tracción tipo IBA obtenidas mediante inyección variando el contenido de cáscara de almendra. De izquierda a derecha: TPS, Biocomposite 5 % ASP, Biocomposite 10 % ASP, Biocomposite 20 % ASP y Biocomposite 30% ASP.

Las piezas obtenidas presentan un aspecto brillante y opaco. A medida que se incrementa el contenido de cáscara de almendra, las piezas muestran una coloración marrón más intensa. El acabado superficial de estos biocomposites con diferente intensidad, no es sólo de gran interés para la obtención de juguetes con un aspecto similar a madera, sino que también ofrece la posibilidad de poder colorearlos.

En la Tabla IV.2.9 se recogen las medidas colorimétricas realizadas en el espacio de color CIELab. La adición de cáscara de almendra al TPS empleando el mismo tamaño



de partícula (0.08-0.125 mm) reduce progresivamente la luminosidad ( $L^*$ ), lo que provoca el oscurecimiento del material. El material polimérico sin carga presenta un valor  $L^*$  de 90.62 que disminuye progresivamente a 60.97 para un contenido de cáscara de almendra del 5 % en peso y a 30.54 con un contenido del 30 % en peso. Comparando las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  de los biocomposites desarrollados a diferente contenido de cáscara de almendra, se observa que la coordenada  $a^*$  presenta valores similares pero la coordenada  $b^*$  aumenta considerablemente. Todo ello, confirma que la incorporación de cáscara de almendra produce cambios de color apreciables el ojo humano.

**Tabla IV.2.9.** Medidas colorimétricas (CIELab) de los biocomposites de TPS/ASP con diferente porcentaje de cáscara de almendra.

Referencia	$L^*$	$a^*$	$b^*$
TPS	90.62±0.73	-0.76±0.11	1.71±0.05
Biocomposite 5 % ASP	60.97±0.38	5.28±0.62	10.93±0.51
Biocomposite 10 % ASP	58.68±0.81	6.37±0.30	11.21±1.44
Biocomposite 20 % ASP	52.60±0.32	6.83±0.28	11.53±0.20
Biocomposite 30 % ASP	30.54±0.89	6.04±0.11	6.41±0.37

#### IV.2.3.2.2. Propiedades térmicas de los biocomposites de TPS/ASP

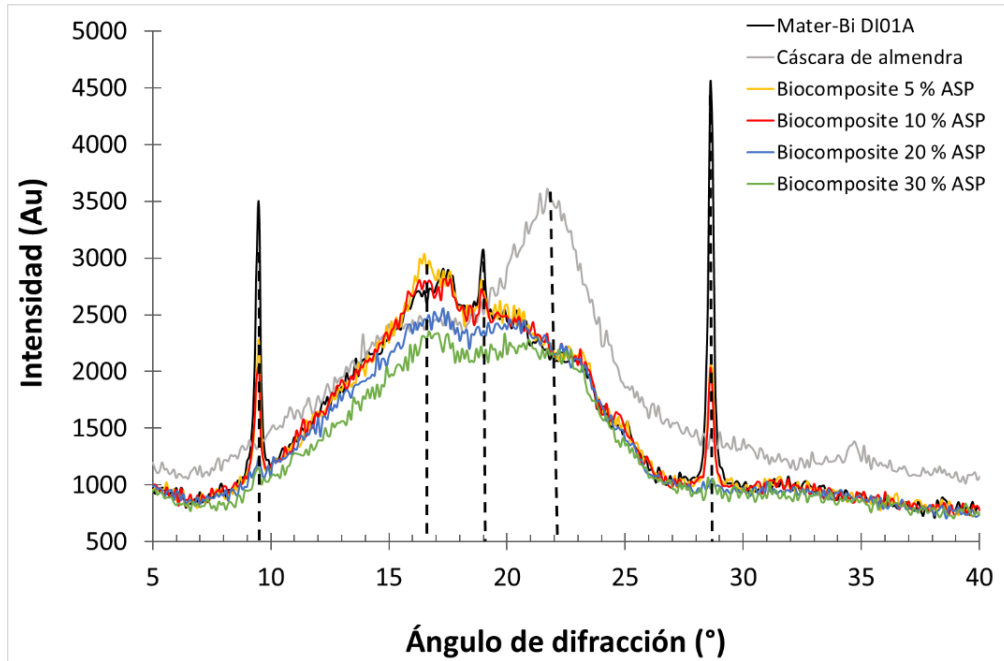
En el Tabla IV.2.10 se incluyen los resultados obtenidos mediante el análisis calorimétrico DSC de los biocomposites de TPS/Cáscara de almendra con diferente contenido de cáscara de almendra. La incorporación entre un 5-20 % en peso, apenas produce cambios en la entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) y el punto de fusión ( $T_m$ ) con respecto al material polimérico. Por el contrario, al incrementar el contenido a un 30 % en peso, ambos picos de fusión que presenta el TPS ( $T_{f1}$  y  $T_{f2}$ ), se reduce entre 6-7 °C. En cuanto a la entalpía de fusión, disminuye ligeramente de 28.2 J/g a 25.9 J/g. Estos resultados indican que la adición de un mayor contenido de cáscara de almendra a la matriz termoplástica disminuye la cristalización de la formulación. Los resultados calorimétricos

son coherentes con los obtenidos en trabajos similares en los que se añade la cáscara de almendra a una matriz biodegradable como el PLA [34] o el PBS [29,35].

**Tabla IV.2.10.** Propiedades calorimétricas (DSC) de los biocomposites de TPS/ASP con diferente porcentaje.

Referencia	Barrido de enfriamiento		Barrido de calentamiento		
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J·g <sup>-1</sup> )	T <sub>fi</sub> (°C)	T <sub>fz</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J·g <sup>-1</sup> )
TPS	108.9±1.2	28.1±1.0	161.7±1.4	169.3±0.6	28.2±0.8
Biocomposite 5 % ASP	105.5±0.6	27.6±2.3	159.1±1.5	169.9±0.5	29.9±0.5
Biocomposite 10 % ASP	105.0±0.5	26.5±1.8	158.1±2.5	168.3±0.6	29.6±0.1
Biocomposite 20 % ASP	107.5±3.0	21.3±2.7	158.8±0.6	168.9±1.0	29.4±0.5
Biocomposite 30 % ASP	106.9±0.6	25.7±3.3	156.1±1.8	162.5±1.2	25.9±0.4

Mediante el análisis de difracción de rayos X (Figura IV.2.7) se observa que el pico  $2\theta=22.4^\circ$ , atribuido a la cristalinidad de la celulosa, aumenta progresivamente a medida que el contenido de cáscara de almendra aumenta de 5 wt% a 10 wt%. El pico  $2\theta = 19^\circ$  (Vh) disminuye gradualmente a medida que el contenido de cáscara de almendra aumenta, lo que se atribuyó a una disminución de la cristalinidad [24]. La Tabla IV.2.11 muestra la intensidad de los principales picos de los biocompuestos.



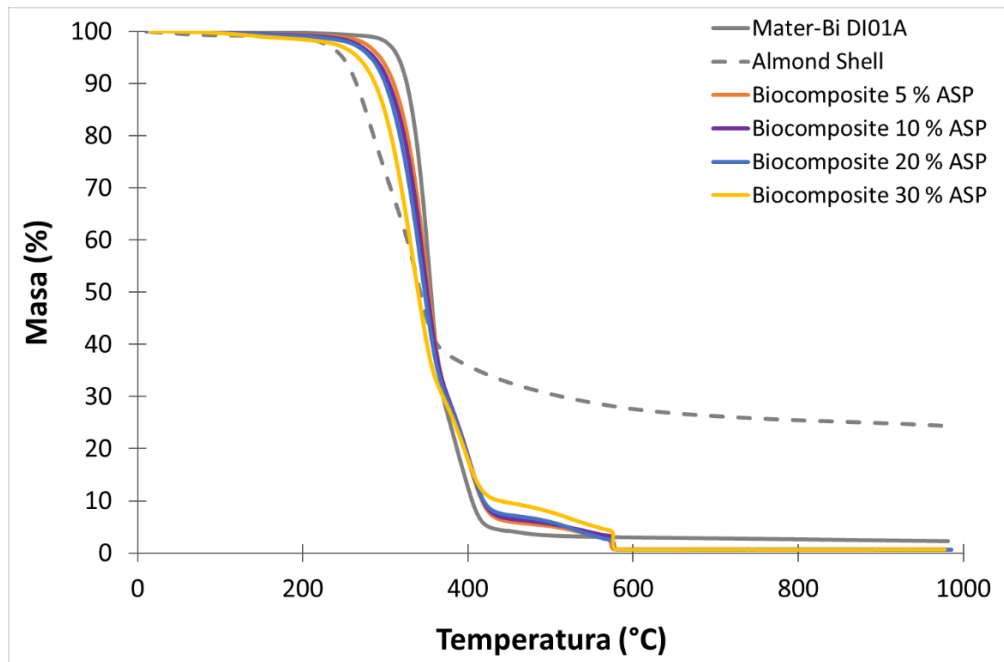
**Figura IV.2.7.** Espectros de difracción de rayos X (XRD) de los biocomposites de TPS/ASP con diferente contenido de cascara de almendra.

**Tabla IV.2.11.** Principales picos obtenidos del análisis XRD

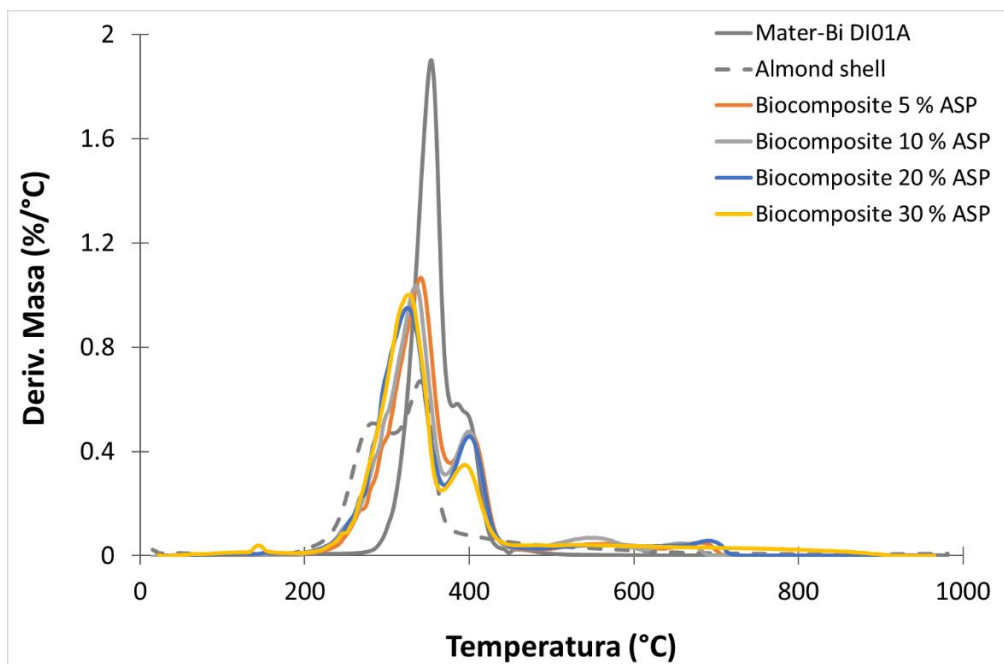
	Intensidad (Au)				
	$2\theta=9.5^\circ$	$2\theta=16.7^\circ$	$2\theta=19^\circ$	$2\theta=22.4^\circ$	$2\theta=28.6^\circ$
TPS	3465	2726	3066	2090	4534
Biocomposite 5 % ASP	2273	2975	2717	2102	2062
Biocomposite 10 % ASP	2031	2801	2668	2170	2031
Biocomposite 20 % ASP	1250	2495	2359	2164	992
Biocomposite 30 % ASP	1152	2353	2120	2130	970

En la Figura IV.2.8 se muestran las curvas TGA y DTG, respectivamente, del TPS y de los biocomposites TPS/ASP con diferente contenido de ASP. En la Tabla IV.2.12 se

incluyen los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico (TGA) de los biocomposites desarrollados con distinto porcentaje de cáscara de almendra. Los resultados muestran una importante disminución de la temperatura inicial de degradación ( $T_{\text{onset}}$ ) y de la temperatura de pérdida máxima de masa ( $T_{\text{max}}$ ). Este comportamiento se debe a la baja estabilidad térmica de la cáscara de almendra que presenta una  $T_{\text{onset}}$  de 248 °C, inferior a la de la matriz polimérica, lo que contribuye negativamente a la reducción de la estabilidad térmica global de los biocomposites, de acuerdo con estudios previos realizados con este mismo refuerzo natural [29–31,34,36,37]. Por lo tanto, la adición de cáscara de almendra produce un desplazamiento de la temperatura inicial de degradación ( $T_{\text{onset}}$ ) y la temperatura de pérdida máxima de masa ( $T_{\text{max}}$ ) hacia temperaturas más bajas. Concretamente, el TPS presenta una  $T_{\text{onset}}$  de 328.2 °C y  $T_{\text{max}1}$  (correspondiente al primer pico) de 355.5 °C, que disminuye progresivamente a medida que se incrementa el contenido de cáscara de almendra. El biocomposite con un 30 % de cáscara de almendra es el que presenta menor estabilidad térmica ( $T_{\text{onset}}=279.7$  °C y  $T_{\text{max}1}=325.7$  °C). Se observó un comportamiento similar en otro estudio en el que la adición de fibra Alfa en un 15 % en peso redujo el  $T_{\text{max}}$  en 5 °C en comparación con el TPS no reforzado y esta reducción se incrementó al aumentar el contenido de fibra Alfa [27]. Sin embargo, el segundo pico de máxima tasa de pérdida de masa ( $T_{\text{max}2}$ ) de los biocomposites, permanece prácticamente inalterado con respecto al material polimérico. Todos los biocomposites son térmicamente estables hasta 280 °C.



(a)



(b)

**Figura IV.2.8.** (a) Curvas TGA, (b) Curvas DTG del TPS y de los biocomposites de TPS/ASP con diferente porcentaje de ASP, (b) Curvas derivadas (DTG) del análisis termogravimétrico.

**Tabla IV.2.12.** Propiedades termogravimétricas (TGA) de los biocomposites de TPS/ASP de diferentes variedades.

	$T_{onset}$ (°C)	$T_{max1}$ (°C)	$T_{max2}$ (°C)	Residuo (%)
TPS	328.2±3.2	355.5±2.7	399.5±1.5	0.66±0.01
Biocomposite 5 % ASP	293.5±14	344.1±4.2	401.6±2.0	0.54±0.09
Biocomposite 10 % ASP	289.6±8.3	335.6±7.7	400.7±0.6	0.47±0.19
Biocomposite 20 % ASP	287.9±10.0	331.5±10.5	399.4±0.5	0.53±0.13
Biocomposite 30 % ASP	279.7±1.9	325.7±0.6	399.0±0.4	0.74±0.01

#### IV.2.3.2.3. Propiedades mecánicas de los biocomposites de TPS/ASP

En la Tabla IV.2.13 se incluyen las propiedades mecánicas de los biocomposites con diferente porcentaje de cáscara de almendra. La cantidad incorporada influye significativamente en las propiedades mecánicas del material. A medida que se incrementa el contenido de cáscara de almendra, el módulo de Young aumenta progresivamente. Los biocomposites con un contenido de cáscara entre un 5-10 % en peso, presentan un módulo de Young similar al de la matriz polimérica (2096 MPa) que aumenta hasta 2410 MPa cuando el contenido de cáscara es del 30 % en peso. Sin embargo, la resistencia y el alargamiento disminuyen cuanto mayor es el contenido de cáscara de almendra, obteniendo el valor más elevado en los biocomposites con un 20 % en peso de carga. En un estudio previo realizado con fibras Alfa incorporadas a un polímero a base de almidón termoplástico mostró que la rigidez también aumentaba en correlación con el contenido de fibra [27]. Sin embargo, este estudio concluyó que la resistencia a la tracción aumentaba con el contenido de fibra. Similares resultados se obtuvieron con otras fibras naturales añadidas al polímero basado en almidón termoplástico, como la fibra de lufa (incorporada entre un 5-20 % en peso) [38] o el bagazo (incorporado entre un 5-15 % en peso) [9]. Sin embargo, un estudio sobre el lino mostró que no había un aumento evidente de la rigidez con un contenido de lino entre el

15 y 35 % en peso [39]. Todos ellos presentaron una disminución del alargamiento en rotura.

En cuanto a las propiedades mecánicas de flexión, al aumentar el contenido de cáscara de almendra, el módulo aumenta ligeramente. El biocomposite con un 5 % de cáscara de almendra presenta un módulo de flexión de 2120 MPa, similar al del TPS (2130 MPa). Los biocomposites entre el un 10 y el 20% de cáscara de almendra presentan un módulo de flexión similar, 2100 MPa. El valor más elevado se alcanza con un contenido de relleno del 30 %. Al aumentar el contenido de cáscara de almendra, la resistencia y el alargamiento disminuyen. Los biocompuestos entre 5-10 % en peso de cáscara de almendra presentan un valor similar de resistencia a la flexión, 37 MPa.

La incorporación de cáscara de almendra modifica la dureza del material. Al incrementar el contenido de carga en la matriz polimérica, aumenta ligeramente la dureza del material, como efecto reforzante de un relleno duro en la matriz polimérica, tal y como se observa con el incremento de los valores de dureza Shore D de los biocomposites desarrollados con respecto a la matriz plástica de TPS. Concretamente, la dureza ha aumentado de 81 a 84.

Finalmente, se han estudiado las propiedades de impacto de los biocomposites variando el contenido de cáscara de almendra. Dicha variación tiene un efecto significativo en la resistencia al impacto del material, que disminuye progresivamente de 29.9 kJ/m<sup>2</sup> (TPS) a 4.4 kJ/m<sup>2</sup> (biocomposite con un 30 % en peso) a medida que aumenta el contenido de cáscara de almendra. El hecho de que el TPS contenga grupos polares puede contribuir a mejorar la interacción entre la matriz y las fibras naturales [27] y, por lo tanto, puede dar lugar a una relativa resistencia al impacto en biocompuestos con bajo contenido en carga. Por el contrario, un alto contenido de fibras, no hay suficiente área de contacto entre la matriz y las fibras y la resistencia al impacto disminuye. Morreale et al. [40] y Elfehri et al. [27] mostraron resultados similares con Mater-Bi reforzado con harina de madera y fibras Alfa, respectivamente.

**Tabla IV.2.13.** Propiedades mecánicas de los biocomposites de TPS/ASP con diferente porcentaje de cáscara de almendra: Módulo de elasticidad (E), resistencia a la tracción ( $\sigma_M$ ), deformación en rotura ( $\epsilon_R$ ), resistencia al impacto Charpy, dureza Shore D.

Formulación	E (MPa)	$\sigma_M$ (MPa)	$\epsilon_R$ (%)	Módulo de Flexión (MPa)	Resistencia a la flexión (MPa)	Deformación a flexión (%)	Resistencia al Impacto Charpy (kJ/m <sup>2</sup> )	Dureza Shore D
TPS	2090±46	38.1±2.4	2.71±0.02	2130±59	59.3±3.0	4.0±0.1	29.88±0.90	81±1
Biocomposite 5 % ASP	2038±30	21.3±5.0	1.61±0.71	2120±42	37.1±1.9	2.00±0.19	21.99±2.77	82±1
Biocomposite 10 % ASP	2096±70	17.3±5.6	1.05±0.37	2240±17	36.8±1.6	1.85±0.13	16.07±1.87	82±1
Biocomposite 20 % ASP	2252±103	23.9±5.7	1.62±0.63	2250±81	21.9±2.0	0.94±0.11	6.42±1.03	83±2
Biocomposite 30 % ASP	2410±238	6.3±2.5	0.42±0.29	2450±144	8.5±0.5	0.34±0.02	4.39±0.91	84±1



## IV.2.4. CONCLUSIONES

La incorporación de diferentes tamaños de partícula de cáscara de almendra (en un 30 % en peso), así como el diferente contenido en una matriz termoplástica de almidón produce cambios estéticos, mecánicos y térmicos.

El procesado de los biocomposites desarrollados se ha realizado sin problemas mediante el uso de equipos convencionales de extrusión-composición y moldeo por inyección a temperaturas por debajo del punto de degradación de la cáscara de almendra.

Los biocomposites desarrollados presentan una coloración marrón debido a la presencia de partículas de cáscara de almendra. El tamaño de las partículas del relleno no produce cambios sustanciales en el color; sin embargo, el aumento del contenido sí tiene un efecto significativo en la coloración, intensificándose el color marrón.

Los resultados experimentales han revelado que la incorporación de cáscara de almendra aumenta ligeramente la rigidez del material, como muestra el ligero aumento del módulo de Young. Sin embargo, la resistencia al impacto y la resistencia a la tracción y a la flexión, así como el alargamiento en rotura disminuyen drásticamente. Los rangos de tamaño de las partículas estudiados en este trabajo: <0.05 mm, 0.05-0.08 mm, 0.08-0.125 mm y 0.125-0.250 mm, no tienen un efecto significativo en las propiedades mecánicas. Sin embargo, cuanto mayor es el contenido de cáscara de almendra, mayor es la rigidez y menor la resistencia al impacto del material.

Desde un punto de vista industrial, trabajar con biocomposites con un contenido de cáscara de almendra inferior al 20 % proporciona propiedades mecánicas y estéticas atractivas para el sector al que van destinados, el juguetero, así como otros productos de consumo. El tamaño de las partículas utilizadas en el rango estudiado (entre 0.05 y 0.250 mm) no es tan relevante para los resultados finales.

## IV.2.5. REFERENCIAS

- [1] Faruk, O.; Bledzki, A. K.; Fink, H. P.; Sain, M. Biocomposites Reinforced with Natural Fibers: 2000-2010. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (11), 1552–1596. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>.
- [2] Gurunathan, T.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. A Review of the Recent Developments in Biocomposites Based on Natural Fibres and Their Application Perspectives. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2015**, *77*, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.06.007>.
- [3] Pickering, K. L.; Efendy, M. G. A.; Le, T. M. Composites : Part A A Review of Recent Developments in Natural Fibre Composites and Their Mechanical Performance. **2016**, *83*, 98–112. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038>.
- [4] Fu, S. Y.; Feng, X. Q.; Lauke, B.; Mai, Y. W. Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate-Polymer Composites. *Compos. Part B Eng.* **2008**, *39* (6), 933–961. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.01.002>.
- [5] Global Production Capacities of Bioplastics 2018 (by Material Type). *Bioplastic market data*. 2019.
- [6] Lopez, J. P.; Vilaseca, F.; Barberà, L.; Bayer, R. J.; Pèlach, M. A.; Mutjé, P. Processing and Properties of Biodegradable Composites Based on Mater-Bi® and Hemp Core Fibres. *Resour. Conserv. Recycl.* **2012**, *59*, 38–42. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.06.006>.
- [7] Satyanarayana, K. G.; Arizaga, G. G. C.; Wypych, F. Biodegradable Composites Based on Lignocellulosic Fibers-An Overview. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (9), 982–1021. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002>.
- [8] Haque, M.; Alvarez, V.; Paci, M.; Pracella, M. Composites : Part A Processing ,

- Compatibilization and Properties of Ternary Composites of Mater-Bi with Polyolefins and Hemp Fibres. *Compos. Part A* **2011**, *42* (12), 2060–2069. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.09.015>.
- [9] Vallejos, M. E.; Curvelo, A. A. S.; Teixeira, E. M.; Mendes, F. M.; Carvalho, A. J. F.; Felissia, F. E.; Area, M. C. Composite Materials of Thermoplastic Starch and Fibers from the Ethanol-Water Fractionation of Bagasse. *Ind. Crops Prod.* **2011**, *33* (3), 739–746. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.01.014>.
- [10] Rosa, M. F.; Chiou, B. sen; Medeiros, E. S.; Wood, D. F.; Williams, T. G.; Mattoso, L. H. C.; Orts, W. J.; Imam, S. H. Effect of Fiber Treatments on Tensile and Thermal Properties of Starch/Ethylene Vinyl Alcohol Copolymers/Coir Biocomposites. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (21), 5196–5202. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.085>.
- [11] Liu, D.; Zhong, T.; Chang, P. R.; Li, K.; Wu, Q. Starch Composites Reinforced by Bamboo Cellulosic Crystals. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (7), 2529–2536. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.058>.
- [12] Di Franco, C. R.; Cyras, V. P.; Busalmen, J. P.; Ruseckaite, R. A.; Vázquez, A. Degradation of Polycaprolactone/Starch Blends and Composites with Sisal Fibre. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *86* (1), 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.009>.
- [13] Campos, A.; Marconcini, J. M.; Martins-Franchetti, S. M.; Mattoso, L. H. C. The Influence of UV-C Irradiation on the Properties of Thermoplastic Starch and Polycaprolactone Biocomposite with Sisal Bleached Fibers. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (10), 1948–1955. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.11.010>.
- [14] Alemdar, A.; Sain, M. Biocomposites from Wheat Straw Nanofibers: Morphology, Thermal and Mechanical Properties. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68* (2), 557–565. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.05.044>.

- [15] Grylewicz, A.; Spychaj, T.; Zdanowicz, M. Thermoplastic Starch/Wood Biocomposites Processed with Deep Eutectic Solvents. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2019**, *121* (March), 517–524. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.04.001>.
- [16] El-Shekeil, Y. A.; Sapuan, S. M.; Algrafi, M. W. Effect of Fiber Loading on Mechanical and Morphological Properties of Cocoa Pod Husk Fibers Reinforced Thermoplastic Polyurethane Composites. *Mater. Des.* **2014**, *64*, 330–333. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.07.034>.
- [17] Farhan Zafar, M.; Siddiqui, M. A. Raw Natural Fiber Reinforced Polystyrene Composites: Effect of Fiber Size and Loading. *Mater. Today Proc.* **2018**, *5* (2), 5908–5917. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.190>.
- [18] Tawakkal, I. S. M. A.; Cran, M. J.; Bigger, S. W. Effect of Kenaf Fibre Loading and Thymol Concentration on the Mechanical and Thermal Properties of PLA/Kenaf/Thymol Composites. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *61*, 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.06.032>.
- [19] Mohamed, W. Z. W.; Baharum, A.; Ahmad, I.; Abdullah, I.; Zakaria, N. E. Effects of Fiber Size and Fiber Content on Mechanical and Physical Properties of Mengkuang Reinforced Thermoplastic Natural Rubber Composites. *BioResources* **2018**, *13* (2), 2945–2959. <https://doi.org/10.15376/biores.13.2.2945-2959>.
- [20] Blasco, C. Las Familias Millenials Quieren Juguetes Sostenibles Para Sus Hijos. *Juguetes B2B*. 2020, pp 126–129.
- [21] Baeza, J. P.; Blanco, P. *Childcare Trends*; 2020.
- [22] Blasco, C.; Varela, F. J.; Ibáñez, A. Consumer Attitudes and Bioplastic for Eco-Babies & Bio-Parenting. *Bioplastic Magazine*. 2019, pp 22–24.
- [23] De Morais Teixeira, E.; Da Róz, A. L.; De Carvalho, A. J. F.; Da Silva Curvelo, A. A. Preparation and Characterisation of Thermoplastic Starches from Cassava

- Starch, Cassava Root and Cassava Bagasse. *Macromol. Symp.* **2005**, *229*, 266–275. <https://doi.org/10.1002/masy.200551133>.
- [24] Torró, R. M.; Greus, A. R. Desarrollo Y Caracterización De Biocomposites Enfibrados Procedentes. **2010**, 334.
- [25] Ratanawilai, T.; Nakawiro, K.; Deachsrijan, A.; Homkhiew, C. Influence of Wood Species and Particle Size on Mechanical and Thermal Properties of Wood Polypropylene Composites. *Fibers Polym.* **2014**, *15* (10), 2160–2168. <https://doi.org/10.1007/s12221-014-2160-1>.
- [26] Balla, V. K.; Kate, K. H.; Satyavolu, J.; Singh, P.; Tadimetri, J. G. D. Additive Manufacturing of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites: Processing and Prospects. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *174* (May), 106956. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106956>.
- [27] Elfehri, K.; Carrot, C.; Jaziri, M. Composites : Part A Biocomposites of Alfa Fibers Dispersed in the Mater-Bi Ò Type Bioplastic : Morphology , Mechanical and Thermal Properties. *Compos. PART A* **2015**, *78*, 371–379. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.023>.
- [28] Kabir, M. M.; Wang, H.; Lau, K. T.; Cardona, F. Composites : Part B Chemical Treatments on Plant-Based Natural Fibre Reinforced Polymer Composites : An Overview. *Compos. Part B* **2012**, *43* (7), 2883–2892. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053>.
- [29] Liminana, P.; Balart, R.; Montanes, N. Development and Characterization of Environmentally Friendly Composites from Poly ( Butylene Succinate ) ( PBS ) and Almond Shell Flour with Different Compatibilizers. *Compos. Part B* **2018**, *144* (January), 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.031>.
- [30] Ramos, M.; Dominici, F.; Luzi, F.; Jiménez, A.; Garrigós, M. C.; Torre, L.; Puglia, D. Effect of Almond Shell Waste on Physicochemical Properties of Polyester-Based Biocomposites. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12* (4).

- <https://doi.org/10.3390/POLYM12040835>.
- [31] Carbonell-Verdu, A.; Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Balart, R.; Torres-Giner, S.; Garcia-Garcia, D. Effect of Different Compatibilizers on Injection-Molded Green Composite Pieces Based on Polylactide Filled with Almond Shell Flour. *Composites Part B: Engineering*. 2018, pp 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.017>.
- [32] Balart, J. F.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; S, L. Processing and Characterization of High Environmental Efficiency Composites Based on PLA and Hazelnut Shell Flour ( HSF ) with Biobased Plasticizers Derived from Epoxidized Linseed Oil ( ELO ). 2016, 86, 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.063>.
- [33] Zhang, C.; Garrison, T. F.; Madbouly, S. A.; Kessler, M. R. Recent Advances in Vegetable Oil-Based Polymers and Their Composites. *Prog. Polym. Sci.* 2017, 71, 91–143. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009>.
- [34] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Compatibilization of Highly Sustainable Polylactide/Almond Shell Flour Composites by Reactive Extrusion with Maleinized Linseed Oil. *Ind. Crops Prod.* 2018, 111 (October 2017), 878–888. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.062>.
- [35] Matrix, P. B. S.; Liminana, P.; Quiles-carrillo, L.; Boronat, T.; Balart, R. The Effect of Varying Almond Shell Flour ( ASF ) Loading in Composites with Poly ( Butylene Succinate Linseed Oil ( MLO ). 2018. <https://doi.org/10.3390/ma11112179>.
- [36] Essabir, H.; Nekhlaoui, S.; Malha, M.; Bensalah, M. O.; Arrakhiz, F. Z.; Qaiss, A.; Bouhfid, R. Bio-Composites Based on Polypropylene Reinforced with Almond Shells Particles: Mechanical and Thermal Properties. *Mater. Des.* 2013, 51, 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.04.031>.

- [37] Hosseinihashemi, S. K.; Eshghi, A.; Ayrilmis, N.; Khademieslam, H. Thermal Analysis and Morphological Characterization of Thermoplastic Composites Filled with Almond Shell Flour/Montmorillonite. *BioResources* **2016**, *11* (3), 6768–6779. <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.6768-6779>.
- [38] Kaewtatip, K.; Thongmee, J. Studies on the Structure and Properties of Thermoplastic Starch/Luffa Fiber Composites. *Mater. Des.* **2012**, *40*, 314–318. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.03.053>.
- [39] Wollerdorfer, M.; Bader, H. Influence of Natural Fibres on the Mechanical Properties of Biodegradable Polymers. *Ind. Crops Prod.* **1998**, *8* (2), 105–112. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(97\)10015-2](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(97)10015-2).
- [40] Morreale, M.; Scaffaro, R.; Maio, A.; La Mantia, F. P. Effect of Adding Wood Flour to the Physical Properties of a Biodegradable Polymer. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2008**, *39* (3), 503–513. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.12.002>.

### **IV.3. EFECTO DE LA ADICIÓN DE ACEITES NATURALES EPOXIDADOS EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS DE BIOCOSMOSITES BASADOS EN ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO/CÁSCARA DE ALMENDRA.**

---

**“The effect of different epoxidised vegetable oils on injection-moulded starch based thermoplastic polymer filled with almond shell powder”**

---

**Ana Ibáñez García\***, Asunción García Martínez, Santiago Ferrándiz Bou

---

AIJU, Technological Institute for Children´s Products & Leisure Ibi, 03440 Alicante, Spain; sunymartinez@aiju.es

Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain; sferrand@mcm.upv.es

---

MESIC 2021

---

Abstract aceptado. Artículo extendido pendiente de publicación.

---



**Full paper acceptance**

Víctor Meana (Scicom) <scicom@mesic2021.es>

Lun 03/05/2021 18:45

Para: Ana Ibáñez <anaibanyez@ajju.es>

**Reference no:** 2-069-1

**Submission title:** The effect of different epoxidised vegetable oils on injection-moulded starch based thermoplastic polymer filled with almond shell powder

**Authors:** A. Ibáñez-García, S. Ferrándiz-Bou, A. Martínez-García

Dear Colleague,

We are pleased to announce that your paper has finally been accepted for presentation at MESIC 2021 as well as for publication in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (MSE)*.

Please let us know as soon as possible whether you will be presenting your work at MESIC 2021 as an oral or poster mode. Nevertheless, depending on the final number of oral communications requested, the Organising Committee reserves the right to change some of these to poster mode.

From this moment on, you can proceed with your online registration via the following website link: <https://www.mesic2021.es/en/registration.php>. We would also like to remind you that if your work exceeds 8 pages, you will be charged €20 for each additional page up to a maximum of 10 pages.

Kind regards,

Víctor Meana

Scientific Committee Secretary

**MESIC<sup>19</sup>**

MANUFACTURING ENGINEERING SOCIETY INTERNATIONAL CONFERENCE

GIJÓN 2021 SPAIN

june 23-24-25

Víctor Meana [scicom@mesic2021.es](mailto:scicom@mesic2021.es) +34 985 18 20 55

University of Oviedo, Polytechnic School of Engineering of Gijon

Dpto. Construcción e Ingeniería de Fabricación, Campus de Gijon

C/ Pedro Puig Adam, Edif. 5, 33203 Gijon, Asturias – SPAIN

### IV.3.1. INTRODUCCIÓN

La incorporación de cáscara de almendra en la matriz polimérica, además de producir cambios estéticos, tal como se ha visto en los capítulos anteriores, modifica las propiedades mecánicas del material, incrementando su rigidez y reduciendo la capacidad de deformación y la resistencia al impacto. Este efecto también se ha observado en otros trabajos en los que la cáscara de almendra se ha incorporado a otras matrices poliméricas biodegradables como el PLA [1–2] o el PBS [3–5]. Esta pérdida de propiedades mecánicas puede poner en compromiso el empleo de estos materiales en algunas aplicaciones. Por ello, se recurre al empleo de ciertos aditivos, como los plastificantes, para minimizar estos efectos no deseados.

Actualmente, el sector de plastificantes para uso en plásticos se encuentra con varios problemas: la restricción en el uso de compuestos tipo ftalatos por su toxicidad en los humanos y la baja degradabilidad en el medio ambiente, junto con la presión a la que se encuentran sometidos los compuestos químicos de origen fósil. Por ello, el sector químico está focalizado en sustituir los plastificantes de origen no renovable por compuestos de origen renovable que tengan un baja toxicidad y bajos niveles de migración [6]. Una interesante alternativa a los plastificantes convencionales, derivados del petróleo, son los aceites vegetales.

Existen diversos trabajos en los que se han desarrollado biocomposites basados en matrices termoplásticas biodegradables y fibras naturales en los que se ha adicionado diferentes aceites vegetales para mejorar el procesado, las propiedades mecánicas dúctiles de los biocompuestos y la compatibilidad matriz/fibra [1,7,8]. También se ha estudiado el efecto de diferentes aceites vegetales como estrategia para incrementar la flexibilidad de matrices biodegradables que presentan, a priori, elevada rigidez como el PLA [9–12] o PHA [13–15] o para mejorar la compatibilización entre mezclas inmiscibles de matrices biodegradables [16–18].

El objetivo principal del presente estudio ha sido desarrollar y caracterizar compuestos basados en una matriz termoplástica comercial a base de almidón, Mater-Bi®, con cáscara de almendra incorporando diferentes aceites vegetales epoxidados

(EVOs): aceite epoxidado de soja (ESBO), aceite epoxidado de linaza (ELO) y aceite epoxidado de maíz (ECO). Esta investigación ha permitido estudiar el efecto de la adición de cada aceite vegetal epoxidado en las propiedades del biocomposite TPS/ASP para mejorar las propiedades mecánicas y mejorar la interacción carga/polímero. Los objetivos específicos de este estudio son:

1. Desarrollar biocomposites, mediante extrusión-compounding, de almidón termoplástico con un contenido del 20 % de cáscara de almendra incorporando diferentes aceites vegetales epoxidados en un 5, 10 y 20 phr.
2. Desarrollar biocomposites, mediante extrusión-compounding, de almidón termoplástico con un contenido del 20 % de cáscara de almendra incorporando un aditivo compatibilizante de origen petroquímico en una concentración de 1.5 y 3 phr.
3. Evaluar el efecto de la adición de aceites vegetales epoxidados y del aditivo de origen petroquímico en las propiedades estéticas, físicas, térmicas y mecánicas de los biocomposites desarrollados.

## IV.3.2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

### IV.3.2.1. Materiales

El TPS empleado en este estudio ha sido Mater-Bi DI01A, suministrado por la empresa Novamont Spa (Italia). Este TPS presenta una densidad de 1.2 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez de 35 g/10 min a 190 °C y 2.16 kg de masa.

Para este estudio se ha empleado una mezcla comercial de diferentes variedades de cáscara de almendra suministrada en formato polvo por la empresa Hermen Europa S.L.

Como aceites vegetales epoxidados se ha utilizado aceite epoxidado de linaza (ELO) y aceite epoxidado de soja (ESBO), ambos suministrados por la empresa Traquisa S.L (España), y aceite epoxidado de maíz (ECO) desarrollado por el Instituto de

Tecnología de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia. Las principales propiedades de estos aceites se muestran en la Tabla IV.3.1.

**Tabla IV.3.1.** Propiedades de los aceites vegetales epoxidados.

Propiedad	ELO	ESBO	ECO
Densidad a 20 °C (g/m <sup>3</sup> )	1.05-1.06	0.99-1.01	---
Viscosidad a 25 °C (cP)	8-12	4.5-5.5	---
Índice de acidez (mg KOH/g)	≤1	≤0.75	---
Índice de yodo	≤5	≤3	---
Oxígeno oxirano (%)	≥8	6.6-8.0	5.8
Relación molar	---	---	3:1

También se ha considerado la incorporación de un aditivo de origen petroquímico, Vinnex<sup>®</sup>2504 (suministrado por Wacker), basado en un copolímero de etilvinilacetato (EVA), recomendable para mejorar la compatibilidad entre mezclas de biopolímeros y biopolímero-fibra natural, al mismo tiempo que disminuye la rigidez y fragilidad del compuesto resultante. En la Tabla IV.3.2 se incluyen algunas propiedades del aditivo.

**Tabla IV.3.2.** Propiedades de aditivo de origen petroquímico, Vinnex<sup>®</sup>2504.

Propiedad	Vinnex <sup>®</sup> 2504
Densidad aparente(g/m <sup>3</sup> )	0.4-0.55
Contenido en cenizas (%)	12

### IV.3.2.2. Métodos Experimentales

#### IV.3.2.2.1. Preparación de los biocomposites de TPS/ASP

Los biocomposites basados en almidón termoplástico y cáscara de almendra se han desarrollado empleando una extrusora de doble husillo corrotante, BERSTORFF ZE26X44D-BASIC. El contenido de cáscara de almendra incorporado a la matriz plástica ha sido del 20 % de peso. Los aceites vegetales epoxidados se han añadido en una concentración de 5, 10 y 20 partes por cada cien de compuesto TPS/ASP (phr). El aditivo compatibilizador de origen petroquímico se ha incorporado en 1.5 y 3 phr.

Antes de introducir el material en la extrusora, se ha realizado un premezclado manual de los diferentes componentes, TPS/ASP/EVO y todo ello se ha introducido en la extrusora a través del alimentador principal. En la Tabla IV.3.3 se incluyen las condiciones de extrusión de las formulaciones desarrolladas.

**Tabla IV.3.3.** Condiciones de procesado de los biocomposites TPS/ASP/EVO.

Parámetros	Valores
Perfil de temperaturas (°C) (tolva-boquilla)	130-185-185-185-185
Velocidad de extrusión (rpm)	100

En la Tabla IV.3.4 se resumen las formulaciones desarrolladas, incorporando EVOs, en este estudio.

**Tabla IV.3.4.** Composición de las formulaciones desarrolladas con EVOs.

Formulación	Porcentaje en peso (%)			phr	
	TPS	ASP	ELO	ESBO	ECO
TPS/ASP	80	20	---	---	---
TPS/ASP+5 ELO	80	20	5	---	---
TPS/ASP+10 ELO	80	20	10	---	---
TPS/ASP+20 ELO	80	20	20	---	---
TPS/ASP+5 ESBO	80	20	--	5	---
TPS/ASP+10 ESBO	80	20	---	10	---
TPS/ASP+20 ESBO	80	20	---	20	---
TPS/ASP+5 ECO	80	20	---	---	5
TPS/ASP+10 ECO	80	20	---	---	10
TPS/ASP+20 ECO	80	20	---	---	20

#### IV.3.2.2.2. Preparación de probetas mediante inyección

La determinación de las propiedades mecánicas de los biocomposites se ha realizado a partir de probetas normalizadas obtenidas mediante inyección en una máquina de inyección DEMAG Ergotech 110-430h/310V. En la Tabla IV.3.5 se incluyen los parámetros de inyección.

**Tabla IV.3.5.** Condiciones de inyección para la obtención de probetas normalizadas con EVOs y aditivo de origen petroquímico.

Parámetros	Valores
Temperatura de inyección (°C) (tolva-boquilla)	40-180-190-200-200
Temperatura de molde (°C)	30
Velocidad de inyección (mm/s)	70
Presión de inyección (max) (bar)	165
Contrapresión (bar)	83
Tiempo de enfriamiento (s)	35

#### IV.3.2.2.3. Propiedades mecánicas de los biocomposites TPS/ASP

La caracterización de los biocomposites desarrollados se ha realizado empleando diferentes técnicas experimentales. Los ensayos realizados han sido los siguientes:

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Análisis termogravimétrico (TGA).
- Ensayo de tracción según la norma UNE EN ISO 175:2011, empleando probetas de tipo 1A.
- Ensayo de flexión según UNE EN ISO 178:2020.
- Ensayo de Impacto según UNE EN ISO 179:2011, empleando un martillo de 5 J.
- Ensayo de dureza según ISO 868:2003
- Análisis morfológico de la superficie de fracturada obtenida tras el ensayo de impacto Charpy.
- Medidas colorimétricas en el espacio CIELab

En el Capítulo III se describen detalladamente los métodos de ensayo.

También se ha llevado a cabo el ensayo de desintegración bajo condiciones simuladas de compostaje, según la norma ISO 20200 [19].

Las muestras de ensayo se han extraído a partir de las probetas normalizadas de tracción obtenidas mediante inyección. Las muestras se han cortado en trozos (25×25×espesor mm) y se han colocado sobre una malla (paso de luz 2 mm) y se han enterrado en cajas empleando un compost compuesto de serrín (40 % en peso), alimento para conejos (30 % en peso), abono maduro (10 % en peso), almidón de maíz (10 % en peso), sacarosa (5 % en peso), aceite de maíz (4 % en peso) y urea (1 % en peso). Las cajas se han introducido en una estufa a 58 °C y una humedad relativa (HR) del 55%. Cada siete días, las muestras se han desenterrado, se han lavado con agua destilada para eliminar rastros de abono extraídos de la caja y se han secado para determinar el grado de desintegración, D, según la ecuación:

$$D = \frac{m_i - m_r}{m_i} \times 100$$

donde  $m_i$  es la masa seca inicial de la muestra y  $m_r$  es la masa de la muestra recuperada tras el tamizado después de estar un tiempo, t, enterrada.

Las condiciones aeróbicas se han garantizado mezclando el compost suavemente y la adición periódica de agua según los requisitos de la norma.

Se han tomado fotografías de las muestras recuperadas (cada siete días) para evaluar visualmente las alteraciones físicas que han experimentado las muestras en cada tiempo (t) evaluado.

### **IV.3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

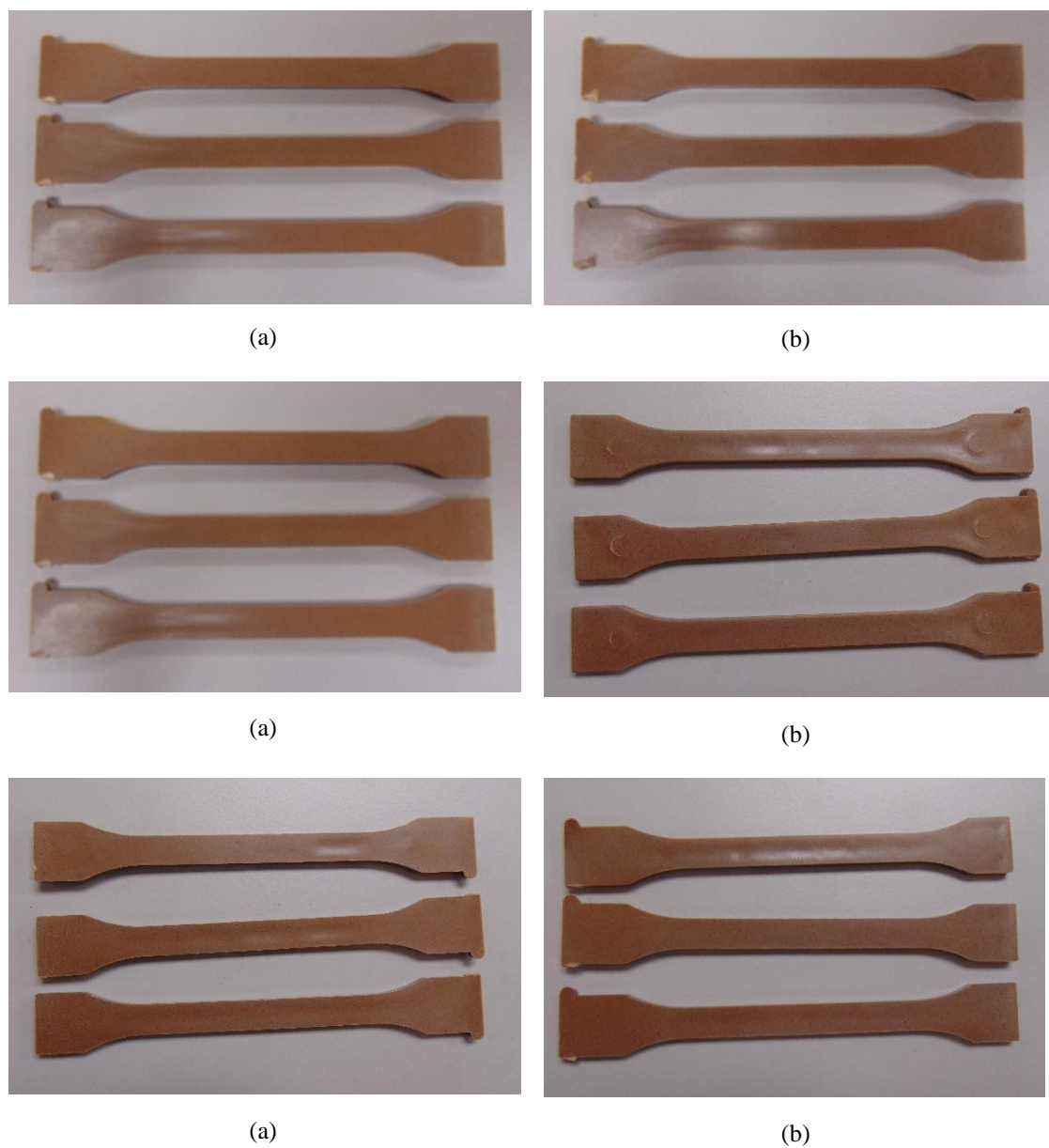
#### **IV.3.3.1. Aspecto visual**

La Figura IV.3.1 muestra el aspecto de las probetas de TPS/cáscara de almendra/aceite vegetal obtenidas por inyección. La incorporación de ASP en el TPS provoca una coloración marrón, que corresponde al color natural de la propia cáscara de



almendra. En general, todos los biocomposites que incorporan aceites vegetales epoxidados presentan características de color similares, sin embargo, los biocomposites que incorporan el aditivo compatibilizador presentan diferente tonalidad. En la Tabla IV.3.6 se resumen los índices de color ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de las piezas obtenidas mediante inyección. La adición de EVOs no altera la luminosidad del material, manteniéndose los valores en el rango 45-50, próximos al valor que presenta el biocomposite sin aditivar (49.35). Por el contrario, la incorporación del aditivo genera piezas con un color marrón más claro, manifestándose con un incremento del valor de la luminosidad hasta 58. Los valores de las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  presentan valores positivos entre el rango de 7-10 y 7-11, respectivamente, confirmando que la incorporación de polvo de cáscara de almendra produce una coloración de la matriz polimérica en tono rojizo/marrón.

Adicionalmente, se ha determinado la diferencia de color de cada formulación con respecto a la formulación de TPS/ASP sin aditivar (Figura IV.3.2). Según la norma ISO 12647, una diferencia de Delta de E entre dos colores superior al valor 4-5 es apreciable al ojo humano. Los biocomposites con EVOs presentan una diferencia de color entre 4-5, sutilmente apreciable visualmente, no observándose una influencia significativa al variar del contenido de aceite en la formulación entre 5 phr y 20 phr. La incorporación del aditivo Vinnex<sup>®</sup>, introduce una importante variación de color ( $\Delta E=9$ ).



**Figura IV.3.1.** Probetas de halterio normalizadas obtenidas mediante de inyección de biocomposites TPS/ASP con diferentes EVOs. De arriba abajo: ELO, ESBO y ECO (a) 10 phr, (b) 20 phr.

**Tabla IV.3.6.** Medidas colorimétricas (CIELab) de los biocompositos de TPS/ASP compatibilizados con EVOs y aditivo de origen petroquímico.

<b>Referencia</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
TPS	90.62±0.73	-0.76±0.11	1.71±0.05
Biocomposite	49.35±0.12	10.36±0.06	7.56±0.31
Biocomposite+5 ELO	45.16±0.99	7.24±0.08	7.39±0.87
Biocomposite+10 ELO	48.50±0.51	7.90±0.47	10.84±0.31
Biocomposite+20 ELO	45.81±0.18	7.89±0.20	9.76±0.75
Biocomposite+5 ESBO	50.48±0.13	7.44±0.33	11.49±0.67
Biocomposite+10 ESBO	47.52±0.12	8.59±0.10	10.90±0.27
Biocomposite+20 ESBO	46.77±0.37	7.94±0.34	9.67±0.10
Biocomposite+5 ECO	45.25±0.33	7.91±0.56	9.25±0.63
Biocomposite+10 ECO	46.77±0.29	7.30±0.49	9.05±0.48
Biocomposite+20 ECO	45.71±0.11	7.74±0.40	7.24±0.84
Biocomposite+1.5 VINNEX	58.07±0.80	8.57±0.38	10.83±0.31
Biocomposite+3 VINNEX	58.14±0.37	8.05±0.58	9.74±0.53

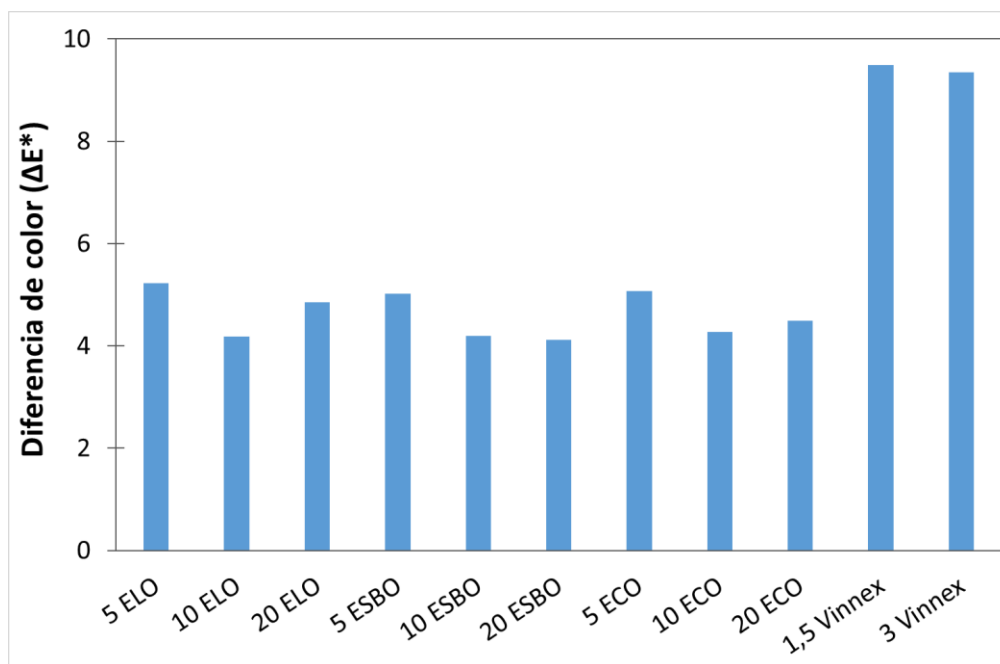


Figura IV.3.2. Diferencia de color de las probetas aditivadas con EVOs y aditivo de origen petroquímico.

#### IV.3.3.1.1. Propiedades térmicas de los biocomposites de TPS/ASP con diferentes aceites vegetales

En la Tabla IV.3.7 se incluyen los resultados obtenidos mediante DSC del barrido de enfriamiento y del segundo barrido de calentamiento del biopolímero y de los biocomposites desarrollados con ELO, ESBO, ECO y el aditivo de origen petroquímico.

La curva calorimétrica de enfriamiento del TPS presenta un pico exotérmico a 108.9 °C que se asocia a la cristalización de la fase cristalina del polímero [20]. Tras realizar el segundo barrido de calentamiento, el material presenta dos picos de fusión ( $T_f$ ), uno más pequeño alrededor de 161.7 °C y otro mayor a 169.3 °C

La adición de un 20 % en peso de cáscara de almendra prácticamente no altera la reducción de la temperatura de punto de fusión, manteniéndose entre 168-169 °C. Además, se produce una ligera disminución de la cristalinidad del material, tal y como se demuestra con una reducción de la entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ) de 28.1 a 22.8 J/g.

La adición de ELO, ESBO y ECO proporciona una mayor movilidad de las cadenas del polímero, lo que contribuye a una ligera disminución de la temperatura de fusión,  $T_{f1}$  y  $T_{f2}$ , hasta 156 °C y 166 °C, respectivamente y de la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) entre 100 °C-105 °C. En general, un plastificante aumenta el volumen libre y reduce las interacciones polímero-polímero, proporcionando así una mayor movilidad de la cadena y disminuyendo los valores de la  $T_c$  [21].

Además, la adición de EVOs produce una disminución de la entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ) con respecto al biocomposite TPS/ASP sin aditivar.

Por otra parte, la adición de 1.5 phr de aditivo de origen petroquímico apenas tiene un efecto significativo en las propiedades térmicas del material, sin embargo, la adición de 3 phr, produce una disminución de la temperatura de fusión y cristalización, así como de la entalpía de fusión y cristalización.

**Tabla IV.3.7.** Propiedades DSC de los biocompositos de TPS/ASP compatibilizados con EVOs y aditivo de origen petroquímico.

Referencia	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J·g <sup>-1</sup> )	T <sub>fi</sub> (°C)	T <sub>fz</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J·g <sup>-1</sup> )
TPS	108.9±1.2	28.1±1.0	161.7±1.4	169.3±0.6	28.2±0.8
Biocomposite TPS/ASP	109.7±0.4	22.8±0.6	161.7±0.5	168.9±0.3	23.5±0.5
Biocomposite+5 ELO	99.3±2.0	18.8±0.8	156.5±0.7	166.1±0.5	21.9±1.1
Biocomposite+10 ELO	100.4±2.1	18.25±1.6	156.3±0.4	166.4±1.6	20.8±0.1
Biocomposite+20 ELO	100.3±0.7	17.9±0.4	155.9±0.2	166.4±0.2	19.3±1.0
Biocomposite+5 ESBO	102.2±1.5	19.1±0.2	160.3±0.4	167.6±1.1	21.7±1.6
Biocomposite+10 ESBO	105.3±0.5	18.7±0.5	160.6±0.2	168.9±0.3	19.9±0.8
Biocomposite+20 ESBO	104.1±0.4	18.5±0.8	158.4±0.1	167.3±0.1	20.4±0.9
Biocomposite+5 ECO	103.4±1.3	19.5±1.3	159.0±1.1	167.8±0.2	22.1±0.1
Biocomposite+10 ECO	102.6±1.2	18.9±0.9	157.0±0.5	167.8±0.7	21.6±0.2
Biocomposite+20 ECO	105.4±0.1	17.5±0.3	161.2±0.1	169.2±0.2	18.8±0.1
Biocomposite+1.5 VINNEX	103.3±0.6	20.0±0.7	160.5±0.4	168.9±0.2	22.2±0.5
Biocomposite+3 VINNEX	97.86±0.1	17.1±0.1	153.1±0.5	168.5±0.2	21.7±0.2

En la Tabla IV.3.8 se incluyen los resultados obtenidos de la caracterización termogravimétrica. El polímero virgen presenta una T<sub>onset</sub> a los 328.2 °C, lo que indica una estabilidad térmica moderada. En capítulos anteriores, y de acuerdo con estudios previos sobre el mismo refuerzo de base biológica [4,7,8,22], la adición de partículas de cáscara de almendra reduce la estabilidad térmica de los biocompuestos lo que produce un desplazamiento de la T<sub>onset</sub>, T<sub>max1</sub> hacia temperaturas más bajas, mientras que T<sub>max2</sub> permanece prácticamente sin cambios.

La adición de aceites vegetales epoxidados ejerce un efecto positivo en la estabilidad térmica del biocomposite TPS/ASP. En concreto la adición de ELO o ESBO incrementa  $T_{\text{onset}}$  de 303 °C a 309 °C y 311 °C, respectivamente. Este efecto se observa cuando el contenido de los aceites es de 10-20 phr. En el caso de la adición de 5 phr de ELO o ESBO, la  $T_{\text{onset}}$  permanece prácticamente inalterada. Lo mismo ocurre cuando se incorpora ECO. En cuanto a la adición del aditivo de origen petroquímico, también se observa un incremento de la  $T_{\text{onset}}$  con respecto al biocomposite sin aditivar.

Por otro lado, la temperatura  $T_{\text{max1}}$  mejora, significativamente, en comparación el biocompuesto de TPS/ASP sin aditivar. En particular, en los biocomposite que incorporan ELO, la  $T_{\text{max1}}$  se incrementa de 343 °C (biocomposite sin aditivar) hasta 350-353 °C y en el caso de los biocomposites con ESBO, se incrementa a 348-352 °C. La incorporación de ECO produce un incremento de la  $T_{\text{max1}}$  de aproximadamente 2 °C, con respecto al biocomposite sin aditivar. Este aumento de la estabilidad térmica podría estar relacionado a que estos aceites vegetales epoxidados proporcionan una barrera física que dificulta la eliminación de los productos volátiles producidos durante la descomposición [7].

**Tabla IV.3.8.** Propiedades termogravimétricas (TGA) de los biocomposites de TPS/ASP compatibilizados con EVOs y aditivo de origen petroquímico.

Referencia	T <sub>ONSET</sub> (°C)	T <sub>max1</sub> (°C)	T <sub>max2</sub> (°C)	Residuo (%)
TPS	328.2±3.2	355.5±2.7	399.5±1.5	0.66±0.01
TPS/ASP	303.9±0.4	343.8±1.5	398.6±1.1	0.78±0.01
Biocomposite+5 ELO	304.8±0.8	353.0±1.2	401.3±0.1	0.72±0.01
Biocomposite+10 ELO	309.4±1.9	350.3±2.6	404.8±1.2	0.73±0.03
Biocomposite+20 ELO	308.88±0.8	353.1±0.5	410.0±0.8	0.66±0.01
Biocomposite+5 ESBO	304.7±1.2	351.2±1.3	400.3±0.7	0.72±0.01
Biocomposite+10 ESBO	311.20±1.0	352.3±1.2	399.2±1.2	0.67±0.03
Biocomposite+20 ESBO	311.21±2.1	347.9±0.6	404.0±0.7	0.65±0.03
Biocomposite+5 ECO	306.0±0.5	345.1±0.3	397.6±1.2	0.84±0.01
Biocomposite+10 ECO	302.6±0.7	345.9±1.2	398.9±1.0	0.63±0.07
Biocomposite+20 ECO	304.6±0.5	346.2±0.8	403.9±0.6	0.64±0.02
Biocomposite+1.5 VINNEX	310.3±3.9	342.9±2.1	404.1±2.3	0.93±0.04
Biocomposite+3 VINNEX	310.1±1.5	340.7±1.2	402.5±1.1	1.06±0.02

#### IV.3.3.1.2. Propiedades mecánicas de los biocomposites de TPS/ASP

En la Tabla IV.3.9 se incluyen las propiedades mecánicas de los biocomposites con EVOs y aditivo de origen petroquímico. Como se ha visto en capítulos anteriores, la adición de cáscara de almendra influye significativamente en las propiedades mecánicas del material.

La incorporación de un 20 % en peso de cáscara de almendra incrementa el módulo de Young, lo que conlleva un incremento de la rigidez del material. La adición



de aceites vegetales epoxidados, tiene un efecto plastificante en la formulación ya que disminuye la rigidez del material, obteniéndose valores del módulo de Young por debajo al que presenta la matriz polimérica (2096 MPa). Además, se observa que, al aumentar la carga de alguno de los aceites estudiados, en concreto, el ESBO y ECO, el módulo de Young disminuye progresivamente de 1130 MPa y 1290 MPa, (contenido de aceite: 5 phr) a 1050 MPa y 845 MPa (contenido de aceite: 20 phr), respectivamente. La resistencia y el alargamiento disminuye al incorporar cáscara de almendra en la formulación. La adición de EVOs en la formulación reduce la resistencia a la tracción del biocomposite debido al efecto plastificante del aceite. Sólo en el caso del ECO, al incrementar el contenido de 5 a 20 phr, la resistencia a la tracción disminuye progresivamente de 15.9 MPa a 8.7 MPa. La variación del contenido de ESBO en la formulación no tiene efectos significativos en la resistencia del material, se mantiene en torno a 11 MPa. Respecto al alargamiento a la rotura, la incorporación de EVOs prácticamente no mejora la ductilidad del material, tal y como puede observarse en los valores obtenidos, que se mantienen entre 1.2-1.9 % con respecto a 1.6 % que presenta el biocomposite TPS/ASP sin aditivar. Los mayores alargamientos a rotura, entre 1.8 % y 1.9 % lo presentan cuando la concentración de ELO, ESBO y ECO es de 5 phr.

En cuanto a las propiedades mecánicas de flexión, al incorporar un 20 % en peso de cáscara de almendra en la formulación, el módulo de flexión aumenta de 2130 MPa a 2400 MPa. Al incorporar aceites vegetales epoxidados al biocomposite TPS/ASP, el módulo de flexión disminuye, alcanzando valores por debajo del que presenta el TPS. La variación del contenido en EVOs en la formulación modifica las propiedades del biocomposite resultante. Únicamente, en el caso de las formulaciones que incorporan ECO, al incrementar el contenido de 5 a 20 phr, se observa una reducción progresiva del módulo de flexión de 1960 MPa a 1070 MPa. La incorporación de EVOs en los biocomposites también disminuye la resistencia y el alargamiento.

La incorporación de un 20% cáscara de almendra incrementa la dureza del material como efecto reforzante de un relleno duro en la matriz polimérica, tal y como se observa con el incremento de los valores de dureza Shore D de 81 a 84. La adición de EVOs en la formulación disminuye la dureza del material a valores comprendidos entre

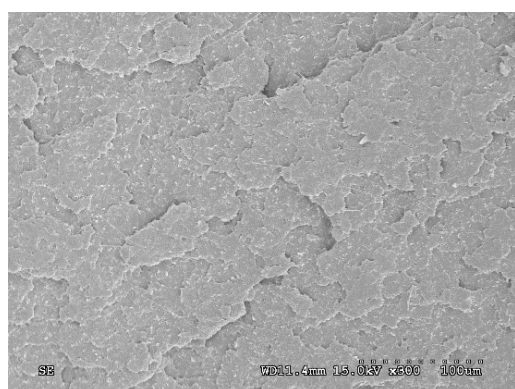
75-78. El incremento de EVOs en la formulación no tiene un efecto significativo en la dureza del material.

Por último, se ha evaluado la resistencia al impacto que presentan las formulaciones desarrolladas. En capítulos anteriores se ha observado que la incorporación de cáscara de almendra reduce drásticamente la resistencia al impacto, lo que incrementa la fragilidad del material. El TPS presenta una resistencia al impacto de 29.9 kJ/m<sup>2</sup> que disminuye a 4.4 al incorporar un 20 % de cáscara de almendra. La adición de EVOs y del aditivo de origen petroquímico incrementa la resistencia al impacto del biocomposite. Los valores más altos de resistencia al impacto, entre 11-13 kJ/m<sup>2</sup>, lo presentan las formulaciones con ELO y ESBO entre un 10-20 phr y las formulaciones con aditivo de origen petroquímico. En cuanto a la concentración de aditivo en la formulación, se observa que al incrementar la concentración de 10 phr a 20 phr de ELO y ESBO no tiene efecto en la resistencia al impacto que presenta el biocomposite. Lo mismo ocurre en las formulaciones que incorporan el aditivo compatibilizador entre 1.5 -3 phr.

**Tabla IV.3.9.** Propiedades mecánicas de los biocomposites de TPS/ASP incorporando diferentes EVOs y aditivos convencionales: Módulo de Young (E), resistencia a la tracción ( $\sigma_M$ ), deformación en rotura ( $\epsilon_R$ ), resistencia al impacto Charpy, dureza Shore D.

Formulación	E (MPa)	$\sigma_M$ (MPa)	$\epsilon_R$ (%)	Módulo de Flexión (MPa)	Resistencia a la flexión (MPa)	Deformación a flexión (%)	Resistencia al Impacto Charpy (kJ/m <sup>2</sup> )	Dureza Shore D
TPS	2090±46	38.1±2.4	2.7±0.1	2130±59	59.3±3.0	4.0±0.1	29.88±0.90	81±1
Biocomposite TPS/ASP	2210±25	20.0±1.3	1.6±0.1	2400±60	43.0±0.9	3.0±0.2	4.39±0.91	84±1
Biocomposite+5 ELO	1110±49	16.0±2.1	1.8±0.3	1930±70	26.1±1.9	1.7±0.3	7.17±1.62	80±1
Biocomposite+10 ELO	1394±40	18.8±0.7	1.9±0.1	1328±26	19.7±0.5	2.4±0.2	11.99±1.99	78±2
Biocomposite+20 ELO	1326±50	14.0±0.1	1.6±0.1	1646±32	26.5±0.1	2.8±0.1	13.51±1.91	78±1
Biocomposite+5 ESBO	1130±168	11.7±2.0	1.9±0.7	1900±101	23.1±1.4	1.4±0.1	7.02±1.43	80±1
Biocomposite+10 ESBO	1051±92	11.2±0.9	1.4±0.1	2076±165	27.3±0.8	3.4±0.1	10.99±1.61	79±1
Biocomposite+20 ESBO	1050±92	11.2±0.9	1.4±0.1	1660±70	27.9±0.5	3.1±0.2	10.98±1.23	79±1
Biocomposite+5 ECO	1290±113	15.9±1.6	1.9±0.3	1960±48	29.5±0.4	2.9±0.2	7.90±0.17	75±2
Biocomposite+10 ECO	1253±67	9.3±1.0	1.0±0.2	1500±82	16.6±3.5	1.3±0.3	5.32±0.79	78±3
Biocomposite+20 ECO	845±46	8.7±1.2	1.2±0.2	1070±84	13.8±1.7	1.5±0.2	4.25±0.96	75±2
Biocomposite+1.5 VINNEX	1368±72	14.0±0.7	1.5±0.1	2222±30	45.0±1.5	3.3±0.1	10.70±1.20	75±1
Biocomposite+3 VINNEX	1974±21	20.4±1.0	1.7±0.1	2010±20	46.5±0.3	3.8±0.2	10.61±1.24	75±2

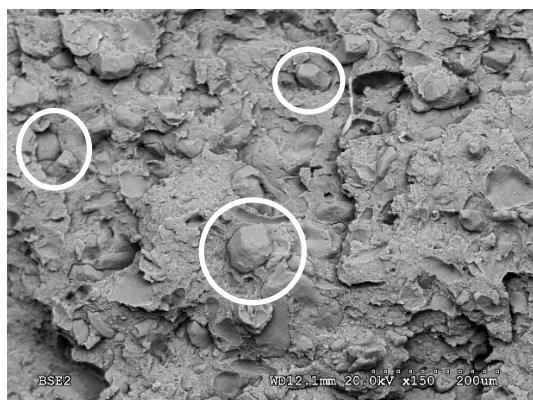
En la Figura IV.3.3 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) obtenidas de la superficie fracturada después del impacto. La Figura IV.3.3a muestra la superficie fracturada del TPS. La superficie presenta cierta rugosidad debido a la deformación que sufre el material durante el impacto. El biocomposite sin aditivar (Figura IV.3.3b) presenta huecos que corresponden a partículas de cáscara de almendra desprendida tras la realización del ensayo de impacto. También se observa una brecha entre las partículas de almendra y el polímero termoplástico basado en almidón. Ambos efectos, indican una pobre cohesión interfacial polímero/partícula. Con la incorporación de 5 phr de ELO (Figura IV.3.3c) y ESBO (Figura IV.3.3e) se observa que las partículas de cáscara de almendra quedan más embebidas en la matriz polimérica, sin embargo, a pesar de ello, se sigue observando en algunas partículas separación con respecto al polímero (círculos). El incremento de la concentración de ELO (Figura IV.3.3d) y ESBO (Figura IV.3.3f) a 20 phr, muestra una superficie con claras evidencias de deformación plástica (fibrillas del polímero), sobre todo la formulación con ELO. Esto respalda los resultados de resistencia al impacto obtenidos anteriormente, que muestran que estos biocompuestos presentaron un comportamiento más dúctil y resistente. Por el contrario, la adición de ECO presenta una mejor compatibilidad polímero/partícula (partículas embebidas dentro de la matriz polimérica) cuando más bajo es el contenido de aceite (Figura IV.3.3g). En cuanto a la adición de aditivo Vinnex<sup>®</sup>, las partículas de cáscara de almendra también quedan embebidas dentro de la matriz polimérica. No se observan diferencias significativas en cuanto a la cantidad de aditivo adicionado 1.5 phr (Figura IV.3.3i) o 3 phr (Figura IV.3.3j).



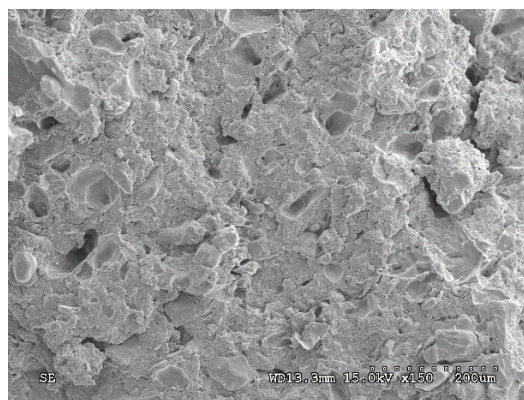
(a)



(b)



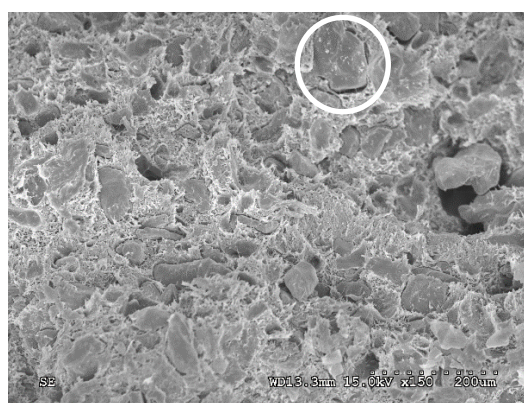
(c)



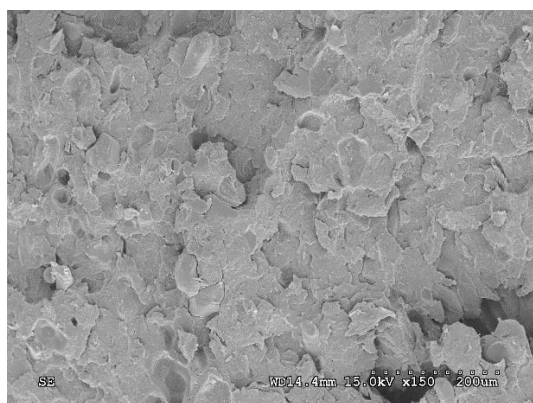
(d)



(e)



(f)

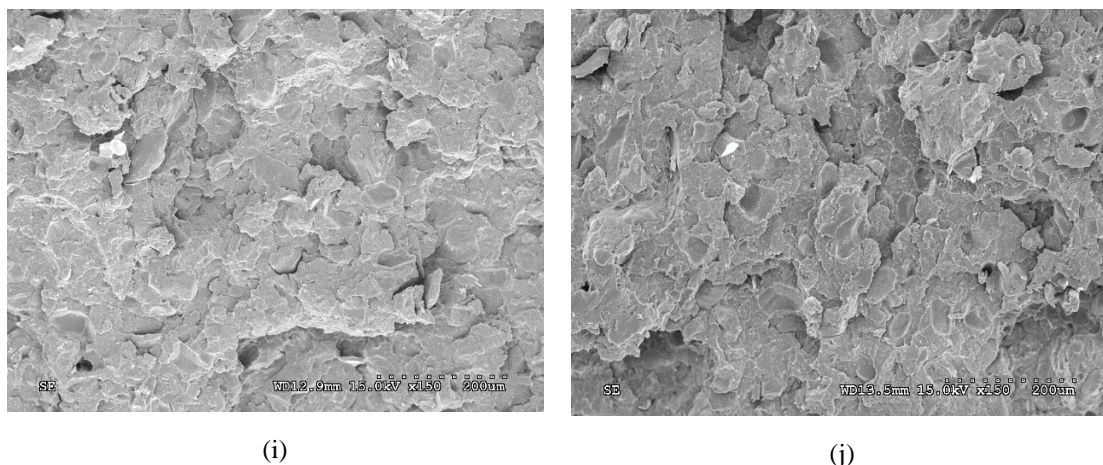


(g)



(h)



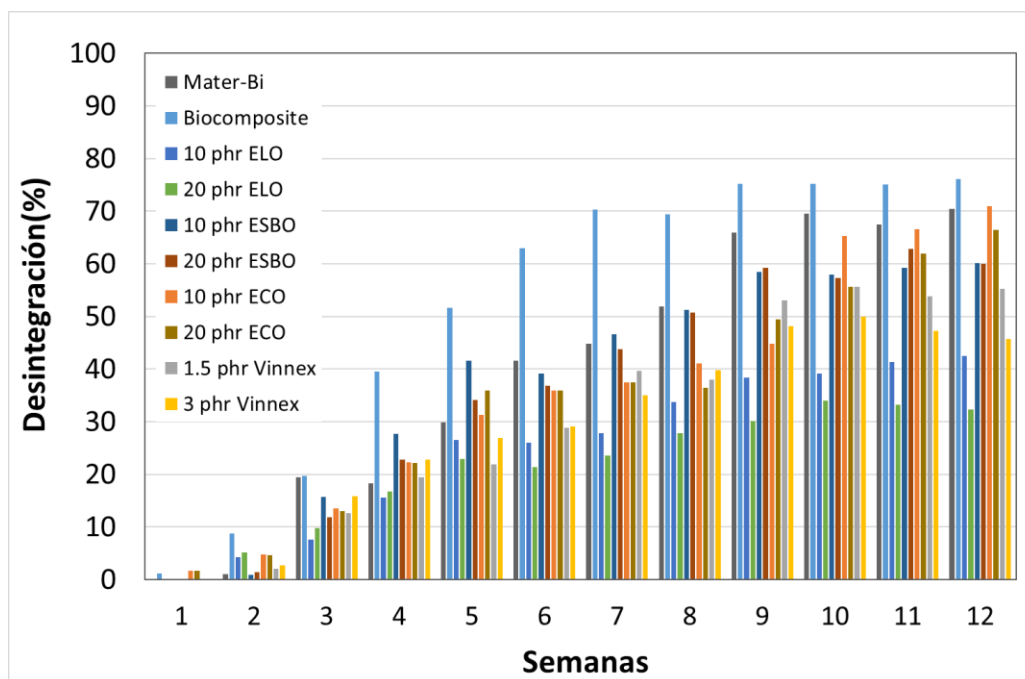


**Figura IV.3.3.** Fotografías SEM ( $\times 150$  aumentos) de los biocomposites desarrollados con EVOs y aditivo de origen petroquímico: (a) TPS; (b) Biocomposite sin aditivar; (c) Biocomposite 5 phr ELO; (d) Biocomposite 20 phr ELO; (e) Biocomposite 5 phr ESBO; (f) Biocomposite 20 phr ESBO; (g) Biocomposite 5 phr ECO; (h) Biocomposite 20 phr ECO; (i) Biocomposite 1.5 phr Vinnex; (j) Biocomposite 3 phr Vinnex.

#### IV.3.3.1.3. Ensayo de desintegración

Se ha estudiado el efecto de los diferentes aceites vegetales epoxidados (en una concentración de 10 phr y 20 phr) y del aditivo de origen petroquímico (concentración de 1.5 phr y 3 phr) en la compostabilidad de los biocomposites de TPS/ASP.

La pérdida de peso que han experimentado las diferentes muestras analizadas se muestra en la Figura IV.3.4. Además, la Tabla IV.3.10 muestra visualmente el proceso de desintegración de las muestras durante las 12 semanas de duración del ensayo.



**Figura IV.3.4.** Porcentaje de pérdida de peso en función del tiempo transcurrido durante el ensayo de desintegración de los biocomposites de TPS/Cáscara de almendra con EVOs y aditivo de origen petroquímico.

Tras 7 días de ensayo, todas las muestras presentan alteraciones en la superficie de la pieza (agrietamiento, cambio de color, etc.) asociadas al inicio de la degradación del material. Únicamente las muestras biocomposite sin aditivar y las que incorporan ECO en una concentración de 10 y 20 phr presentaron una pérdida de peso entorno a un 2 %.

Se puede observar que la incorporación de cáscara de almendra en la formulación acelera la tasa desintegración con respecto al TPS sin aditivar. Esto puede atribuirse al carácter hidrófilo de las fibras lignocelulósicas, lo que permite una mayor permeabilidad del agua a la matriz polimérica, activando el proceso de degradación hidrolítica. Se puede observar que a partir de la semana 4, la diferencia de pérdida de peso entre ambas muestras es significativa. Tras 12 semanas de duración del ensayo, el biocomposite de TPS/ASP alcanza una desintegración del 76 % frente al 70 % del material virgen.

La adición de EVOs así como el aditivo de origen petroquímico, tiene un efecto estabilizante en la desintegración del material. A partir de la semana 3-4, se puede observar que la muestra con 10 phr ESBO, muestra una pérdida de masa mayor que el resto de formulaciones, incrementándose progresivamente hasta la semana 9, a partir de

la cual la muestra se estabiliza y prácticamente no pierde masa. En el caso del biocomposite con 20 phr ESBO, la tasa de degradación se iguala a la de 10 phr a partir de la semana 6. En ambos casos, al finalizar el ensayo se alcanza un grado de desintegración del 60 %.





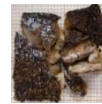
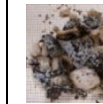

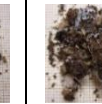
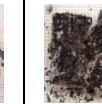
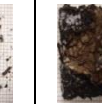
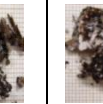
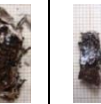


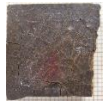




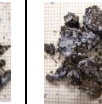
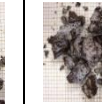
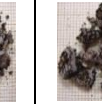
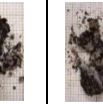












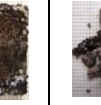





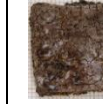




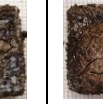











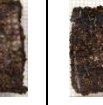
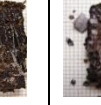






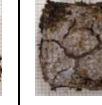




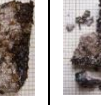



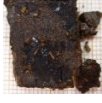

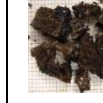

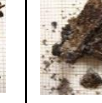
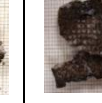
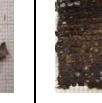
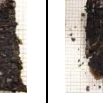
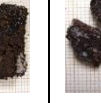







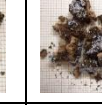
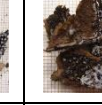

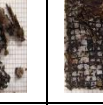













Los biocomposites aditivados con ECO presentan una pérdida de masa, tras finalizar el ensayo, del 70 %, similar a la del TPS.

Los biocomposites que incorporan ELO presenta una lenta pérdida de peso y, además, son los que menor porcentaje de desintegración presentan al finalizar el ensayo entre un 32-42 %.

Los biocomposites a los que se ha incorporado el aditivo de origen petroquímico muestran una menor tasa de desintegración que la mayoría de las formulaciones desarrolladas, en concreto del biocomposite sin aditivar y de los biocomposites con ESBO y ECO. Esta reducción de la biodegradabilidad del material es debido a que la estructura del aditivo de origen petroquímico es más compleja y retrasa la degradación. Además, se observa que a mayor contenido de aditivo de origen petroquímico el porcentaje de desintegración es menor. Una mejora de la interacción polímero-partícula conllevan un proceso de desintegración más lento.



Tabla IV.3.10. Aspecto visual del proceso de desintegración durante 12 semanas de los biocompositos de TPS/ASP con diferentes estrategias de compatibilización.

	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5	Semana 6	Semana 7	Semana 8	Semana 9	Semana 10	Semana 11	Semana 12
<b>Blanco</b>												
<b>TPS/ASP</b>												
<b>10 phr ELO</b>												
<b>20 phr ELO</b>												
<b>10 phr ESBO</b>												
<b>20 phr ESBO</b>												
<b>10 phr ECO</b>												
<b>1.5 phr Vinnex</b>												
<b>3 phr Vinnex</b>												

### IV.3.4. CONCLUSIONES

Los biocomposites de TPS/Cáscara de almendra se han fabricado con éxito en equipos convencionales de extrusión-compounding y moldeo por inyección. La cáscara de almendra se ha incorporado en un 20% y para mejorar la adhesión interfacial polímero/partícula, se ha estudiado la adición de diferentes aceites vegetales epoxidados: ELO, ESBO y ECO, y de un aditivo de origen petroquímico: Vinnex<sup>®</sup>, como compatibilizadores, en diferentes concentraciones frente al contenido constante de cáscara de almendra.

Los biocomposites desarrollados presentan una coloración marrón debido al color que aporta a la cáscara de almendra. Estos compuestos presentan un aspecto similar al de la madera y pueden utilizarse como compuestos de madera y plástico. La variación del contenido de los EVOs y del aditivo de origen petroquímico tiene un efecto significativo en la intensidad del color.

Los resultados experimentales han revelado que la incorporación de cáscara de almendra aumenta la rigidez y la fragilidad del material. La adición de EVOs y de aditivo de origen petroquímico incrementa la flexibilidad del biocompuesto llegando a alcanzar valores de módulo de Young incluso inferiores a los que presenta el material virgen. Además, también se observa una mejora de la resistencia al impacto, objetivo del estudio.

Los biocomposites TPS/ASP con 20 phr ELO o 20 phr ESBO, ofrecen propiedades equilibradas. En particular, ambas formulaciones presentan los mayores valores de resistencia al impacto y un módulo de Young y resistencia a la tracción aceptable. Concentraciones bajas de aceite (5 phr) no se logran alcanzar la interacción óptima entre polímero/cáscara de almendra, tal y como se ha confirmado mediante el análisis SEM.

Los biocomposites TPS/ASP con 1.5 phr de aditivo Vinnex<sup>®</sup> presentan interesantes propiedades mecánicas. Sin embargo, la incorporación de este aditivo produce una tasa de desintegración menor comparada con la mayoría de las formulaciones desarrolladas, en concreto del biocomposite sin aditivar y de los biocomposites con ESBO.

### IV.3.5. REFERENCIAS

- [1] Carbonell-Verdu, A.; Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Balart, R.; Torres-Giner, S.; Garcia-Garcia, D. Effect of Different Compatibilizers on Injection-Molded Green Composite Pieces Based on Polylactide Filled with Almond Shell Flour. *Composites Part B: Engineering*. 2018, pp 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.017>.
- [2] Balart, J. F.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; S, L. Processing and Characterization of High Environmental Efficiency Composites Based on PLA and Hazelnut Shell Flour (HSF) with Biobased Plasticizers Derived from Epoxidized Linseed Oil (ELO). **2016**, 86, 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.063>.
- [3] Liminana, P.; Garcia-Sanoguera, D.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Montanes, N. Development and Characterization of Environmentally Friendly Composites from Poly(Butylene Succinate) (PBS) and Almond Shell Flour with Different Compatibilizers. *Compos. Part B Eng.* **2018**, 144 (January), 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.031>.
- [4] Liminana, P.; Garcia-Sanoguera, D.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Montanes, N. Optimization of Maleinized Linseed Oil Loading as a Biobased Compatibilizer in Poly(Butylene Succinate) Composites with Almond Shell Flour. *Materials (Basel)*. **2019**, 12 (5), 1–14. <https://doi.org/10.3390/ma12050685>.
- [5] Matrix, P. B. S.; Liminana, P.; Quiles-carrillo, L.; Boronat, T.; Balart, R. The Effect of Varying Almond Shell Flour ( ASF ) Loading in Composites with Poly ( Butylene Succinate Linseed Oil ( MLO ) ). **2018**. <https://doi.org/10.3390/ma11112179>.
- [6] Yang, Y.; Huang, J.; Zhang, R.; Zhu, J. Designing Bio-Based Plasticizers: Effect of Alkyl Chain Length on Plasticization Properties of Isosorbide Diesters in PVC Blends. *Mater. Des.* **2017**, 126 (December 2016), 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.005>.

- [7] Ramos, M.; Dominici, F.; Luzi, F.; Jiménez, A.; Garrigós, M. C.; Torre, L.; Puglia, D. Effect of Almond Shell Waste on Physicochemical Properties of Polyester-Based Biocomposites. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12* (4). <https://doi.org/10.3390/POLYM12040835>.
- [8] Liminana, P.; Balart, R.; Montanes, N. Development and Characterization of Environmentally Friendly Composites from Poly ( Butylene Succinate ) ( PBS ) and Almond Shell Flour with Different Compatibilizers. *Compos. Part B* **2018**, *144* (January), 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.031>.
- [9] Ruellan, A.; Guinault, A.; Sollogoub, C.; Chollet, G.; Ait-Mada, A.; Ducruet, V.; Domenek, S. Industrial Vegetable Oil By-Products Increase the Ductility of Polylactide. *Express Polym. Lett.* **2015**, *9* (12), 1087–1103. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.98>.
- [10] Tee, Y. B.; Talib, R. A.; Abdan, K.; Chin, N. L.; Basha, R. K.; Md Yunus, K. F. Comparative Study of Chemical, Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of Poly(Lactic Acid) Plasticized with Epoxidized Soybean Oil and Epoxidized Palm Oil. *BioResources* **2016**, *11* (1), 1518–1540. <https://doi.org/10.15376/biores.11.1.1518-1540>.
- [11] Chieng, B. W.; Ibrahim, N. A.; Then, Y. Y.; Loo, Y. Y. Epoxidized Vegetable Oils Plasticized Poly(Lactic Acid) Biocomposites: Mechanical, Thermal and Morphology Properties. **2014**, 16024–16038. <https://doi.org/10.3390/molecules191016024>.
- [12] Carbonell-verdu, A.; Samper, M. D.; Garcia-garcia, D.; Sanchez-nacher, L.; Balart, R. Plasticization Effect of Epoxidized Cottonseed Oil ( ECSO ) on Poly ( Lactic Acid ). *Ind. Crop. Prod.* **2017**, *104* (June 2016), 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.050>.
- [13] Garcia-garcia, D.; Ferri, J. M.; Montanes, N.; Lopez-martinez, J.; Balart, R. Plasticization Effects of Epoxidized Vegetable Oils on Mechanical Properties of Poly (3-Hydroxybutyrate). **2016**, *2016* (February). <https://doi.org/10.1002/pi.5164>.

- [14] Choi, J. S.; Park, W. H. Effect of Biodegradable Plasticizers on Thermal and Mechanical Properties of Poly(3-Hydroxybutyrate). *Polym. Test.* **2004**, *23* (4), 455–460. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2003.09.005>.
- [15] Garcia-garcia, D.; Fenollar, O.; Fombuena, V.; Lopez-martinez, J.; Balart, R. Improvement of Mechanical Ductile Properties of Poly ( 3-Hydroxybutyrate ) by Using Vegetable Oil Derivatives. *1600330*, 1–12. <https://doi.org/10.1002/mame.201600330>.
- [16] Xiong, Z.; Zhang, L.; Ma, S.; Yang, Y.; Zhang, C.; Tang, Z.; Zhu, J. Effect of Castor Oil Enrichment Layer Produced by Reaction on the Properties of PLA/HDI-g-Starch Blends. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *94* (1), 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.038>.
- [17] Xiong, Z.; Li, C.; Ma, S.; Feng, J.; Yang, Y.; Zhang, R.; Zhu, J. The Properties of Poly(Lactic Acid)/Starch Blends with a Functionalized Plant Oil: Tung Oil Anhydride. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *95* (1), 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.054>.
- [18] Ferri, J. M.; Fenollar, O.; Balart, R. The Effect of Maleinized Linseed Oil (MLO) on Mechanical Performance of Poly ( Lactic Acid ) -Thermoplastic Starch ( PLA-TPS) Blends. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *147*, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.082>.
- [19] Iso, U. Española. **2016**.
- [20] Torró, R. M.; Greus, A. R. Desarrollo Y Caracterización De Biocomposites Enfibrados Procedentes. **2010**, 334.
- [21] Li, M.; Li, S.; Xia, J.; Ding, C.; Wang, M.; Xu, L.; Yang, X.; Huang, K. Tung Oil Based Plasticizer and Auxiliary Stabilizer for Poly(Vinyl Chloride). *Mater. Des.* **2017**, *122* (16), 366–375. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.025>.
- [22] Hosseinihashemi, S. K.; Eshghi, A.; Ayrilmis, N.; Khademieslam, H. Thermal Analysis and Morphological Characterization of Thermoplastic Composites Filled with Almond Shell Flour/Montmorillonite. *BioResources* **2016**, *11* (3), 6768–

6779. <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.6768-6779>.

## **IV.4. ANÁLISIS DE LA RECICLABILIDAD DE BIOCOMPOSITES DE TPS/ASP**

---

### **“Recyclability analysis of starch thermoplastic/almond shell biocomposite”**

---

**Ana Ibáñez García\***, Asunción García Martínez, Santiago Ferrándiz Bou

---

AIJU, Technological Institute for Children’s Products & Leisure Ibi, 03440 Alicante, Spain; sunymartinez@aiju.es

Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain; sferrand@mcm.upv.es

---

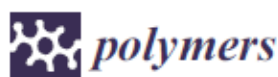
Polymers 2021, 13, 1159.

---

<https://doi.org/10.3390/polym13071159>

---





Article

# Recyclability Analysis of Starch Thermoplastic/Almond Shell Biocomposite

Ana Ibáñez-García <sup>1,\*</sup> , Asunción Martínez-García <sup>1</sup> and Santiago Ferrándiz-Bou <sup>2</sup>

<sup>1</sup> AIJU, Technological Institute for Children's Products & Leisure, 03440 Ibi, Alicante, Spain; sunymartinez@aiju.es

<sup>2</sup> Technological Institute of Materials (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Alicante, Spain; sferrand@tmc.upv.es

\* Correspondence: anaibanez@aiju.es; Tel.: +34-965-554-475

**Abstract:** This article is focused on studying the effect of the reprocessing cycles on the mechanical, thermal, and aesthetic properties of a biocomposite. This process is based on starch thermoplastic polymer (TPS) filled with 20 wt% almond shell powder (ASP) and epoxidized linseed oil (ELO) as a compatibilizing additive. To do so, the biocomposite was prepared in a twin-screw extruder, molded by injection, and characterized in terms of its mechanical, thermal, and visual properties (according to CieLab) and the melt flow index (MFI). The analyses carried out were tensile, flexural, Charpy impact tests, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA). The effects of the reprocessing were also studied for the biodegradable unfilled TPS polymer. The results showed that TPS and TPS/ASP biocomposite suffer changes progressively on the properties studied after each reprocessing cycle. Furthermore, it was observed that the addition of ASP intensified these effects regarding TPS. However, in spite of the progressive degradation in both cases, it is technically feasible to reprocess the material at least three times without needing to incorporate virgin material.

**Keywords:** almond shell; starch thermoplastic polymer; biodegradable; biocomposite; recycling; reprocessing cycle; injection molding; natural filler



**Citation:** Ibáñez-García, A.; Martínez-García, A.; Ferrándiz-Bou, S. Recyclability Analysis of Starch Thermoplastic/Almond Shell Biocomposite. *Polymers* **2021**, *13*, 1159. <https://doi.org/10.3390/polym13071159>

Academic Editor: Elisabetta Ramucci

Received: 28 February 2021

Accepted: 1 April 2021

Published: 5 April 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Recently, there has been a considerable interest in the development of biobased polymers to decrease dependency on petroleum-based polymers due to environmental concerns. Biopolymers derived from renewable resources have a wide range of applications in different industries due to their specific characteristics. As a result of researches and advances in R&D, the properties of these materials have been improved, and this ushered in new markets ranging from packaging, food service, consumer electronics, automotive, agriculture/horticulture, and toys to textiles. Although packaging, either rigid or flexible, remains the largest field of application for these materials, with almost 53 percent (1.14 million tons) of the total bioplastics market in 2019 [1]. Despite this interest, there are serious doubts about the behavior of these plastics during processing. One of them is the possibility of reprocessing the material generated by defective production or cut parts (sprues, distribution channels, etc.).

Traditionally, the reprocessing of the thermoplastic materials led to a significant deterioration of the material properties. This deterioration was the result of the decrease in molecular weight caused by the breakage of the polymeric chains that occurs when the material is subjected to a high shear process. On the other hand, loss of mechanical and thermal properties as well as discolorations are some of the most common degradation problems in polymers as a result of the recycling process. Recycled polymers must possess a set of minimum performance characteristics to meet specific requirements after the recycling process. Therefore, it is of great interest to know the impact of successive



### IV.4.1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, ha habido un gran interés en el desarrollo de polímeros de base biológica para disminuir la dependencia de los polímeros basados en el petróleo debido a las preocupaciones ambientales. Los biopolímeros derivados de recursos renovables tienen una amplia gama de aplicaciones en diferentes industrias debido a sus características específicas. Como resultado de las investigaciones y los avances en I+D, las propiedades de estos materiales se han mejorado, lo que ha dado lugar a nuevos mercados: desde los envases, la restauración, la electrónica de consumo, la automoción, la agricultura/horticultura y los juguetes hasta los textiles. Sin embargo, los envases, ya sean rígidos o flexibles, siguen siendo el mayor campo de aplicación de estos materiales, con casi el 47 por ciento (0.99 millones de toneladas) del mercado total de bioplásticos en 2020 [1]. A pesar de este interés, existen serias dudas sobre el comportamiento de estos plásticos durante su procesado. Una de ellas, es la posibilidad de reprocesar el material generado por piezas defectuosas obtenidas durante la fabricación o las propias mermas del material (bebederos, canales de distribución, etc.).

Tradicionalmente, el reprocesado de los materiales termoplásticos provoca una pérdida de las propiedades mecánicas del material. Este deterioro se debe a la disminución del peso molecular causada por la rotura de las cadenas poliméricas que se produce cuando el material se somete a un proceso de cizallamiento elevado. La pérdida de propiedades mecánicas y térmicas, así como las decoloraciones, son algunos de los problemas de degradación más comunes en los polímeros como resultado del proceso de reciclado. Los polímeros reciclados deben poseer un conjunto de características mínimas de rendimiento para cumplir con los requisitos específicos después del proceso de reciclaje. Por lo tanto, es de gran interés conocer el impacto de los sucesivos ciclos y condiciones de reprocesado en las propiedades físicas, mecánicas y térmicas de los polímeros.

Los materiales biodegradables como el ácido poliláctico (PLA), el polihidroxicanoato (PHA) o el polímero a base de almidón (TPS) son materiales termoplásticos y, por tanto, pueden ser reprocesados. Sin embargo, estos materiales son más sensibles a la degradación termomecánica. [2].

El reciclado mecánico se ha estudiado en poliésteres biodegradables como el PLA por varias razones: por un lado, porque durante el proceso de transformación se generan residuos plásticos [3]. Por otro lado, con el fin de alargar la vida útil del material, se ha estudiado la posibilidad de reutilizar residuos post-consumo [4]. Se ha estudiado el reprocesado del PLA en diferentes procesos de transformación. Uno de los procesos evaluados es la extrusión continua hasta diez veces. El estudio demuestra que las propiedades de tracción del PLA no dependen significativamente del número de ciclos de extrusión, mientras que la resistencia al impacto y la viscosidad disminuyen claramente al aumentar los ciclos de extrusión [4]. Por el contrario, cuando el material se procesa mediante moldeo por inyección, los valores de resistencia a la tracción, tensión de rotura, dureza y viscosidad disminuyen progresivamente desde el primer procesado [3]. Esta pérdida de propiedades mecánicas se debe a la rotura de la cadena del polímero durante el procesado, lo que provoca una importante disminución del peso molecular [2]. Otro estudio, que además de corroborar la pérdida de propiedades mecánicas con el número de ciclos de inyección, muestra cambios en el color de las piezas inyectadas, que se intensifica a medida que aumentan los ciclos de procesado [4]. Además, recientemente se ha estudiado el efecto del secado de una mezcla de PLA/PBAT antes de su reprocesado. La caracterización reológica muestra que cuando la muestra se procesa después del secado, se observa una menor degradación, ya que se minimizaba la degradación por hidrólisis de los componentes. Sin embargo, independientemente de si la mezcla se seca o no, después del quinto proceso de extrusión las propiedades mecánicas no disminuyen significativamente [5].

A diferencia del PLA, existen pocos estudios sobre el reciclado mecánico de otros biopolímeros puros como el PHA o el TPS. El PHA puede ser reciclado mecánicamente, asumiendo la pérdida de peso molecular y de propiedades mecánicas [2]. En cuanto al TPS, se ha descubierto mediante un estudio comparativo que la capacidad de reprocesado depende de la estructura química del polímero. Mientras que una de las referencias, Mater-Bi TF01U/095R, puede reprocesarse hasta diez veces, la otra, Mater-Bi YI014U/C, no es viable debido a la gran pérdida de propiedades mecánicas del material desde el primer ciclo de reprocesado [6].

También se ha estudiado el reciclado mecánico de los biocomposites. En general, se espera que los biopolímeros reforzados con fibras naturales tengan menos posibilidades de ser reciclados mecánicamente que el propio material, ya que los biocomposites son más sensibles a la degradación termomecánica [2].

El TPS es uno de los polímeros más prometedores para sustituir a los basados en el petróleo. El TPS se basa en diferentes almidones (trigo, maíz, yuca, patata, etc.) [7]. Químicamente, el almidón está constituido por dos polisacáridos: la amilosa y la amilopectina. Es parcialmente cristalino y biodegradable en diferentes medios: agua, suelo y compost. Dependiendo de su proporción, las propiedades mecánicas pueden variar en gran medida. El TPS es fácil de procesar, pero es muy sensible a la degradación térmica y mecánica en el proceso y a la humedad. Su densidad es mayor que la de muchos polímeros termoplásticos convencionales, entre 1.2 y 1.5 g/cm<sup>3</sup> [8]. Las propiedades mecánicas del TPS son generalmente inferiores a las de los plásticos de origen petroquímico, por lo que es común encontrar grados comerciales mezclados con otros polímeros biodegradables (PCL, PVOH, PLA, PHA) para mejorar sus propiedades mecánicas sin afectar a su biodegradabilidad.

Tomando como referencia una de las formulaciones óptimas desarrolladas con aceites vegetales epoxidados (TPS/20 % ASP/10 phr ELO), el objetivo principal de este estudio es evaluar la influencia de los ciclos de reprocesado mediante inyección, en las propiedades del TPS y del biocomposite de TPS/ASP. De esta forma, se podría aprovechar el material generado por piezas defectuosas durante a fabricación o las propias mermas del material volviéndolo a incorporar en el proceso. Los objetivos específicos de este estudio son:

1. Procesar mediante inyección varias veces el mismo lote de TPS y de biocomposite de TPS/ASP, obteniendo en cada ciclo de inyección probetas suficientes para realizar la caracterización del material.
2. Estudiar las propiedades mecánicas y térmicas del material tras cada ciclo de inyección, así como los cambios en la morfología, el aspecto visual y el índice de fluidez del material.

## **IV.4.2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES**

### **IV.4.2.1. Materiales**

El TPS empleado en este estudio ha sido Mater-Bi® EI51N0 suministrado por la empresa Novamont Spa (Italia). Este TPS presenta una densidad de 1.24 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez de 19 g/10 min a 190 °C y 2.16 kg de masa. Algunas de las propiedades de este material se muestran en la Tabla III.1.2.

La variedad de cáscara de almendra empleada ha sido una mezcla comercial de diferentes variedades suministrado en formato polvo por la empresa Hermen Europe S.L (España) con un tamaño de partícula entre 0.05 mm y 0.125 mm.

La compatibilización del almidón termoplástico y la cáscara de almendra se ha realizado mediante la incorporación de aceite epoxidado de linaza, suministrado por la empresa Traquisa S.L (España).

### **IV.4.2.2. Métodos Experimentales**

#### **IV.4.2.2.1. Preparación de los biocomposites TPS/ASP**

El polímero TPS y polvo de cáscara de almendra se ha secado según las condiciones indicadas en el Capítulo III, apartado Tabla III.2.1.

La preparación del biocomposite se ha realizado empleando una extrusora corrotante de doble husillo BERSTORFF ZE26X44D-BASIC. El contenido de ASP incorporado a la matriz plástica ha sido del 20 % de peso y la concentración de ELO de 10 partes por cada cien de compuesto TPS/ASP.

Antes de introducir el material en la extrusora, se ha realizado un premezclado manual de los diferentes componentes, TPS/ASP/ELO y todo ello se ha introducido en la extrusora a través del alimentador principal. En la Tabla IV.4.1 se incluyen las condiciones de extrusión.

**Tabla IV.4.1.** Condiciones de procesado de los biocomposites TPS/ASP/ELO para el estudio de reciclabilidad.

Parámetros	Valores
Perfil de temperaturas (°C) (tolva-boquilla)	130-185-185-185-185
Velocidad de extrusión (rpm)	80

La formulación extruida se ha enfriado por agua (Temperatura del baño: 18 °C) e inmediatamente se ha granceado. El biocomposite obtenido se ha secado a 60°C durante 6 horas para eliminar la humedad y evitar posibles reacciones hidrolíticas [9].

#### IV.4.2.2.2. Preparación de probetas mediante inyección

El efecto del reprocesado en las propiedades mecánicas del TPS y del biocomposite TPS/ASP/ELO se ha estudiado a partir de probetas normalizadas obtenidas mediante inyección en una máquina de inyección DEMAG Ergotech 110-430h/310V. El polímero TPS se ha procesado un total de cuatro veces y el biocomposite seis. En la Tabla IV.4.2 se incluye la nomenclatura de las formulaciones reprocesadas, tanto del TPS como del biocomposite TPS/ASP/ELO.

**Tabla IV.4.2.** Nomenclatura de los materiales reprocesados.

Ciclo de inyección	Denominación Mater-Bi® EI51N0	Denominación biocomposite
1	TPS-1	TPS/ASP-1
2	TPS-2	TPS/ASP-2
3	TPS-3	TPS/ASP-3
4	TPS-4	TPS/ASP-4
5	---	TPS/ASP-5
6	---	TPS/ASP-6

Tras cada ciclo de inyección se ha extraído un lote de 40 probetas para realizar la caracterización y el resto de material se trituró y se secó en una estufa a 60 °C durante 6 horas antes de someter al material a un nuevo ciclo de inyección. El procesado de materiales con humedad puede afectar drásticamente a algunas propiedades mecánicas, como las propiedades de tracción/flexión [10–12] y la resistencia al impacto. Las condiciones de inyección se incluyen en la Tabla IV.4.3. Las probetas se han acondicionado a una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del 50% durante al menos 16 horas antes de realizar el ensayo.

**Tabla IV.4.3.** Condiciones de inyección para la obtención de probetas normalizadas para el estudio de reciclabilidad.

Parámetros	TPS	TPS/ASP
Perfil de temperaturas (°C)	210-190-170-140-50	200-190-170-140-50
Temperatura de molde (°C)	35	35
Velocidad de inyección (rpm)	60	60
Presión de compactación (bar)	400	400
Tiempo de compactación (s)	15	15
Presión posterior (bar)	50	50
Tiempo de enfriamiento (s)	40	40

#### IV.4.2.2.3. Caracterización del TPS y biocomposite TPS/ASP

La determinación de las propiedades térmicas y mecánicas del TPS y del biocomposite, así como los cambios en la morfología y en el aspecto visual, según los ensayos descritos en el Capítulo III. Los ensayos realizados han sido los siguientes:

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Análisis termogravimétrico (TGA).

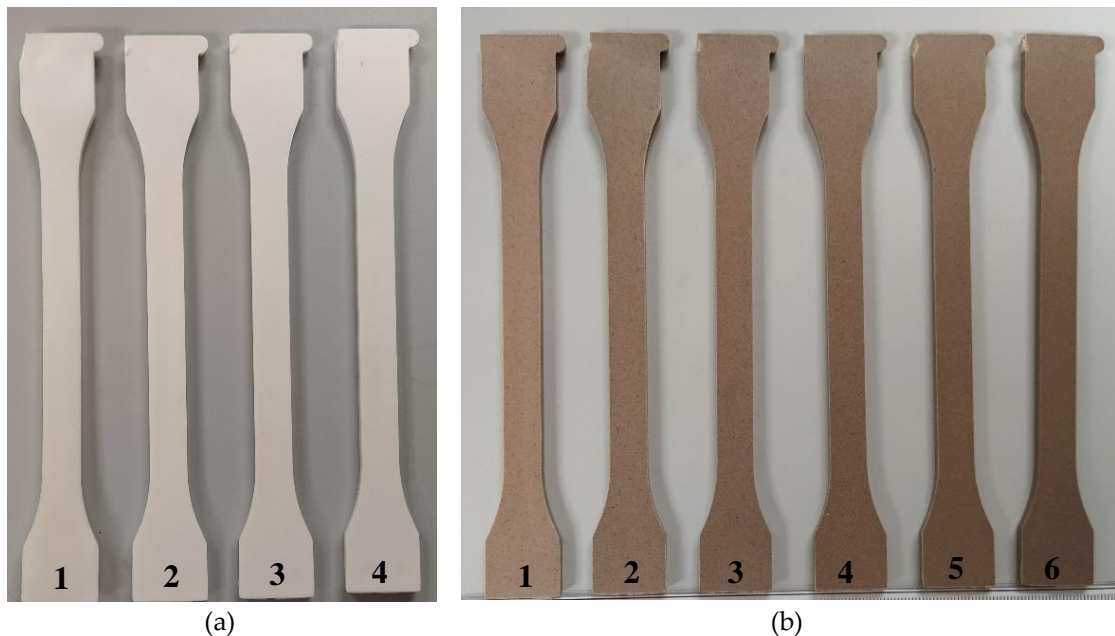
- Ensayo de tracción según la norma UNE EN ISO 175:2011, empleando probetas de tipo 1A.
- Ensayo de Impacto según UNE EN ISO 179:2011, empleando un martillo de 5 J.
- Diferencia de color,  $\Delta E_{ab}^*$ , dentro del espacio de color CIELab.

Además, se ha determinado el índice de fluidez (MFI) según la norma ISO 1133. El ensayo se ha realizado a partir de trozos cortados de las probetas obtenidas tras cada ciclo de inyección. La temperatura de ensayo ha sido de 190 °C y una masa de 2.16 kg. El equipo empleado ha sido un MFI TWEL VEINDEX.

### IV.4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### IV.4.3.1. Aspecto visual

La Figura IV.4.1 muestra las probetas en forma de halterio moldeadas por inyección de TPS y TPS/ASP, tras los diferentes ciclos de reprocesado por inyección.



**Figura IV.4.1.** Aspecto visual de las probetas inyectadas tras varios ciclos de procesado. (a) TPS (b) Biocompuesto TPS/ASP.

En la Tabla IV.4.4 se recogen las medidas colorimétricas en el espacio de color CIELab ( $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ) de las probetas obtenidas tras cada ciclo de inyección (Figura IV.4.1). También se incluye la variación de color,  $\Delta E_{ab}^*$ , medida respecto a las probetas obtenidas tras el primer ciclo de inyección (TPS-1 y TPS/ASP-1, respectivamente). El reprocesado del material tiene un efecto mayor en el cambio de color de las probetas fabricadas con TPS/ASP que con TPS. El valor de luminosidad ( $L^*$ ) disminuye en ambos casos, lo que produce el oscurecimiento del material (de blanco a negro). En cuanto a las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$ , se observa un progresivo cambio después de cada ciclo de reprocesado.

La variación de color muestra claramente una tendencia creciente en el reprocesado debido a la degradación del material. Sin embargo, ésta es más notoria en el caso del TPS/ASP. La  $\Delta E_{ab}^*$  obtenida del TPS tras el segundo (TPS-2) y tercer (TPS-3) ciclo de procesado, se mantiene entre 1.00 y 1.91, respectivamente, por lo que según el criterio definido ( $1 < \Delta E_{ab}^* < 2$ ), únicamente un observador experimentado sería capaz de apreciar la diferencia. Tras el cuarto ciclo (TPS-4), el valor se incrementa a 2.91, indicando que un observador inexperto es capaz de apreciar la diferencia de color. En el caso del TPS/ASP, tras el segundo ciclo de procesado (TPS/ASP-2), el valor obtenido de  $\Delta E_{ab}^*$  es de 3.96, lo que indica un cambio de color claramente perceptible ( $3.5 < \Delta E_{ab}^* < 5$ ) y que continua incrementándose progresivamente con los ciclos de procesado. Esto puede deberse a la degradación de la cáscara de almendra tal y como se demuestra con los ensayos térmicos.

**Tabla IV.4.4.** Medidas colorimétricas (CIELab) de las probetas inyectadas tras cada ciclo de reprocesado del TPS y del TPS/ASP.

Referencia	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E_{ab}^*$
TPS-1	92.50±0.48	0.72±0.19	4.69±0.16	---
TPS-2	91.76±0.26	0.81±0.05	4.69±0.16	1.00
TPS-3	90.85±0.16	0.65±0.05	4.98±0.16	1.91
TPS-4	89.88±0.27	0.51±0.03	5.28±0.16	2.91
TPS/ASP-1	57.35±0.74	6.61±0.40	10.77±0.18	---



Referencia	L*	a*	b*	$\Delta E_{ab}^*$
TPS/ASP-2	53.95±0.41	5.79±0.10	8.92±0.45	3.96
TPS/ASP-3	52.70±0.44	5.96±0.06	9.18±0.19	4.96
TPS/ASP-4	50.25±0.21	5.92±0.03	9.25±0.21	7.29
TPS/ASP-5	49.52±0.63	5.82±0.08	9.56±0.37	7.96
TPS/ASP-6	47.90±0.72	5.98±0.15	9.92±0.18	9.51

#### IV.4.3.1.1. Propiedades térmicas de los biocomposites de TPS/Cáscara de almendra

La Tabla IV.4.5 se muestran los principales parámetros de degradación térmica obtenidos mediante TGA: temperatura inicial de degradación ( $T_{onset}$ ) y temperatura de pérdida máxima de masa ( $T_{max1}$  y  $T_{max2}$ ).

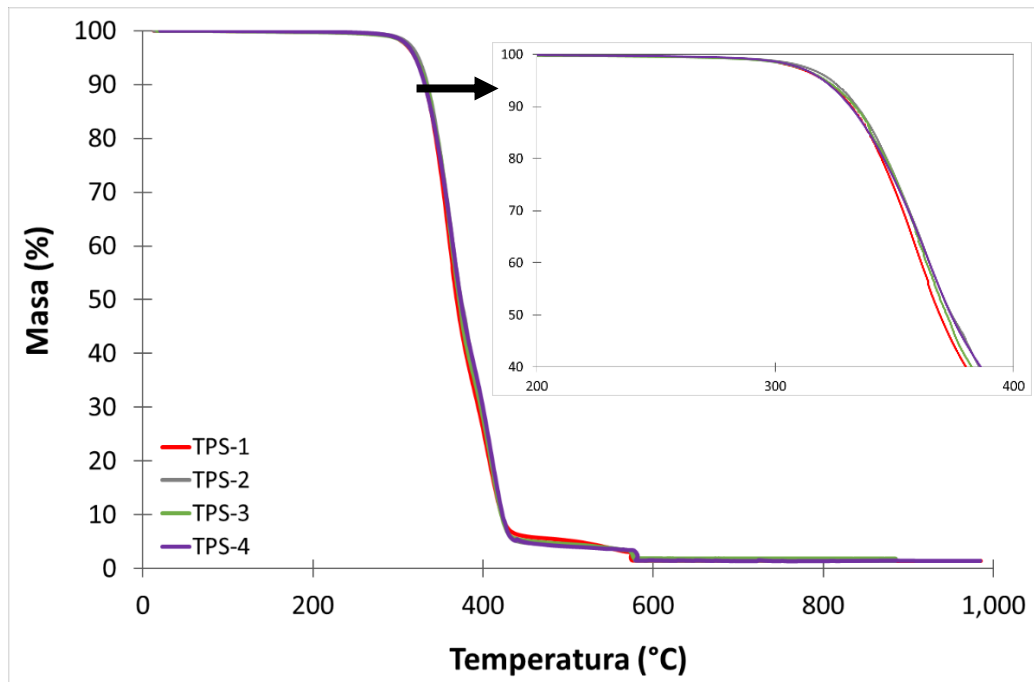
**Tabla IV.4.5.** Propiedades termogravimétricas (TGA) de las probetas inyectadas tras cada ciclo de reprocesado del TPS y del TPS/ASP.

Referencia	$T_{onset}$ (°C)	$T_{max1}$ (°C)	$T_{max2}$ (°C)	Residuo (%)
TPS-1	326.1±0.4	362.1±0.3	405.6±1.7	1.42±0.04
TPS-2	327.9±0.1	360.9±0.2	409.6±2.7	1.45±0.02
TPS-3	325.9±0.3	360.7±1.2	409.3±2.0	1.66±0.30
TPS-4	325.3±1.6	360.2±1.4	409.5±0.6	1.42±0.03
TPS/ASP-1	315.0±3.4	346.0±0.5	406.9±1.0	1.28±0.04
TPS/ASP-2	305.9±1.2	345.4±1.4	407.6±1.0	1.37±0.06
TPS/ASP-3	303.9±0.9	345.4±0.5	406.9±1.0	1.23±0.01
TPS/ASP-4	299.4±0.3	345.0±0.9	406.5±0.5	1.31±0.06

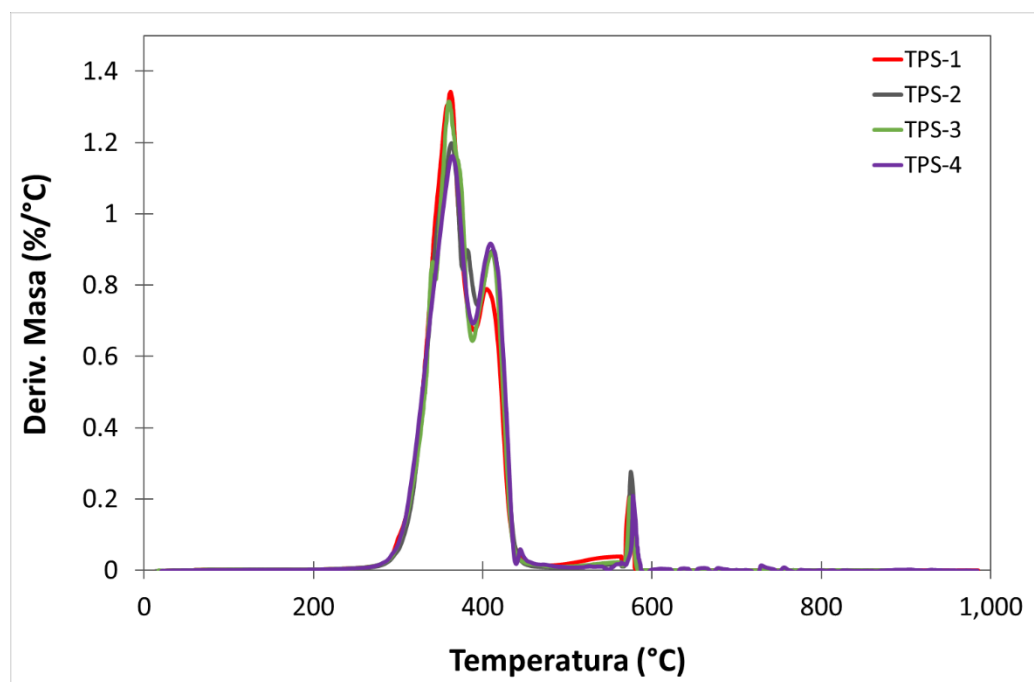
Referencia	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>max1</sub> (°C)	T <sub>max2</sub> (°C)	Residuo (%)
TPS/ASP-5	300.4±1.1	340.6±2.2	407.6±0.6	1.26±0.22
TPS/ASP-6	298.8±0.9	333.9±0.2	405.7±1.6	1.24±0.09

La Figura IV.4.2 y Figura IV.4.3 muestran las curvas de TGA de los biocompuestos TPS y TPS/ASP, respectivamente, obtenidas tras diferentes ciclos de reprocesado. Las curvas obtenidas del TPS, tras los diferentes ciclos de procesado no sugieren cambios significativos en los parámetros de degradación térmica. Tras el primer ciclo de procesado, el TPS (TPS-1) presenta una estabilidad térmica moderada con una T<sub>onset</sub> de 326.1 °C y una T<sub>max1</sub> de 362.1 °C. Estos valores mantienen prácticamente invariables tras el cuarto ciclo de inyección (TPS-4), lo que indica que el reprocesado del material, hasta cuatro veces, no tiene un efecto significativo en la degradación térmica del material.

En cuanto a las curvas TGA del TPS/ASP, tal como se ha observado en capítulos anteriores, la adición de ASP reduce la estabilidad térmica del biocomposite, debido a que la cáscara de almendra se degrada más rápidamente que la matriz polimérica [13,14] lo que provoca un desplazamiento T<sub>onset</sub> y T<sub>max1</sub> hacia temperaturas más bajas. Por el contrario, T<sub>max2</sub> permanece prácticamente sin cambios. En el estudio previo llevado a cabo sobre la adición de aceites naturales, se observa que la adición de 10 phr de ELO tiene un efecto positivo en la estabilidad térmica de este tipo de biocomposite, aumentando la T<sub>onset</sub> y la T<sub>max1</sub> en 6 °C. Tras el segundo ciclo de inyección, la T<sub>onset</sub> disminuye 9 °C con respecto al TPS/ASP-1 y sigue disminuyendo progresivamente después de cada ciclo de reprocesado. Sin embargo, la T<sub>max1</sub> se mantiene casi invariable hasta el quinto ciclo de inyección (340.6 °C).

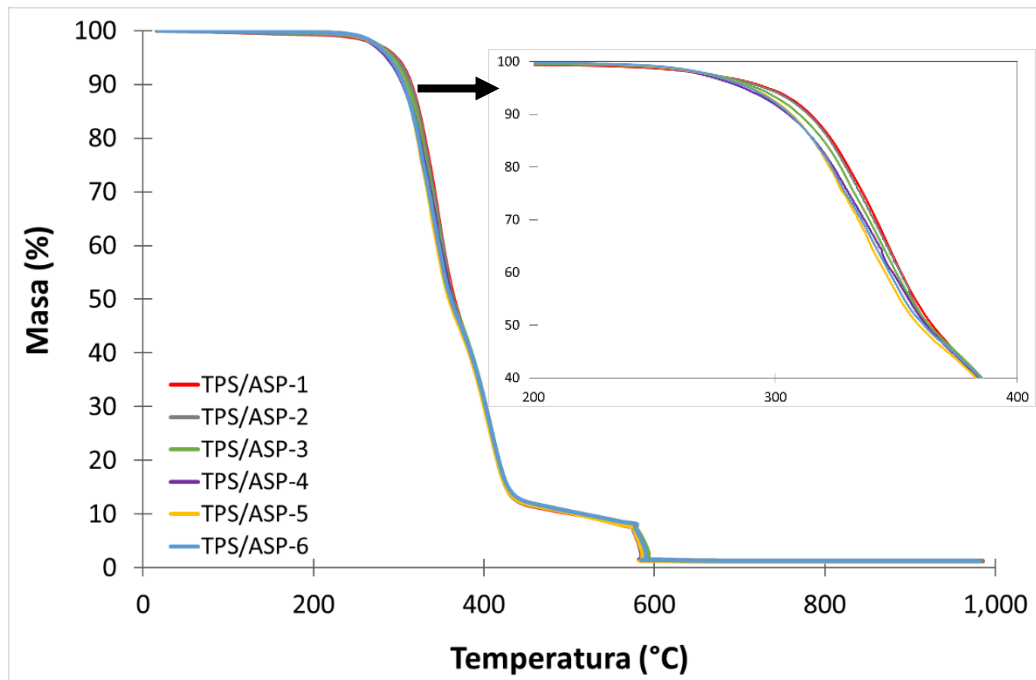


(a)

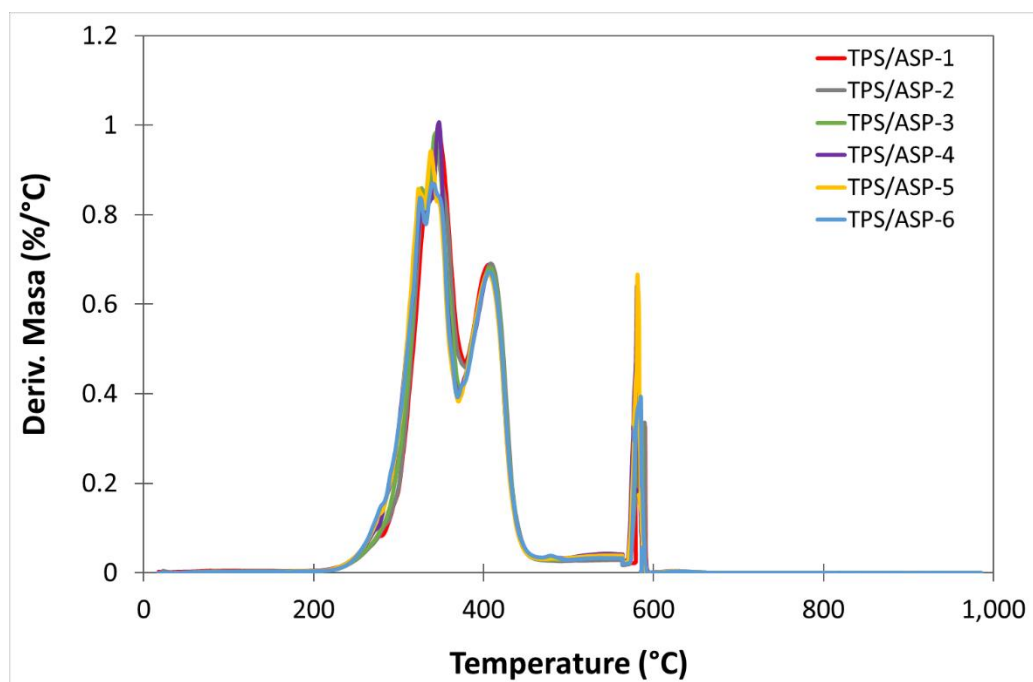


(b)

**Figura IV.4.2.** (a) Curvas TGA; (b) Curvas DTG de las probetas inyectadas de TPS tras cada ciclo de reprocesado.



(a)



(b)

**Figura IV.4.3.** (a) Curvas TGA; (b) Curvas DTG de las probetas inyectadas de TPS/ASP tras cada ciclo de reprocesado.

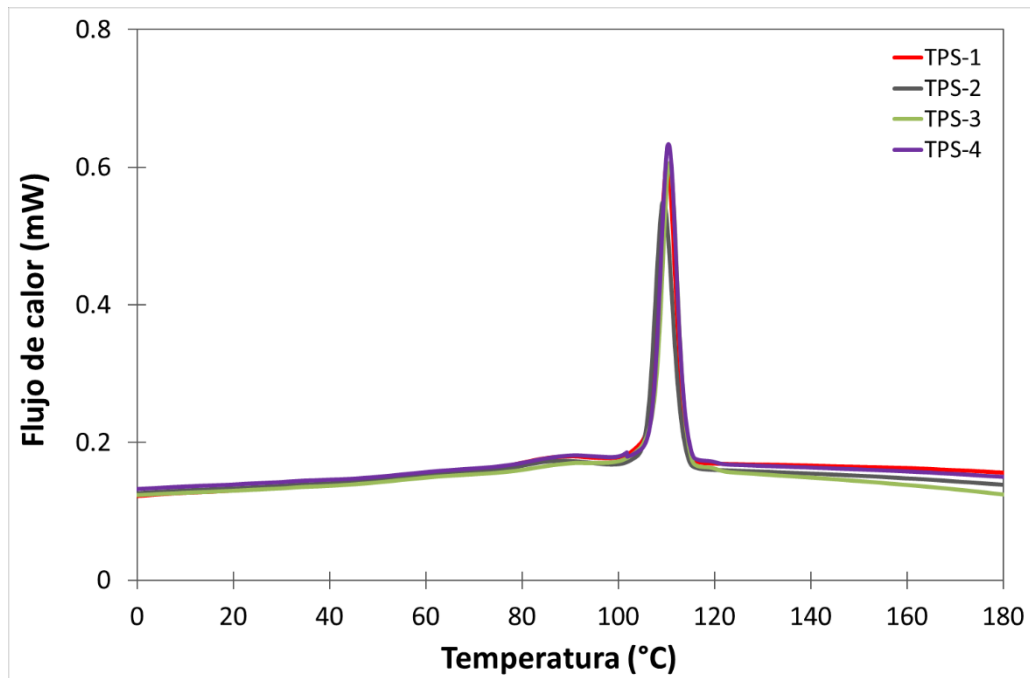
Mediante el análisis calorimétrico se han determinado las principales transiciones térmicas del TPS y del TPS/ASP. En la Tabla IV.4.6 se incluyen los parámetros térmicos más relevantes obtenidos a partir del enfriamiento y del segundo calentamiento de las muestras de TPS y TPS/ASP sometidas a diferentes ciclos de reprocesado. Bastioli et al [15] describe la tecnología basada en el almidón de Novamont como un proceso que podría destruir la amilosa y la amilopectina del almidón. Los principales picos endotérmicos ( $T_{m1}$  y  $T_{m2}$ ) y exotérmicos ( $T_c$ ) están relacionados con la fusión y la cristalización en frío de la estructura cristalina del polímero sintético biodegradable presentado en Mater-Bi, respectivamente. Tras el primer ciclo de inyección del TPS (TPS-1), la curva calorimétrica presenta un pico endotérmico bimodal (Figura IV.4.4b): un primer pico, más pequeño, alrededor de 161.4 °C ( $T_{m1}$ ) y otro mayor a 168.5 °C ( $T_{m2}$ ). Ambos picos se asocian a la fusión de la estructura cristalina como resultado de la escisión de la cadena polimérica causada por la diferente resistencia al calor. La curva calorimétrica correspondiente al barrido de enfriamiento presenta un único pico exotérmico principal alrededor de 109.5 °C (Figura IV.4.4a). Tras diferentes ciclos de reprocesado las transiciones térmicas del TPS, como  $T_c$  y  $T_m$  y sus respectivas entalpías, no presentan cambios significativos.

La adición de 20 wt% produce una ligera reducción de todos los parámetros calorimétricos. Después del primer proceso de inyección, TPS/ASP-1, la curva calorimétrica también presenta un pico endotérmico bimodal. La temperatura del punto de fusión,  $T_{m1}$ , disminuye de 161.4 °C a 157.1 °C y la  $T_{m2}$  de 168.5 °C a 166.4 °C. En cuanto a la entalpía de fusión normalizada ( $\Delta H_m$ ), disminuye de 23.8 a 17.2 J/g. Estos resultados indican que la adición de cáscara de almendra al polímero a base de almidón disminuye la cristalización de las cadenas moleculares. Después del segundo ciclo de inyección (TPS/ASP-2),  $T_{m1}$  y  $T_{m2}$  disminuyeron 2-3 °C en comparación con TPS/ASP-1 y continúa disminuyendo progresivamente después de cada ciclo de reprocesado hasta 144.6 °C y 162.7 °C (Figura IV.4.5b), respectivamente. La disminución de los valores puede atribuirse a la mayor movilidad de las cadenas poliméricas como resultado de la reducción del peso molecular durante el proceso de reciclado. Asimismo, se observa que la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) disminuye ligeramente al añadir ASP, lo que indica que la presencia de ASP hace que la cristalización se inicie más tarde, en comparación con el TPS virgen. Además, se observa que la temperatura de cristalización y la entalpía

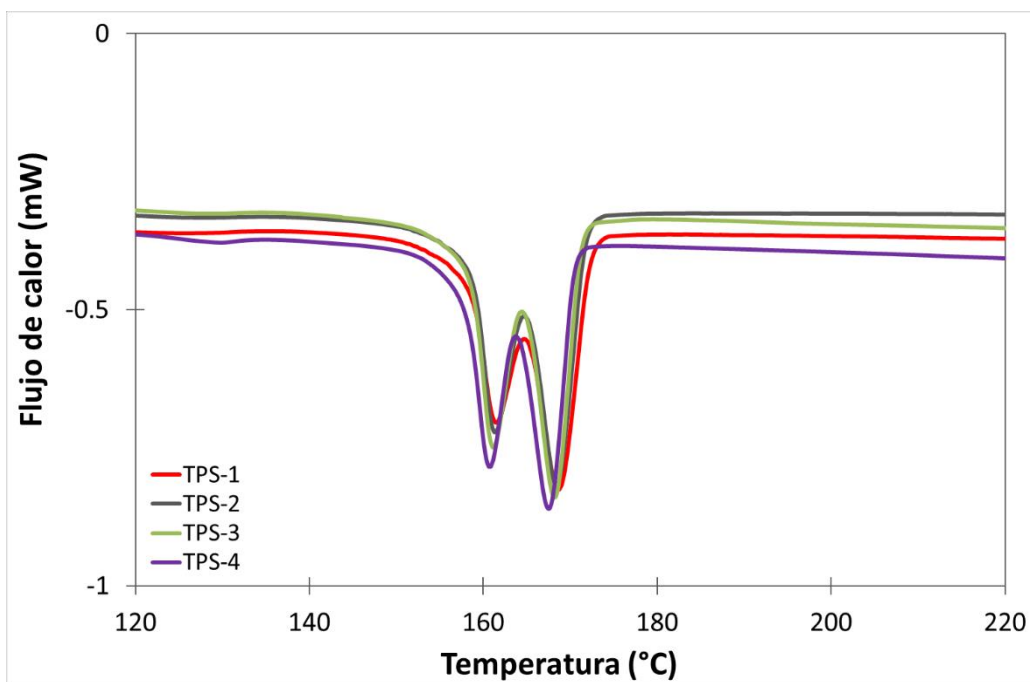
del TPS/ASP disminuye progresivamente después de cada ciclo de reprocesado (Figura IV.4.5a). Esto indica una pérdida de la estructura cristalina y una mayor dificultad en el proceso de cristalización (es decir, se inicia a una temperatura más baja) a medida que se incrementa el número de ciclos de procesado [16].

**Tabla IV.4.6.** Propiedades calorimétricas (DSC) de las probetas inyectadas tras cada ciclo de reprocesado del TPS y del TPS/ASP.

Referencia	Barrido de enfriamiento		Barrido de calentamiento		
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J·g <sup>-1</sup> )	T <sub>fi</sub> (°C)	T <sub>f2</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J·g <sup>-1</sup> )
TPS-1	109.5±0.2	22.6±1.1	161.4±0.4	168.5±0.1	23.8±1.6
TPS-2	110.3±0.3	23.4±0.7	161.3±0.2	168.4±0.1	24.9±0.6
TPS-3	110.4±0.1	23.1±0.7	161.1±0.1	168.2±0.1	25.2±0.6
TPS-4	110.4±0.3	23.3±0.3	160.8±0.2	167.6±0.1	24.0±1.0
TPS/ASP-1	104.6±0.2	16.0±1.2	157.1±0.4	166.4±0.4	17.2±1.4
TPS/ASP-2	102.3±0.8	15.9±0.1	153.9±0.5	164.6±0.4	18.0±0.2
TPS/ASP-3	100.5±0.5	15.1±0.2	152.7±0.5	164.0±0.1	17.6±0.8
TPS/ASP-4	98.6±1.7	14.2±1.7	150.8±0.4	163.1±0.8	18.2±0.4
TPS/ASP-5	98.4±0.2	14.9±0.9	150.8±0.3	162.6±0.1	18.1±0.3
TPS/ASP-6	94.0±0.4	13.5±1.5	144.6±0.3	162.7±0.7	17.1±1.3

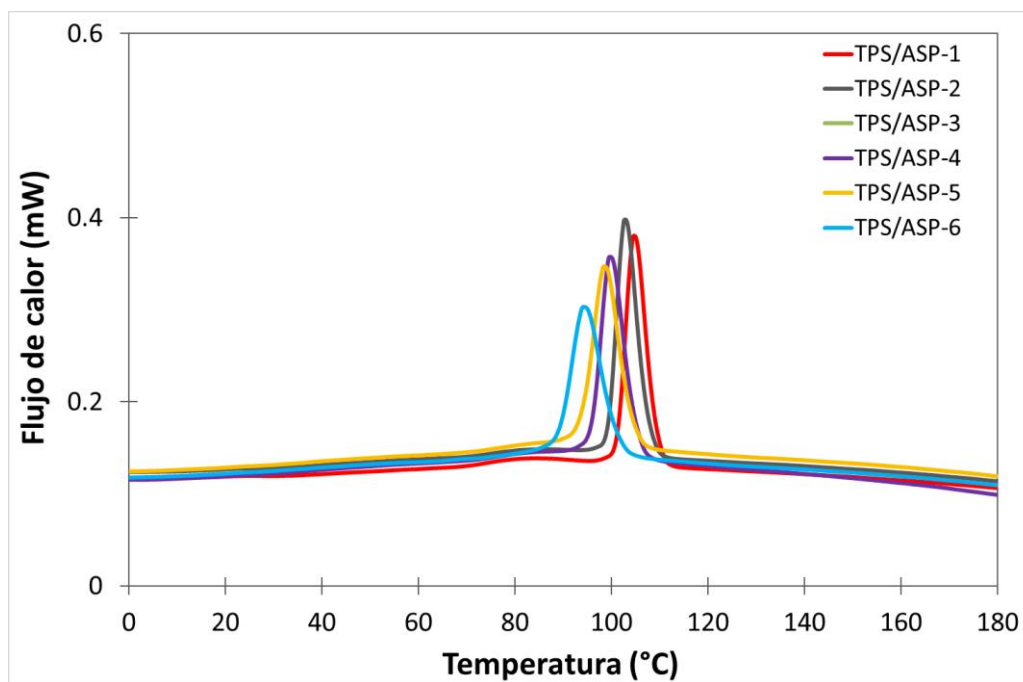


(a)

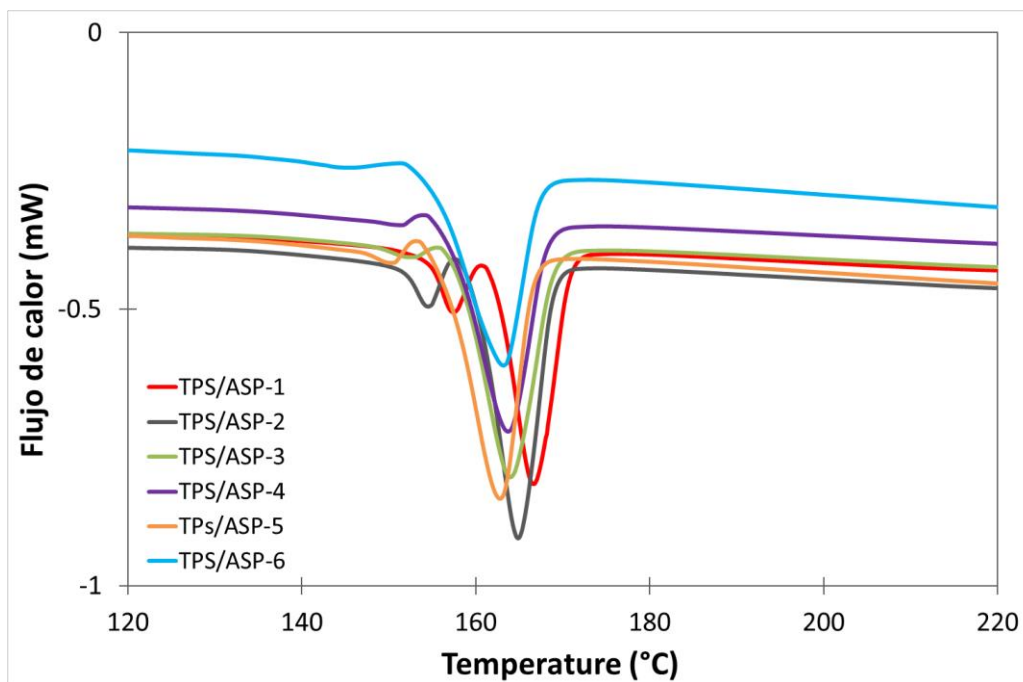


(b)

**Figura IV.4.4.** Curvas DSC del TPS después de diferentes ciclos de reprocesado: (a) ciclo de enfriamiento, (b) segundo ciclo de calentamiento.



(a)



(b)

**Figura IV.4.5.** Curvas DSC del TPS/ASP después de diferentes ciclos de reprocesado: (a) ciclo de enfriamiento, (b) segundo ciclo de enfriamiento.



#### IV.4.3.1.2. Propiedades mecánicas de los biocomposites de TPS/ASP

La Tabla IV.4.7 incluye las propiedades de tracción del TPS y del TPS/ASP después de cada ciclo de reprocesado. El TPS-1 presenta un módulo de Young de 1658 MPa y una resistencia a la tracción de 39.4 MPa. El número de ciclos de reprocesado influye en las propiedades de tracción disminuyendo los valores de ambas propiedades, progresivamente. En particular, después del tercer ciclo de inyección (TPS-3), el módulo de Young disminuye significativamente a 1184 MPa. En cuanto a la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura, los cambios son más notables después del cuarto procesado (TPS-4), lo que indica una pérdida de ductilidad del material.

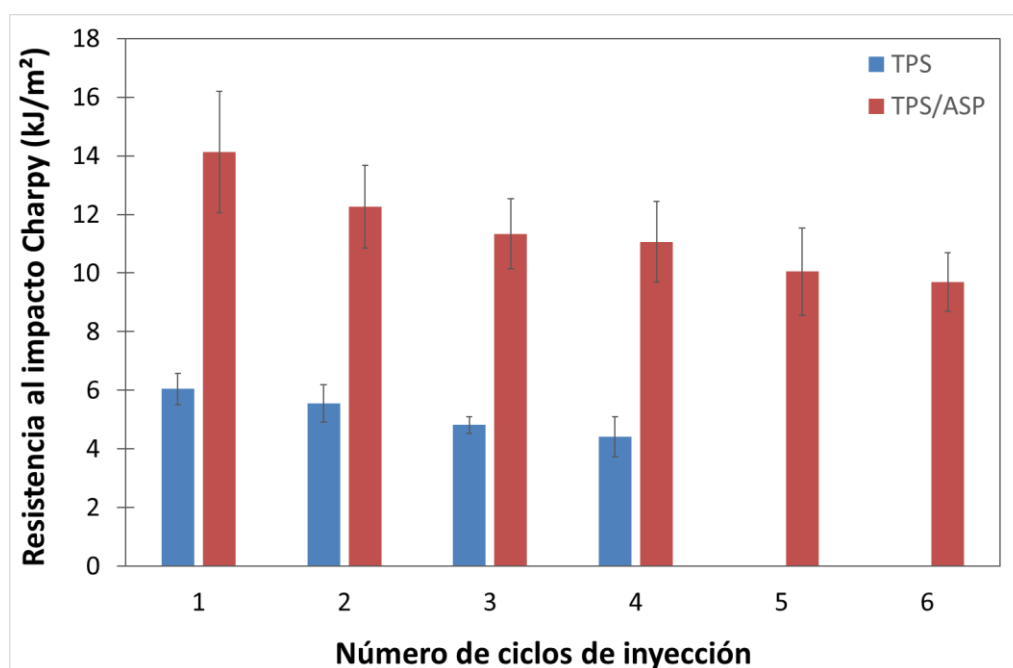
Tal y como se ha estudiado en capítulos previos, la adición de un 20 % en peso de ASP produce un incremento del módulo de Young y una reducción del resto de los parámetros de tracción (resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura). Sin embargo, según los valores mostrados en la Tabla IV.4.7, el módulo de Young del biocomposite TPS/ASP es menor que el TPS sin relleno. La adición de ELO aumenta la flexibilidad del biocomposite, alcanzando valores de módulo de Young incluso inferiores a los del TPS sin carga. La tracción y el alargamiento del biocomposite TPS/ASP disminuyen debido a la baja capacidad de deformación. En cuanto al efecto del reprocesado del biocomposite TPS/ASP en las propiedades de tracción, no se observa un efecto significativo en el módulo de Young, lo que indica que el material presenta una rigidez similar tras el sexto ciclo de reprocesado (TPS/ASP-6). El resto de los parámetros (resistencia a la tracción y alargamiento/rotura) mantienen valores similares a los del TPS/ASP-1 hasta el cuarto ciclo de reprocesado (TPS/ASP-4).

**Tabla IV.4.7.** Propiedades mecánicas del TPS y del TPS/ASP después de diferentes ciclos de reprocesado: Módulo de Young (E), resistencia a la tracción ( $\sigma_M$ ), deformación en tensión máxima ( $\epsilon_M$ ), resistencia a la rotura ( $\sigma_R$ ) deformación en rotura ( $\epsilon_R$ ).

Referencia	Módulo de Young (MPa)	$\sigma_M$ (MPa)	$\epsilon_M$ (%)	$\sigma_R$ (MPa)	$\epsilon_R$ (%)
TPS-1	1658±52	39.4±0.7	2.8±0.1	17.5±0.7	13.0±1.6
TPS-2	1570±78	36.5±0.5	2.7±0.1	16.9±2.7	10.7±1.2
TPS-3	1184±79	36.6±0.7	3.1±0.1	17.2±0.5	10.7±1.2
TPS-4	1108±58	34.2±0.5	3.1±0.1	33.4±1.5	3.3±0.1
TPS/ASP-1	1050±33	16.8±0.2	2.2±0.1	11.7±0.4	7.7±2.3
TPS/ASP-2	1040±40	16.6±0.4	2.1±0.1	11.2±0.5	6.8±0.7
TPS/ASP-3	1057±83	16.8±0.2	2.1±0.1	13.2±0.2	4.3±0.5
TPS/ASP-4	1066±17	16.7±0.1	2.3±0.1	16.7±0.1	2.3±0.1
TPS/ASP-5	1028±41	15.1±0.4	1.8±0.1	15.1±0.4	1.8±0.1
TPS/ASP-6	1052±47	13.4±0.9	1.5±0.1	13.4±0.9	1.5±0.1

La Figura IV.4.6 muestra la resistencia al impacto del TPS del biocomposite TPS/ASP. Los ensayos de impacto del TPS precisan realizarse con probetas entalladas ya que el material presenta una alta resistencia y no rompe, incluso después de los ciclos de reprocesado aplicados. El TPS virgen (TPS-1) presenta una resistencia al impacto de 6.0 kJ/m<sup>2</sup>. Este valor apenas disminuye tras el segundo ciclo de inyección (TPS-2). Tras el tercer (TPS-3) y cuarto (TPS-4) ciclo, se observa una ligera reducción de la capacidad de absorción de energía, alcanzando valores en torno a 4.5 kJ/m<sup>2</sup>. Los ciclos de reprocesado no tienen un efecto altamente significativo en la resistencia al impacto, se produce una disminución gradual. Este comportamiento se observa en otras referencias de polímero basado en almidón, Solanyl, [17]. La adición de un 20 % en peso de ASP sí afecta drásticamente a la resistencia al impacto tal y como se ha visto en los anteriores capítulos. Mientras que las muestras de TPS necesitan entalla para realizar el ensayo, el

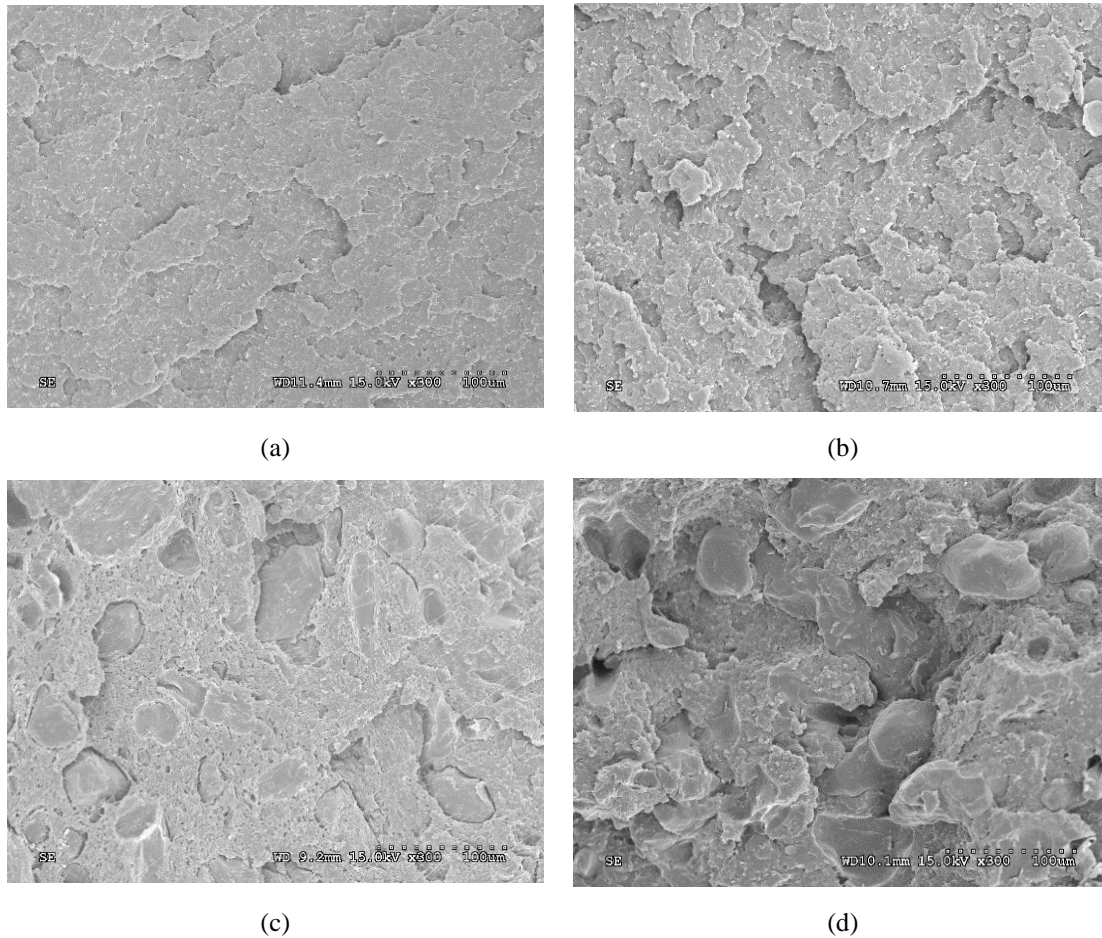
biocomposite de TPS/ASP no, al ser más frágil que el polímero sin carga. El TPS/ASP presenta una resistencia al impacto de 14.13 kJ/m<sup>2</sup>. Después del segundo ciclo de reprocesado, la resistencia al impacto disminuye hasta 12.26 kJ/m<sup>2</sup>. Se observa una evidente reducción de la capacidad de absorción de energía al aumentar los ciclos de reprocesado, alcanzando valores de hasta 9.70 kJ/m<sup>2</sup> (TPS/ASP-6). Este comportamiento también se aprecia en compuestos de PLA con fibras de celulosa [18–20]. Esta pérdida de la resistencia al impacto se atribuye a la degradación del polímero y de la carga que se produce durante cada reciclado termomecánico.



**Figura IV.4.6.** Resistencia al impacto Charpy de las probetas inyectadas de TPS y TPS/ASP tras diferentes ciclos de procesamiento por inyección.

En la Figura IV.4.7 se muestran imágenes SEM de la superficie fracturada después del ensayo de impacto. La superficie del TPS tras el primer ciclo de inyección (TPS-1) (Figura IV.4.7a) muestra una superficie menos rugosa que tras el cuarto ciclo de inyección (TPS/ASP-4) (Figura IV.4.7b). Este aumento de la rugosidad de la superficie puede atribuirse directamente a la degradación de la matriz del TPS. Las superficies de fractura del TPS/ASP después del primer ciclo de inyección (TPS/ASP-1) (Figura IV.4.7c) muestra que la cáscara de almendra está distribuida homogéneamente en la matriz polimérica. Al igual que en la superficie del TPS, se puede observar que la rugosidad y

las imperfecciones de la superficie fractura son mayores después del cuarto ciclo de inyección (TPS/ASP-4) (Figura IV.4.7d).



**Figura IV.4.7.** Fotografías SEM ( $\times 300$  aumentos) de la superficie fracturada tras ensayo de impacto Charpy (a) TPS-1; (b) TPS-2; (c) TPS/ASP-1; (d) TPS/ASP-4.

#### IV.4.3.1.3. Fluidez del material

La rotura de la cadena polimérica debido a la degradación del material da como resultados una reducción del peso molecular y un aumento de la fluidez del material [21]. El índice de fluidez (MFI) es una prueba sencilla que puede ofrecer información detallada sobre la degradación que ha sufrido un material polimérico [4,21]. La Figura IV.4.8 muestra la evolución de los valores de MFI después de diferentes ciclos de reprocesado, indicando que las cadenas poliméricas se están escindiendo. Como se puede observar, el MFI sufre un incremento drástico, a partir del segundo ciclo de inyección, tanto en el TPS (TPS-2) como del biocomposite (TPS/ASP-2). Este efecto también se ha observado en

otros grados de Mater-Bi comercial, concretamente Mater-Bi YI014U/C, cuyo MFI aumenta de 9 a 16 g/10 min después del segundo procesado [6]. El biocomposite TPS/ASP-1 presenta un valor de MFI mayor que el TPS-1, debido, probablemente, a que el TPS/ASP ha sido sometido a un proceso térmico previo (extrusión) para obtener la granza. Sin embargo, a pesar de la evidente degradación del material según los valores de MFI obtenidos, esto no se refleja en una disminución drástica de las propiedades mecánicas y térmicas del material.

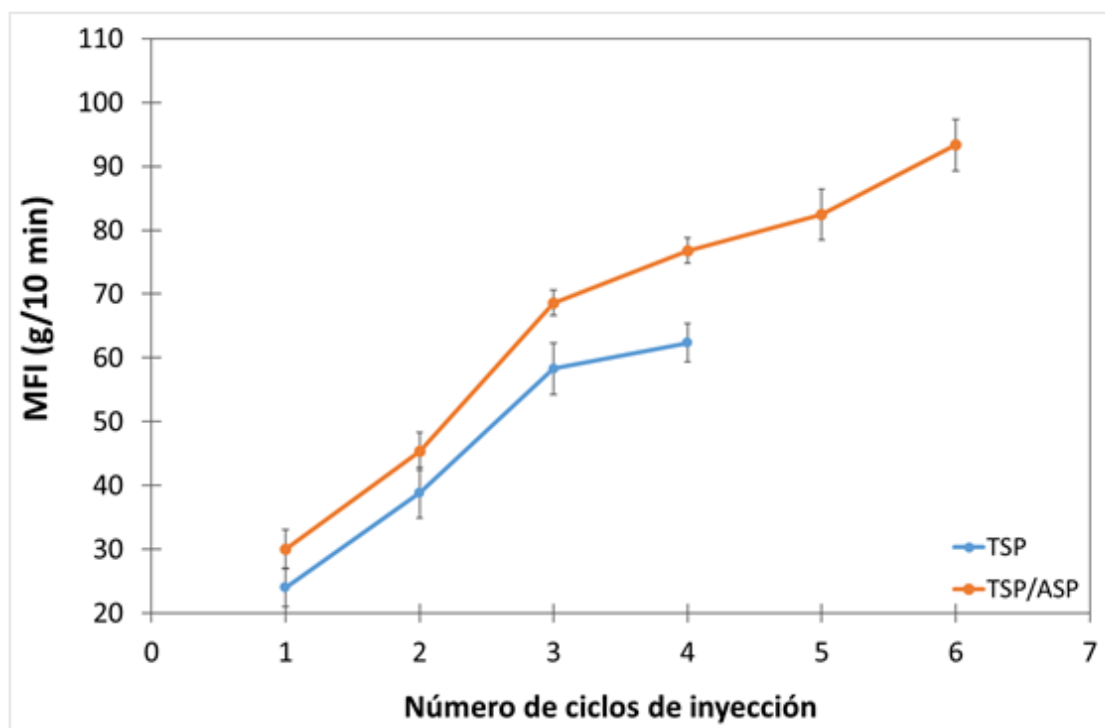


Figura IV.4.8. Variación del MFI después de diferentes ciclos de reprocesado.

#### IV.4.4. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales revelan que los ciclos de reprocesado tienen más efecto en el biocompuesto TPS/ASP que en el biopolímero no cargado. Tras cuatro ciclos de reprocesado del TPS, apenas se aprecia cambio de color en las piezas inyectadas, el valor obtenido de  $\Delta E$  es de 2.9, lo que significa que sólo un observador experimentado podría notar la diferencia de color. Sin embargo, en el caso del biocomposite TPS/ASP, con sólo dos ciclos de inyección, el cambio de color del es de 3.96 observándose claramente un oscurecimiento del material.

En cuanto a las propiedades térmicas, los análisis TGA y DSC muestran que tras cuatro ciclos de inyección de TPS (TPS-4) los valores se mantienen casi invariables en comparación con el TPS-1. Esto indica que los ciclos de reprocesado no tienen un efecto significativo en la degradación térmica y en las principales transiciones térmicas. En cambio, en el caso del biocomposite de TPS/ASP, en el segundo ciclo de inyección se produce una reducción significativa de la  $T_{onset}$  (9 °C) y en menor medida de la temperatura de fusión ( $T_{m1}$  y  $T_{m2}$  disminuyen en 2-3 °C respecto al TPS/ASP-1). Los valores siguieron disminuyendo progresivamente después de cada ciclo de reprocesado.

También se observa que los ciclos de reprocesado influyen en las propiedades mecánicas del TPS después del tercer ciclo de inyección. En particular, el módulo de Young se reduce, lo que indica una pérdida de rigidez. Además, después del cuarto reprocesado (TPS-4) el material pierde ductilidad. En cuanto al biocompuesto TPS/ASP, el reprocesado no tiene efectos significativos en las propiedades de tracción. Los resultados se mantienen similares a los del TPS/ASP-1 hasta el sexto ciclo. En cuanto a la resistencia al impacto, se observa una ligera reducción de la capacidad de absorción de energía después del segundo ciclo de procesado (TPS-2) y no se aprecian variaciones significativas en la resistencia al impacto con más ciclos. Sin embargo, el TPS/ASP presenta una evidente reducción de la capacidad de absorción de energía después del segundo ciclo de procesado y que continúa al aumentar los ciclos de reprocesado. Esto confirma el efecto negativo del reprocesado del biocomposite sobre la tenacidad del material.

La fluidez del material muestra un notable aumento tanto en el TPS como en el biocomposite TPS/ASP, indicando que las cadenas poliméricas sufren roturas con el reprocesado. A pesar de ello, no se refleja en una disminución drástica de las propiedades mecánicas y térmicas del material.

Como conclusión general de este estudio, se confirma que el biocomposite TPS/ASP es más sensible que el TPS sin carga al reciclaje en cuanto a propiedades mecánicas y térmicas y aspecto visual. Desde un punto de vista industrial, el TPS podría ser reprocesado al menos cuatro veces, como se ha demostrado en este trabajo, sin necesidad de añadir un material virgen. El biocomposite TPS/ASP podría reciclarse hasta

dos o tres ciclos, pero hay que tener en cuenta si la resistencia al impacto es una propiedad crítica para el producto considerado, ya que es la propiedad mecánica más afectada. Por ellos se aconsejaría reintroducirlo en el proceso mezclado con material no reprocesado.

#### IV.4.5. REFERENCIAS

- [1] European Bioplastics <https://www.european-bioplastics.org/about-us/members-membership/members-list/> (accessed Sep 3, 2020).
- [2] Soroudi, A.; Jakubowicz, I. Recycling of Bioplastics, Their Blends and Biocomposites: A Review. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (10), 2839–2858. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.07.025>.
- [3] Pillin, I.; Montrelay, N.; Bourmaud, A.; Grohens, Y. Effect of Thermo-Mechanical Cycles on the Physico-Chemical Properties of Poly(Lactic Acid). *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93* (2), 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.12.005>.
- [4] Agüero, A.; Morcillo, M. del C.; Quiles-Carrillo, L.; Balart, R.; Boronat, T.; Lascano, D.; Torres-Giner, S.; Fenollar, O. Study of the Influence of the Reprocessing Cycles on the Final Properties of Polylactide Pieces Obtained by Injection Molding. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11* (12). <https://doi.org/10.3390/polym11121908>.
- [5] Paolo, F.; Mantia, L.; Botta, L.; Mistretta, M. C.; Fiore, A. Di; Titone, V. Recycling of a Biodegradable Polymer Blend. **2020**.
- [6] Lopez, J. P.; Girones, J.; Mendez, J. A.; Puig, J.; Pelach, M. A. Recycling Ability of Biodegradable Matrices and Their Cellulose-Reinforced Composites in a Plastic Recycling Stream. *J. Polym. Environ.* **2012**, *20* (1), 96–103. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0333-1>.
- [7] Nafchi, A. M.; Moradpour, M.; Saeidi, M.; Alias, A. K. Thermoplastic Starches: Properties, Challenges, and Prospects. *Starch/Staerke* **2013**, *65* (1–2), 61–72. <https://doi.org/10.1002/star.201200201>.

- [8] Debiagi, F.; Mello, L. R. P. F.; Mali, S. *Thermoplastic Starch-Based Blends: Processing, Structural, and Final Properties*; Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809439-6.00006-6>.
- [9] Elfehri, K.; Carrot, C.; Jaziri, M. Composites : Part A Biocomposites of Alfa Fibers Dispersed in the Mater-Bi Ò Type Bioplastic : Morphology , Mechanical and Thermal Properties. *Compos. PART A* **2015**, *78*, 371–379. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.023>.
- [10] Dhakal, H. N.; Zhang, Z. Y.; Richardson, M. O. W. Effect of Water Absorption on the Mechanical Properties of Hemp Fibre Reinforced Unsaturated Polyester Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67* (7–8), 1674–1683. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.06.019>.
- [11] Marcovich, N. E.; Reboledo, M. M.; Aranguren, M. I. Dependence of the Mechanical Properties of Woodflour-Polymer Composites on the Moisture Content. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *68* (13), 2069–2076. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980627\)68:13<2069::AID-APP2>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980627)68:13<2069::AID-APP2>3.0.CO;2-A).
- [12] Bledzki, A. K.; Letman-Sakiewicz, M.; Murr, M. Influence of Static and Cyclic Climate Condition on Bending Properties of Wood Plastic Composites (WPC). *Express Polym. Lett.* **2010**, *4* (6), 364–372. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.46>.
- [13] García, A. I.; García, A. M.; Bou, S. F. Study of the Influence of the Almond Shell Variety Onthe Mechanical Properties of Starch-Basedpolymer Biocomposites. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12* (9), 1–20. <https://doi.org/10.3390/POLYM12092049>.
- [14] Ibáñez-García, A.; Martínez-García, A.; Ferrándiz-Bou, S. Influence of Almond Shell Content and Particle Size on Mechanical Properties of Starch-Based Biocomposites. *Waste and Biomass Valorization* **2021**, No. 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01330-9>.
- [15] Bastioli, C. *Handbook of Biodegradable Polymers*, Taylor & F.; Rapra



- Technology: Shrewsbury, 2005.
- [16] Morreale, M.; Liga, A.; Mistretta, M. C.; Ascione, L.; La Mantia, F. P. Mechanical, Thermomechanical and Reprocessing Behavior of Green Composites from Biodegradable Polymer and Wood Flour. *Materials (Basel)*. **2015**, *8* (11), 7536–7548. <https://doi.org/10.3390/ma8115406>.
- [17] Shojaeiarani, J.; Bajwa, D. S.; Rehovsky, C.; Bajwa, S. G.; Vahidi, G. Deterioration in the Physico-Mechanical and Thermal Properties of Biopolymers Due to Reprocessing. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11* (1), 1–17. <https://doi.org/10.3390/polym11010058>.
- [18] Chaitanya, S.; Singh, I.; Song, J. II. Recyclability Analysis of PLA/Sisal Fiber Biocomposites. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *173* (March), 106895. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.106>.
- [19] Graupner, N.; Albrecht, K.; Ziegmann, G.; Enzler, H.; Müssig, J. Influence of Reprocessing on Fibre Length Distribution, Tensile Strength and Impact Strength of Injection Moulded Cellulose Fibre-Reinforced Polylactide (PLA) Composites. *Express Polym. Lett.* **2016**, *10* (8), 647–663. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.59>.
- [20] Bourmaud, A.; Åkesson, D.; Beaugrand, J.; Le Duigou, A.; Skrifvars, M.; Baley, C. Recycling of L-Poly-(Lactide)-Poly-(Butylene-Succinate)-Flax Biocomposite. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *128*, 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.018>.
- [21] Běhálek, L.; Dobránský, J.; Pollák, M.; Borůvka, M.; Brdlík, P. Application of Physical Methods for the Detection of a Thermally Degraded Recycled Material in Plastic Parts Made of Polypropylene Copolymer. *Materials (Basel)*. **2021**, *14* (3), 1–21. <https://doi.org/10.3390/ma14030552>.

## **V. CONCLUSIONES**

## **V.1. CONCLUSIONES**

A continuación, se detallan las conclusiones que se han obtenido tras el desarrollo de la presente tesis doctoral. Dichas conclusiones se han dividido en diferentes subapartados correspondiente a cada uno de los capítulos de resultados.

### **V.1.1. RESPECTO A LA INFLUENCIA DE LA VARIEDAD DE CÁSCARA DE ALMENDRA EN LAS PROPIEDADES FINALES DEL BIOCOMPOSITE.**

Con el fin de determinar si la variedad de la almendra influye en las propiedades finales del biocomposite, se han desarrollado biocomposites de TPS/ASP con un 30 % en peso de cáscara de almendra de diferentes variedades: Desmayo Rojo, Largueta, Marcona y Mollar y la una mezcla de variedades comercial. Del estudio se puede afirmar:

- Las cáscaras de las variedades analizadas presentan diferencias en su composición química, especialmente, la mezcla comercial. Esto se debe a que, en el proceso de triturado, junto con cáscaras procedentes de diferentes variedades también puede haber restos leñosos procedentes del propio árbol (ramas, hojas).
- Los compuestos de TPS/ASP de diferentes variedades no presentan diferencias significativas en cuanto a las propiedades mecánicas y térmicas de los compuestos.
- Los biocomposites obtenidos han revelado que la incorporación del relleno aumenta ligeramente la rigidez del material, como lo demuestra el ligero aumento del módulo de flexión; sin embargo, son significativamente menos dúctiles y más frágiles.
- Se considera que la opción más recomendable es trabajar con mezclas comerciales de variedades de cáscara de almendra ya que los biocompuestos resultantes presentan propiedades mecánicas similares a las de otras variedades de cáscara de

almendra por separado. Hoy en día es posible encontrar proveedores de cáscara de almendra pulverizada en unos rangos de partícula aptos para incorporarlos en la matriz polimérica. Este polvo de cáscara de almendra está compuesto de una mezcla de diferentes variedades. Por lo tanto, desde el punto de vista industrial, el empleo de estas mezclas facilita en gran medida su utilización ya que no se precisan tareas de triturado o tamizado una vez adquirida.

### **V.1.2. RESPECTO AL TAMAÑO Y CONTENIDO DE PARTÍCULA DE CÁSCARA DE ALMENDRA EN LAS PROPIEDADES FINALES DEL BIOCOMPOSITE**

El procesado de los biocomposites (hasta un 30 % en peso de ASP) se ha realizado sin problemas mediante el uso de equipos convencionales de extrusión-compounding y moldeo por inyección a temperaturas por debajo del punto de degradación de la cáscara de almendra. Del estudio se concluye:

- La incorporación de diferentes tamaños de partícula de cáscara de almendra, así como diferente contenido en la matriz termoplástica de almidón produce cambios estéticos, mecánicos y térmicos.
- Los biocomposites desarrollados presentan una coloración marrón debido a la presencia de partículas de cáscara de almendra. El rango de partículas estudiado, entre 0.05-0.250 mm, no tiene un efecto significativo en el cambio de color del biocomposite como la variación de contenido, entre 5-30 %. En biocomposites con un 30 % en peso de ASP, se observa un sutil oscurecimiento cuanto más pequeño es el tamaño de partícula empleado. Por el contrario, considerando un tamaño fijo de partícula ( $0.08 < p < 0.125$  mm), a medida que se incrementa el contenido en la formulación, la coloración es más intensa. El acabado superficial de estos biocomposites con diferente intensidad, no es sólo de gran interés para la obtención de productos con un aspecto similar a madera, sino que también permite la posibilidad de poder colorearlos.

- Los resultados experimentales de la caracterización mecánica han revelado que la incorporación de cáscara de almendra aumenta ligeramente la rigidez del material, como muestra el ligero aumento del módulo de Young. Sin embargo, la resistencia al impacto y la resistencia a la tracción y a la flexión, así como el alargamiento en rotura disminuyen drásticamente. Los rangos de tamaño de las partículas estudiados en este trabajo: <0,05 mm, 0,05-0,08 mm, 0,08-0,125 mm y 0,125-0,250 mm, no tienen un efecto significativo en las propiedades mecánicas. Sin embargo, para un mismo tamaño de partícula, cuanto mayor es el contenido de cáscara de almendra, mayor es la rigidez y menor la resistencia al impacto del material.
- La dispersión de las partículas de cáscara de almendra se ha estudiado mediante SEM a partir de la fractura de la superficie después del impacto. El análisis ha revelado que están distribuidas homogéneamente en la matriz polimérica, sin embargo, se evidencia una pobre adhesión interfacial entre la cáscara de almendra y el polímero termoplástico de almidón. Por ello, se precisa aplicar estrategias de compatibilización para mejorar la adhesión entre el relleno natural y la matriz polimérica.
- En cuanto a la estabilidad térmica de los biocomposites TPS/ASP los resultados muestran una importante disminución de la temperatura inicial de degradación ( $T_{\text{onset}}$ ) y de la temperatura de pérdida máxima de masa ( $T_{\text{max}}$ ). Este comportamiento se debe a la baja estabilidad térmica de la cáscara de almendra que presenta una  $T_{\text{onset}}$  inferior a la de la matriz polimérica, lo que contribuye negativamente a la reducción de la estabilidad térmica global de los biocomposites. Los resultados obtenidos indican que un incremento del tamaño de partícula o del contenido de cáscara de almendra disminuye la estabilidad térmica.
- Desde un punto de vista industrial, trabajar con un biocomposite TPS/ASP con un contenido de cáscara de almendra del 20% puede proporcionar propiedades

mecánicas y estéticas atractivas para el sector al que va destinado, el juguetero, así como para otros productos de consumo.

### **V.1.3. RESPECTO A LA ADICIÓN DE DIFERENTES ACEITES VEGETALES EPOXIDADOS**

En relación al efecto de la adición de diferentes aceites vegetales epoxidados como estrategia para mejorar la compatibilización entre relleno natural y la matriz polimérica en biocompuestos de TPS/ASP con una cantidad fija de ASP (20 % en peso) es posible realizar las siguientes consideraciones finales:

- El TPS sin relleno presenta un módulo de elasticidad de 2090 MPa y un alargamiento a la rotura de 2.7 %. La incorporación de un 20% en peso de ASP incrementa la rigidez del material y reduce el comportamiento dúctil del material. En concreto, la rigidez del material se incrementa hasta 2210 MPa y el alargamiento se reduce hasta valores de 1.6, en los compuestos de TPS/ASP.
- En relación a la resistencia al impacto, disminuye de forma importante de 29.9 kJ/m<sup>2</sup> (TPS) a 4.4 kJ/m<sup>2</sup> para el biocompuesto de TPS/ASP, lo que demuestra un incremento de fragilidad del material por efecto de la incorporación de la cáscara de almendra.
- La adición de aceites vegetales epoxidados, aceite de linaza epoxidado (ELO), aceite de soja epoxidado (ESBO) y el aceite de maíz epoxidado (ECO), representan una alternativa interesante en la mejora de las propiedades mecánicas de los compuestos de TPS/ASP. La incorporación de estos aceites vegetales reduce la rigidez del compuesto, obteniendo valores de módulo de elasticidad entre 845-1394 MPa, incluso por debajo del que presenta el material virgen. La resistencia al impacto se incrementa hasta valores de 10-13 kJ/m<sup>2</sup>, en particular con el empleo de ELO y ESBO.

- La variación de la concentración de aceites vegetales epoxidados tiene efecto en las propiedades mecánicas, térmicas y estética del compuesto. En particular, los biocompuestos TPS/ASP con 20 phr ELO o 20 phr ESBO, presentan los mayores valores de resistencia al impacto y un módulo de Young y resistencia a la tracción aceptable. Con concentraciones bajas de estos aceites (5 phr) no se logra alcanzar la interacción óptima entre polímero/cáscara de almendra, tal y como se ha confirmado mediante el análisis SEM.
- La adición de aceites vegetales epoxidados ejerce un efecto positivo en la estabilidad térmica del biocomposite TPS/Cáscara de almendra. En concreto la adición de ELO o ESBO incrementa  $T_{onset}$  de 303°C a 309 °C y 311 °C, respectivamente. Este efecto se observa cuando el contenido de los aceites es de 10-20 phr.
- La incorporación de cáscara de almendra acelera la tasa desintegración con respecto al TPS sin aditivar. Esto se atribuye al carácter hidrófilo de la cáscara de almendra, que permite una mayor permeabilidad del agua a la matriz polimérica, activando el proceso de degradación hidrolítica. Sin embargo, la adición de EVOs tiene un efecto estabilizante en la desintegración del material.
- Desde un punto de vista industrial, trabajar con biocomposites con un contenido de cáscara de almendra del 20% y una concentración de ELO o ESBO entre 10-20 phr, proporciona propiedades mecánicas y estéticas atractivas para su uso en el sector del juguete.

### **V.1.4. RESPECTO AL REPROCESADO DE BIOCOSCOMPOSITES DE TPS/CÁSCARA DE ALMENDRA.**

El reprocesado de polímeros termoplásticos es una práctica muy habitual en la industria del plástico. Durante el proceso de transformación se generan residuos plásticos

procedentes de piezas defectuosas y de recortes de piezas (bebederos, canales de alimentación). Su reprocesado permite limitar los residuos industriales y reducir los costes de fabricación. El reprocesado de los materiales conlleva una disminución de las propiedades del material debido a la disminución del peso molecular causado por la rotura de las cadenas del polímero que se produce cuando al material se le somete a un proceso de cizalla alto. En general, se espera que los polímeros biodegradables, así como los biocomposites tengan menos posibilidades de reciclado mecánico que el propio material, porque estos materiales son más sensibles a la degradación termomecánica. El uso de plástico reprocesado debe garantizar unas propiedades mínimas que permita cumplir los requisitos establecidos. Por ello, conocer el efecto de los sucesivos reprocesados en las propiedades mecánicas térmicas y estéticas de los biocomposites es importante.

Partiendo del TPS virgen en granza y del biocomposite (TPS/ASP) + 10 phr ELO (obtenido mediante extrusión) se han procesado estos materiales mediante inyección para la obtención de probetas normalizadas. Tras cada ciclo de inyección, se han retirado 40 probetas para realizar la caracterización del material y el resto de probetas se han triturado para volver a inyectar y obtener de nuevo otro lote. El proceso se ha repetido 4 veces para el TPS y seis veces para el TPS/ASP. Del estudio, en líneas generales, se puede concluir que, el reprocesado, tiene un mayor efecto las propiedades del biocomposite TPS/ASP que en ellas del TPS. En concreto:

- Desde el punto de vista del aspecto visual, el estudio calorimétrico, revela que, con tan solo dos ciclos de inyección, el biocomposite TPS/ASP presenta una diferencia de color perceptible por cualquier observador ( $\Delta E > 5$ ), mientras que el TPS, después de cuatro ciclos de inyección, presenta una variación de color de  $\Delta E = 2.9$ , sólo observable por un observador experimentado.
- La estabilidad térmica del TPS ( $T_{\text{onset}}$  y  $T_{\text{max}}$ ) se mantiene prácticamente invariable a lo largo de los cuatro ciclos de reprocesado. Sin embargo, en el caso del TPS/ASP, tras el segundo ciclo de procesado (TPS/ASP-2),  $T_{\text{onset}}$  disminuye  $9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con respecto al TPS/ASP-1. Estos valores siguen disminuyendo progresivamente tras cada ciclo de inyección.



- Del mismo modo, los resultados obtenidos del análisis calorimétrico DSC revelan que las transiciones térmicas que presenta el TPS (punto de fusión) permanecen prácticamente invariables tras los sucesivos ciclos de inyección, mientras que en el caso del TPS/ASP, la temperatura de fusión disminuye entre 2-3 °C tras el segundo reprocesado (TPS/ASP-2) con respecto al TPS/ASP-1. Estos valores siguen disminuyendo progresivamente tras cada ciclo de inyección.
- Las propiedades mecánicas a tracción del TPS no se ven afectadas significativamente hasta el tercer ciclo de procesado (TPS-3). En particular, el módulo de Young disminuye, lo que indica una pérdida de rigidez. Además, después del cuarto procesado (TPS-4) el material muestra una clara pérdida de ductilidad. En cuanto al biocompuesto TPS/ASP, los resultados obtenidos mediante el ensayo de tracción, evidencian que el reprocesado no afecta significativamente a las propiedades de tracción, ya que los valores se mantuvieron similares a los del TPS/ASP-1 hasta el sexto ciclo.
- En cuanto a la resistencia al impacto, se obtiene una ligera reducción de la capacidad de absorción de energía después del TPS tras el segundo ciclo de procesado (TPS-2) y la disminución en la resistencia al impacto es muy ligera al incrementar el número de ciclos. Sin embargo, el biocompuesto TPS/ASP muestra una evidente reducción de la capacidad de absorción de energía después del segundo ciclo de procesado, la cual se intensifica al aumentar los ciclos de procesado. Esto evidencia el efecto negativo del reprocesado de biocomposite sobre la tenacidad del material.
- Los resultados obtenidos del estudio del índice de fluidez, muestran un notable incremento a medida que el material es reprocesado. Esto indica una pérdida de peso molecular en la estructura polimérica debido a una disminución de la longitud de las cadenas, debido al cizallamiento al que se somete el material durante cada proceso de inyección y triturado. A pesar de ello, no se refleja en una disminución tan drástica de las propiedades mecánicas y térmicas del material.

Como conclusión general, este estudio revela que el biocompuesto TPS/ASP es más sensible que el TPS al reprocesado en cuanto a propiedades mecánicas y térmicas y aspecto visual. Desde un punto de vista industrial, el TPS podría ser reprocesado al menos cuatro veces sin necesidad de añadir material virgen. El biocompuesto TPS/ASP podría reciclarse hasta dos o tres ciclos, pero hay que tener en cuenta si la resistencia al impacto es una propiedad crítica para el producto considerado, ya que es la propiedad más afectada.

### **V.2. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN**

Partiendo de la base de la investigación de este trabajo, así como del interés que ha ido despertando en la industria, se plantean nuevas líneas de investigación las cuales son:

- Incorporación de aditivos naturales, extraídos de otros residuos agrícolas, aportando propiedades funcionales a la formulación (como capacidad antimicrobiana o retardancia a la llama).
- Análisis del ciclo de vida (LCA) de un producto (juguete u otro producto de consumo) con los nuevos materiales medioambientalmente sostenibles.
- Aplicación de los materiales desarrollados en otros procesos de transformación como rotomoldeo o extrusión-soplado para la obtención de piezas huecas.

