



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Desarrollo de nanomateriales biodegradables de base ácido poli láctico incorporando nano partículas de restos vegetales

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y Caracterización de Materiales

AUTOR/A: Sempere Torregrosa, Jaume

Tutor/a: Samper Madrigal, María Dolores

Cotutor/a: López Martínez, Juan

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022

RESUMEN

“Desarrollo de materiales biodegradables de base ácido poli láctico incorporando de nano partículas de restos vegetales”

Hoy en día los problemas medio ambientales y energéticos causados por los recursos limitados y no renovables como los de origen petroquímico. Sumados a la acumulación de residuos plásticos que dichos materiales poliméricos generan una gran cantidad de problemas medio ambientales. Por ello se buscan alternativas de origen de fuentes renovables y que sean biodegradables.

En el presente trabajo de fin de Master se ha empleado un proceso de extracción de nano partículas a partir de los residuos de diferentes tipos de infusiones, yerba mate, té negro y tomillo. La utilización de estos residuos vegetales se empleara como refuerzo plástico, esperando modificar las propiedades de los polímeros debido a una variación entre la relación de área, mejorando la interacción con la matriz polimérica.

Las nanopartículas obtenidas se añaden a una mezcla de biopolímeros, con una matriz de ácido poliláctico (PLA) (75%), con poli hidroxibutirato (PHB) (25%) como copolímero y empleando un porcentaje en peso de 2,5 phr de aceite de maíz maleinizado (MCO) como plastificante. Los porcentajes en peso empleados para cada tipo de nanopartículas son, 1 y 3% de para yerba mate, 1 y 3% para té negro y para 1 y 3% para tomillo.

Se analizaran las nanopartículas obtenidas y los films desarrollados mediante la caracterización de sus propiedades mecánicas, térmicas, apariencia visual, y un análisis químico mediante FTIR y de microscopia electrónica de transición (TEM), para conocer la composición de las nanocargas.

Palabras Clave: Polímeros biodegradables, nanopartículas, plastificantes, bionanocompuestos

RESUM

“Desenvolupament de materials biodegradables de base àcid poli làctic incorporant de nano partícules de restes vegetals”

Avui dia els problemes mig ambientals i energètics causats pels recursos limitats i no renovables com els d'origen petroquímic. Sumats a l'acumulació de residus plàstics que aquests materials polimèrics generen una gran quantitat de problemes mig ambientals. Per això es busquen alternatives d'origen de fonts renovables i que siguin biodegradables.

En el present treball de fi de Màster s'ha emprat un procés d'extracció de nano partícules a partir dels residus de diferents tipus d'infusions, herba mat, te negre i timó. La utilització d'aquests residus vegetals s'emprés com a reforç plàstic, esperant modificar les propietats dels polímers a causa d'una variació entre la relació d'àrea, millorant la interacció amb la matriu polimèrica.

Les nanopartícules obtingudes s'afegeixen a una mescla de biopolímers, amb una matriu d'àcid polilàctic (PLA) (75%), amb poli hidroxibutirat (PHB) (25%) com a copolímer i emprant un percentatge en pes de 2,5 phr d'oli de blat maleinizat (MCO) com a plastificant. Els percentatges en pes emprats per a cada tipus de nanopartícules són, 1 i 3% per a herba mat, 1 i 3% per a te negre i per a 1 i 3% per a timó.

S'analitzaran les nanopartícules obtingudes i els films desenvolupats mitjançant la caracterització de les seves propietats mecàniques, tèrmiques, aparença visual, i una anàlisi química mitjançant FTIR i de microscòpia electrònica de transició (TEM), per conèixer la composició de les nanocàrregues.

Paraules Clau: Polímers biodegradables, nanopartícules, plastificants, bionanocompostos

SUMMARY

“Development of biodegradable poly lactic acid based materials incorporating nanoparticles of plant debris”

Nowadays, environmental and energy problems caused by limited and non-renewable resources such as those of petrochemical origin. In addition to the accumulation of plastic waste, these polymeric materials generate a large number of environmental problems. For this reason alternatives from renewable and biodegradable sources are being sought.

In this Master's thesis a process of extraction of nanoparticles from the residues of different types of infusions, yerba mate, black tea and thyme has been used. The use of these plant residues will be used as plastic reinforcement, hoping to modify the properties of the polymers due to a variation between the area ratios, improving the interaction with the polymeric matrix.

The nanoparticles obtained are added to a biopolymer mixture with a polylactic acid (PLA) matrix (75%), with polyhydroxybutyrate (PHB) (25%) as copolymer and using a weight percentage of 2.5 phr of maleinised corn oil (MCO) as plasticiser. The percentages by weight used for each type of nanoparticles are 1 and 3% for yerba mate, 1 and 3% for black tea and 1 and 3% for thyme.

The nanoparticles obtained and the film developed will be analysed by characterising their mechanical and thermal properties, visual appearance, and a chemical analysis by FTIR and transition electron microscopy (TEM), in order to know the composition of the nanocharges.

Keywords: Biodegradable polymers, nanoparticles, plasticisers, bionanocomposites.

INDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	2
RESUM	4
SUMMARY	6
ABREVIATURAS	12
LISTADO DE FIGURAS	15
LISTADO DE TABLAS	19
I. INTRODUCCIÓN	22
I.1. ANTECEDENTES.	24
I.2. PLA	33
I.2.1. Estructura PLA	34
I.2.2. Síntesis PLA	34
I.2.3. Procesado del PLA	35
I.2.4. Propiedades del PLA	35
I.3. PHB	37
I.3.1. Estructura del PHB	37
I.3.2. Propiedades del PHB	38
I.4. Mezclas de polímeros	39
I.4.1. Mezclas químicas	39
I.4.2. Mezclas físicas o “blends”	39
I.5. Plastificantes	40
I.6. Cargas	42
I.7. Nano Compuestos	42
I.7.1. Bionanocompuestos	43
I.7.2. Extracción nanoparticulas a partir recursos vegetales	43
II. OBJETIVOS	48
II.1. Objetivos	50
II.2. Planificación de investigación	50
III. Desarrollo de <i>blend</i> PLA-PHB con aceite de maíz modificado	53
III.1. Experimental	55
III.1.1. Materiales	55
III.1.2. Modificación del aceite de maíz	55
III.1.3. Preparación de las muestras	56
III.2. Técnicas experimentales	57
III.2.1. Pruebas de propiedades mecánicas	57

III. 2.2. Técnicas termo-mecánicas	57
III.2.3. Técnicas térmicas	58
III. 2.4. FESEM	58
III.2.5. Estudio de degradación	58
III.3. Caracterización de los materiales	59
III.3.1. Propiedades mecánicas	59
III.3.2. Propiedades termo-mecánicas	64
III.3.3. Propiedades térmicas	65
III. 3.4. Estudio de degradación	71
III.3.5. FESEM	73
III.4. Optimización de la matriz	77
IV. Desarrollo de nanocomposites con blend biopolimérico	79
IV.1. Experimental	81
IV.1.1. Materiales	81
IV.1.2. Preparación y procesado de los materiales	85
IV.2. Caracterización de las nanopartículas	94
IV.2.1. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	94
IV.2.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier por reflectancia total atenuada (FTIR)	96
IV.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA) de las nanopartículas	99
IV.3. Técnicas y ensayos de caracterización de los films	100
IV.3.1. Técnicas de caracterización mecánicas	100
IV.3.2. Técnicas de caracterización térmica.	101
IV.3.3. Velocidad de transmisión de oxígeno (OTR)	105
IV.3.4. Técnicas de caracterización de apariencia visual	105
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	108
V.1. Caracterización de las nanopartículas	110
V.1.1. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	110
V.1.2. Análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR)	110
V.1.3. Análisis de termogravimétrico (TGA)	111
V.2. Caracterización de los films	113
V.2.1. Ensayo a tracción	113
V.2.2. Ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC)	117
V.2.3. Ensayo de análisis termogravimétrico (TGA)	121
V.2.4. Colorimetría	124
V.2.5. Apariencia visual	127

V.2.6. Velocidad de transmisión de oxígeno (OTR)	128
VI. CONCLUSIONES	131
VI.1. Conclusión	133
VII. APÉNDICES	136
VII.1. Referencias	138
VII.1. Normativa	143

ABREVIATURAS

a	Coordenadas a entre color rojo y verde
b	Coordenadas b entre color azul y amarillo
B	Formulación inicial de PLA (75%) - PHB (25%)
Bio-PA	Bio-poliámidas
BioPE	Bio-polietileno
Bio-PET	Bio-polietilén tereftalato
Bio-PVC	Bio-policloruro de vinilo
BTNs	Nanopartículas de té negro
D	grado de desintegración
DSC	Análisis de calorimetría diferencial de barrido
DTG	Primera derivada del TGA
ECO	Aceite de maíz epoxidado
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier por reflectancia total atenuada
HDT	Temperatura de flexión térmica
KBr	Potasio de bromuro
L	Parámetro de luminosidad
MA	Anhídrido maleico
MCO	Aceite de maíz maleinizado
mi	masa seca inicial del material de ensayo
mr	masa seca del material de ensayo residual recuperado del tamizado
OH	Grupo hidroxil
OTR	Velocidad electrónica de transmisión
PBA	Poli (butilén adipato)
PBAT	Poli (Butilén adipato-co-tereftalato)
PBST	Poli (butilén succinato-co-tereftalato)
PC	Policarbonato
PCL	Poli (E- caprolactona)
PHB	Poli-b-hidroxibutirato

PHBV	Poli (3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato)
Phr	Porcentaje en peso
PLA	Ácido poliláctico
PLLA	Poli (L-ácido láctico)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
T _{5%}	Temperatura para la pérdida de un 5% en peso de la masa
T _{90%}	Temperatura para la pérdida de un 90% en peso de la masa
T _{CC}	Temperatura de cristalización en frío
TEM	Microscopía electrónica de transición
T _g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
T _m	Temperatura de fusión
T _{MAX}	Temperatura a la cual se degrada más rápidamente la masa
TNs	Nanopartículas de tomillo
VST	Temperatura de reblandecimiento
W _{600°C}	Porcentaje de muestra a los 600 °C
X _c	Grado de cristalización
YMNs	Nanopartículas de yerba mate
ΔE	Diferencia total de color
ΔH _{cc}	Entalpía de cristalización
ΔH _m	Entalpía de fusión

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Demanda de plásticos en Europa, entre los años 2018 y 2019 [14].	25
Figura 2. Localización de las islas de plástico más grandes, y las corrientes que les afectan [15].	25
Figura 3. Esquema de colonización de especies en contaminación plástica [16].	26
Figura 4. Clasificación de materiales poliméricos según su origen y capacidad de biodegradación.	28
Figura 5. Clasificación de los biopolímeros de origen renovable y biodegradable, según su proceso obtención.	31
Figura 6. Producción de biopolímeros, para los años 2021-2026 [19].	32
Figura 7. Tipo de biopolímero producido para una predicción a 5 años [19].	32
Figura 8. Principales sectores de aplicación de biopolímeros [19].	33
Figura 9. Representación esquemática del monómero de poli (ácido láctico) [20].	34
Figura 10. Representación esquemática de la estructura química de los isómeros de ácido láctico [20].	34
Figura 11. Representación esquemática de la unidad monomérica del poli (3-hidroxi-butirato) [21].	37
Figura 12. Representación esquemática de la unidad monomérica repetitiva general de los polihidroxi-alcanoatos y los principales polímeros obtenidos en función de la unidad de repetición "m" y del radical "R" [21].	38
Figura 13. Esquema de proceso de mezclas químicas [22].	39
Figura 14. Esquema de proceso de mezclas físicas [22].	40
Figura 15. Principales componentes de la biomasa [31].	44
Figura 16. Estructura química de la celulosa y unidad repetitiva de celobiosa [32].	44
Figura 17. Yerba mate (<i>Ilex paraguariensis</i>) [42].	45
Figura 18. Té negro, <i>Camellia sinensis</i> [44].	46
Figura 19. Tomillo, <i>Thymus</i> [49].	46
Figura 20. Resultados de tracción máxima (Izquierda) y Modulo de Young (Derecha) de ECO.	59
Figura 21. Resultados de alargamiento a la rotura de ECO.	59
Figura 22. Resultados de flexión máxima (Izquierda) y Modulo de flexión (Derecha) de ECO.	60
Figura 23. Resultados de tracción máxima (Izquierda) y Modulo de Young (Derecha) de MCO.	61
Figura 24. Resultados de alargamiento a la rotura de MCO.	61
Figura 25. Resultados de flexión máxima (Izquierda) y Modulo de flexión (Derecha) de MCO.	62
Figura 26. Resultados de impacto y dureza.	63
Figura 27. Curvas de DSC para las formulaciones de MCO.	65
Figura 28. Curvas de DSC para las formulaciones de ECO.	67
Figura 29. Curvas de TGA para formulaciones con MCO.	68
Figura 30. Curvas de TGA para formulaciones con ECO.	69
Figura 31. Resultados de degradación de ECO.	71
Figura 32. Resultados de degradación de MCO.	72
Figura 33. Imágenes FESEM; a: PLA, b: PLA-PHB.	73
Figura 34. Imágenes FESEM; c: B-1ECO, d: B-2,5ECO y e: B-5ECO.	74

Figura 35. Imágenes FESEM; f: B-7,5ECO, g: B-10ECO.	75
Figura 36. Imágenes FESEM; h: B-1MCO, i: B-2,5MCO y j: B-5MCO.	76
Figura 37. Imágenes FESEM; k: B-7,5MCO, l: B-10MCO.	77
Figura 38. Granza de PLA.	82
Figura 39. Granza de PHB.	83
Figura 40. Diferentes estados del aceite de maíz maleinizado empleado.	83
Figura 41. Residuo de yerba mate.	84
Figura 42. Residuo de té negro.	84
Figura 43. Residuo de tomillo.	85
Figura 44. Extrusora (Izquierda) para procesamiento y husillos (Derecha).	86
Figura 45. Acople de la extrusora para la obtención de film	87
Figura 46. Films obtenidos de las diferentes formulaciones.	89
Figura 47. Representación esquemática del proceso de maleinización (MCO) del aceite de maíz.	90
Figura 48. Incorporación de MCO a la formulación inicial.	90
Figura 49. Preparación del residuo para la disolución.	91
Figura 50. Triturado de los residuos vegetales.	91
Figura 51. Preparación de la disolución (Izquierda) y disolución bajo condiciones de laboratorio (Derecha).	92
Figura 52. Filtrado en condiciones ambiente (Izquierda) y filtrado al vacío de la disolución (Derecha).	92
Figura 53. Disolución congelada A; tomillo B; té negro C; yerba mate.	93
Figura 54. Liofilizadora (Izquierda) y muestras en la liofilizadora (Derecha).	93
Figura 55. Disolución congelada A; yerba mate B; té negro C; tomillo.	94
Figura 56. Solución A; yerba mate B; té negro C; tomillo.	94
Figura 57. Gotas de las soluciones, durante la evaporación del agua.	95
Figura 58. Deposición de la gota en el porta muestras de TEM.	95
Figura 59. Equipo para análisis TEM.	96
Figura 60. KBr listo para utilizar.	97
Figura 61. Mezcla de KBr y nano partículas (Izquierda) y mezcla en el mortero Ágata (Derecha).	97
Figura 62. Molde para pellets (Izquierda) y proceso de compresión (Derecha).	98
Figura 63. Muestras A; de referencia B; de tomillo C; de té negro D; de yerba mate.	98
Figura 64. Espectrofotómetro infrarrojo (Izquierda) y acople para muestras translucidas (Derecha).	99
Figura 65. Dimensiones de las probetas del ensayo de tracción	100
Figura 66. Mordazas (Derecha) y máquina universal de ensayos (Izquierda).	101
Figura 67. Crisoles de aluminio crisol vacío (Izquierda). Crisol preparado para iniciar el ensayo (Derecha).	103
Figura 68. Máquina de calorimetría diferencial de barrido.	103
Figura 69. Máquina de análisis termogravimétrico (Izquierda) y porta muestras (Derecha).	104
Figura 70. Equipo utilizado en los ensayos de OTR.	105
Figura 71. Esquema cromático [63].	106
Figura 72. Equipo de colorimetría.	106
Figura 73. Imágenes de a) YMNs a x100 y b) BTNs a x50.	110
Figura 74. Resultados de FTIR, primer tramo (a) y segundo tramo (b).	111

Figura 75. Curvas de TGA de nanopartículas y residuos de infusiones.	112
Figura 76. Resultados de resistencia máxima a tracción	114
Figura 77. Resultados alargamiento a la rotura.	114
Figura 78. Resultados de Módulo de Young.	115
Figura 79. Curvas de DSC para formulaciones iniciales y materiales base.	117
Figura 80. Curvas de DSC, para formulaciones con 1 phr de nanocargas.	118
Figura 81. Curvas de DSC, para formulaciones con 3 phr de nanocargas.	119
Figura 82. Curvas de TGA, para formulaciones iniciales.	121
Figura 83. Curvas de TGA, para formulaciones con 1 phr de nanocargas.	122
Figura 84. Curvas de TGA, para formulaciones con 3 phr de nanocargas.	123
Figura 85. Apariencia visual de los films obtenidos.	127
Figura 86. Representación de los datos obtenidos por OTR de los diferentes films procesados.	129

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Formulaciones procesadas.....	57
Tabla 2. Resultados de tracción y flexión para formulaciones con ECO	60
Tabla 3. Resultados de tracción y flexión para formulaciones con MCO.	62
Tabla 4. Resultados de impacto y dureza para ambos plastificantes.	64
Tabla 5. Resultados de propiedades termo mecánicas, HDT y VICAT.	65
Tabla 6. Resultados de DSC para las formulaciones de MCO.....	66
Tabla 7. Resultados de DSC para las formulaciones de ECO.....	67
Tabla 8. Resultados de TGA para las formulaciones de MCO.....	69
Tabla 9. Resultados de TGA para las formulaciones de ECO.	70
Tabla 10. Propiedades del PLA [55].	82
Tabla 11. Propiedades de PHB [56].	83
Tabla 12. Componentes químicos de yerba mate [57].	84
Tabla 13. Componentes químicos del té negro [55].	84
Tabla 14. Componentes químicos del tomillo [56].	85
Tabla 15. Composiciones de las mezclas con matriz de PLA.	86
Tabla 16. Condiciones de mezclado con extrusora.	87
Tabla 17. Condiciones de filmatura.....	88
Tabla 18. Resultados de TGA para nanopartículas y residuos de infusiones.	112
Tabla 19. Resultados de tracción.....	116
Tabla 20. Resultados de DSC, PLA.....	119
Tabla 21. Resultados de DSC, PHB.	119
Tabla 22. Resultados de DSC de los blends con plastificante MCO y nanocargas.....	120
Tabla 23. Resultados obtenidos en TGA.....	123
Tabla 24. Resultados de colorimetría	124
Tabla 25. Resultados OTR de las muestras PLA, PLA-PHB, PLA-PHB-MCO y PLA-PHB-MCO con nanocargas.	129

I. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

I. Introducción

I.1. ANTECEDENTES.

En las últimas décadas los materiales poliméricos han conseguido substituir a una gran variedad de materiales como acero, materiales cerámicos o vidrios, en sectores como en ingeniería [1].

En el sector de la ingeniería no solamente han sustituido materiales con funciones estructurales sino también como materiales de refuerzo para mejorar la eficiencia y funcionalidad. Además, han empezado a utilizarse en sectores como la construcción [2], sustituyendo o mejorando estructuras finales, en sector aeronáutico, o como dispositivos electrónicos mejorando su funcionalidad [3-5]. Cabe añadir, la aparición de este tipo de materiales en el sector médico donde se emplean tanto para herramientas o dispositivos, como para prótesis o elementos ortopédicos [6-9]. Otro sector donde se emplean son el sector primario, más en concreto en el agrícola [10,11]. Finalmente, el sector del embalaje y conserva de alimentos y otros productos perecederos, en el cual se emplean una gran cantidad de materiales [12,13].

Una de las principales ventajas es su facilidad para moldearlos y conseguir formas complejas y únicas durante su procesado. La gran variedad de propiedades, y su facilidad para modificarlas, consigue que dichos materiales tengan una ventaja ante los de otro tipo, siendo así materiales a pedir del consumidor. Por ello, este tipo de materiales son ventajosos, optando a una gran cantidad de aplicaciones y usos. El estudio y la realización de investigaciones son de gran importancia para su uso correcto.

La demanda de materiales poliméricos ha aumentado durante los últimos años, más en concreto, en 2019 España fue el cuarto país con más demanda en Europa superando los 3 millones de toneladas [14]. De la demanda de materiales, casi la mitad es destinada al sector del *packaging*, seguido por el sector de la construcción y el automovilístico, entre otros. En su mayoría los materiales más demandados son los de tipo *comodities* y plásticos técnicos siendo estos, en gran parte, de origen petroquímico [14].

Entre 2018 y 2019 la demanda de materiales plásticos en toda Europa alcanzo los 50,7 millones de toneladas (Figura 1), en su mayoría de origen petroquímico [14]. El aumento de la utilización de este tipo de materiales ha acelerado el consumo de recursos naturales no renovables. El agotamiento de dichos recursos ha provocado el aumento del precio de los derivados del petróleo, como materiales, combustibles o como recurso energético no renovable. Cabe añadir, que la extracción y procesado de este tipo de materiales provoca un aumento en las emisiones de CO₂ a la atmosfera que afectan al calentamiento global y son nocivos.

I. Introducción

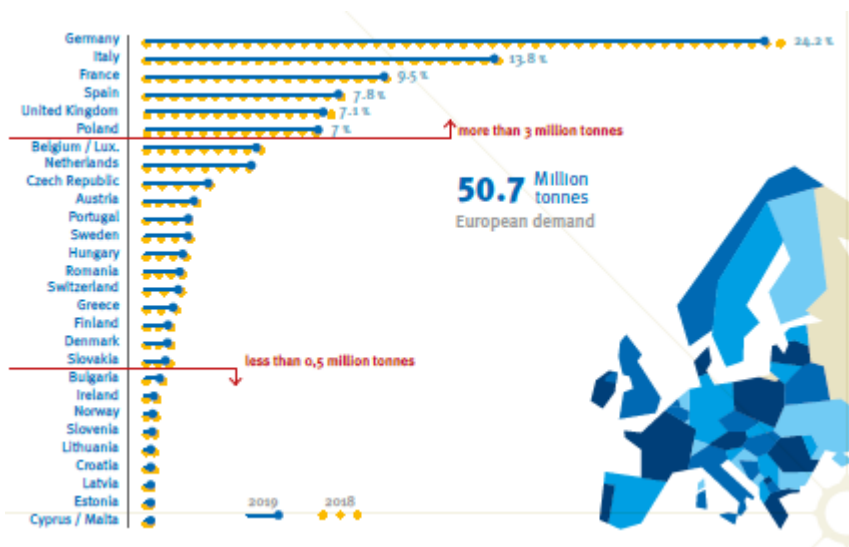


Figura 1. Demanda de plásticos en Europa, entre los años 2018 y 2019 [14].

La gran demanda de estos materiales también ha generado una gran cantidad de problemas medioambientales relacionados con los residuos que generan, que no son biodegradables. Durante las últimas décadas este tipo de materiales ha generado acumulaciones de residuos en su mayoría acumulándose en vertederos afectando así a la flora y fauna cercana. Además la exposición de los residuos a las condiciones climáticas provoca migraciones de componentes químicos nocivos y micro-plásticos.

La acumulación de residuos no solamente afecta a las zonas cercanas de los vertederos, una gran parte acaba en los océanos donde la acumulación de plásticos provoca que la fauna y flora se alimenten de plásticos y micro-plásticos. Estas acumulaciones forman islas de plástico flotantes, (Figura 2) formadas por micro-plásticos con alta densidad y otro tipo de escombros que acaben formando vertederos marinos altamente contaminantes y agresivos con el ecosistema marino.

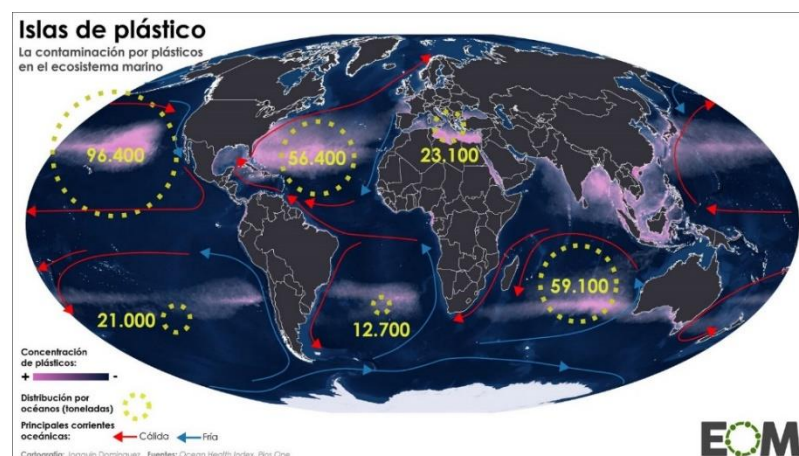


Figura 2. Localización de las islas de plástico más grandes, y las corrientes que les afectan [15].

I. Introducción

Este tipo de residuo flotante también termina causando atrapamientos de animales marinos, deformaciones o incluso la muerte. Otro problema es la biogeografía de especies costeras que consiguen sobrevivir en ambientes marinos colonizando la contaminación plástica (Figura 3). Esto puede derivar en especies invasoras que afecten a la biodiversidad de otras zonas marinas.

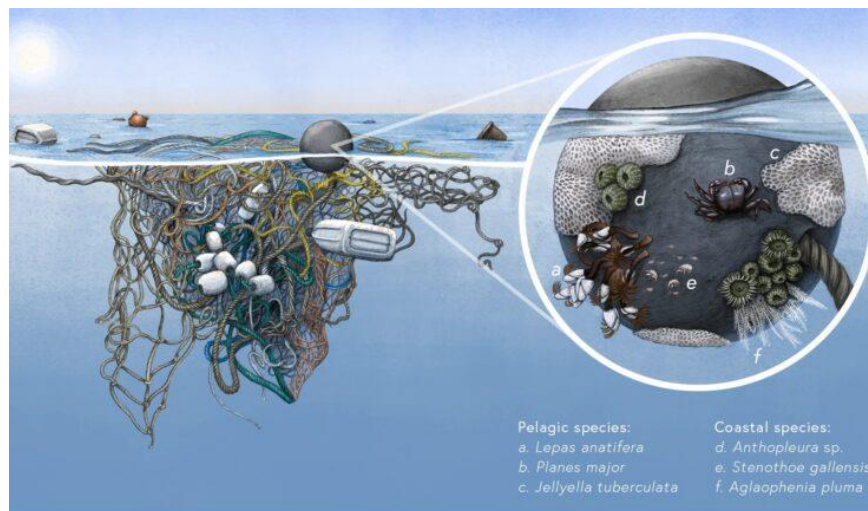


Figura 3. Esquema de colonización de especies en contaminación plástica [16].

Debido a la gravedad de la situación y ante la preocupación creciente de la población, los gobiernos han empezado a poner restricciones a estos productos, y penalizaciones severas a empresas que causen un aumento notable en la cantidad de dichos residuos.

Por ello se han investigado soluciones para la acumulación de plásticos, y el gran consumo de recursos. Una posible solución es la reutilización de dichos materiales aplicando una economía circular, principalmente mediante el reciclaje mecánico o el químico.

La variante de reciclado mecánico consiste en la separación de materiales según el tipo del que se trate. A continuación, se lava el material recuperado para eliminar restos orgánicos o de otra clase de productos, después se seca el material para evitar el problema que pueda causar la humedad absorbida en el proceso de lavado. El siguiente paso es el troceado del material en forma y tamaño de granza para poder procesarlo correctamente, para procesar el material se realiza un proceso de extrusión. Finalmente, se realiza un proceso de corte o de granulación para conseguir nuevamente la forma de granza, forma con la que se va a trabajar durante su reutilización.

El reciclaje químico consiste en un proceso químico de la descomposición del polímero para obtener monómeros. A partir de estos monómeros se vuelve a realizar un proceso de polimerización para obtener los componentes químicos del compuesto. Para la correcta realización de esta variante es necesario disponer de una gran cantidad de residuos, además dichos residuos deben de estar separadas de una forma homogénea, y hay que realizar un proceso de limpieza exhaustivo a los materiales recuperados. El reciclaje químico se puede realizar con diferentes procesos, como despolimerización

I. Introducción

térmica en que se emplea un aporte de calor para conseguir una ruptura de las cadenas que forman el polímero, consiguiendo como resultado; monómeros u oligómeros. Existen otras variantes del reciclaje químico, la utilización del método depende del tipo de material que se va a tratar, y del componente químico que se necesita recuperar [17].

En España, durante los últimos años, se recicla un 25,4 % del material recolectado, sin embargo el reciclado tiene una serie de limitaciones tecnológicas y económicas, como la separación de diferentes materiales, como cargas o aditivos, y la pérdida de propiedades que obtienen los materiales reciclados [18]. La alternativa de reciclado químico, tiene desventajas como la emisión de residuos tóxicos o la utilización de una gran cantidad de energía para el proceso de reciclaje. Cabe añadir, que la concienciación social es necesaria para aumentar la cantidad de materiales recuperados, y la correcta separación de basura desde el momento en que se genera, evitando así un gasto energético extra para separar distintos materiales.

Otra alternativa es la valorización energética, un proceso que consiste en la recuperación del calor contenido en los gases tras realizar un proceso de combustión a los residuos recuperados. Dicha alternativa se emplea cuando el residuo recuperado no se puede reciclar mediante reciclaje químico o mecánico [18]. Esta variante es la reutilización de materiales para la generación de energía. Aunque dicha alternativa produce residuos tóxicos que afecten gravemente al medio ambiente [18].

Finalmente, la cantidad de materiales residuales acumulados en vertederos e incineradoras se aproxima a 60%, datos de finales de 2019.

Aunque la investigación y la recuperación de residuos han aumentado favorablemente este tipo de procesos no son suficientes.

Por ello, ha aumentado la investigación y producción de materiales respetuosos con el medio ambiente. Este tipo de materiales consiguen una mayor sostenibilidad y un menor impacto medio ambiental. Los materiales con dichas características se conocen como bioplásticos o biopolímeros, su utilización e investigación ha aumentado considerablemente en los últimos años, siendo así una nueva alternativa ante la problemática comentada anteriormente.

Los biomateriales se obtienen de fuentes naturales o renovables, de manera total o parcial, como por ejemplo plantas, árboles o incluso animales, reduciendo la cantidad de recursos no renovables que se emplean para la producción de polímeros. También existe una variante de biomateriales de origen petroquímico y biodegradable como el caso de e-policaprolactona.

En lo referente a la acumulación de residuos plásticos, los biomateriales obtenidos a partir de fuentes naturales pueden ser biodegradables (como PLA), es decir de un solo uso, o no biodegradables (como bioPE). Estos últimos no solucionan la problemática de las acumulaciones de residuos plásticos. Por lo tanto la variante de materiales de origen renovable y biodegradable es la más respetuosa con el medio ambiente, y con un mayor interés.

Los polímeros biodegradables se definen como aquellos que se degradan a través de una acción enzimática, o a partir de reacciones químicas relacionadas con organismos vivos, como por ejemplo hongos, bacterias, etc. De esta degradación se obtienen sustancias

I. Introducción

como dióxido de carbono, agua, sales minerales y una nueva biomasa. Además, es de gran interés que también sean materiales compostables, estos deben de alcanzar un 90% de degradación, como mínimo, formado fragmentos de dimensiones inferiores a 2 mm, al cabo de tres meses. Finalmente, el polímero debe de alcanzar un nivel de degradación superior al 90% en menos de 6 meses, sin dejar residuos visibles o tóxicos en el compost final. Dicha característica es de gran interés para conseguir la desaparición de residuos plásticos en un tiempo relativamente corto.

Cabe añadir, que existe la posibilidad de que un biomaterial sea de origen renovable o natural y no sea biodegradable. De igual manera existen biomateriales de origen petroquímico biodegradables.

Por ello los biopolímeros se pueden clasificar según su origen, renovable o no renovable y además teniendo en cuenta su capacidad de biodegradación (Figura 4).

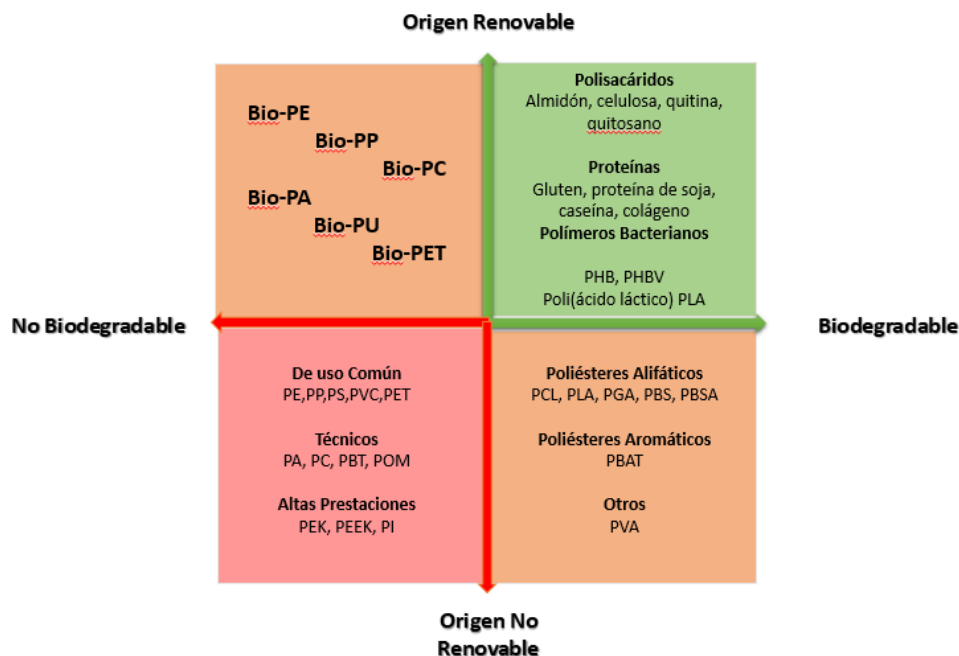


Figura 4. Clasificación de materiales poliméricos según su origen y capacidad de biodegradación.

De esta manera los biopolímeros se pueden clasificar en tres grupos. Un primer grupo que englobaría a materiales de origen renovable y biodegradable, un segundo grupo con origen también renovable pero no biodegradable, y por último el grupo que engloba materiales de origen no renovables y biodegradables.

Los materiales poliméricos de origen no renovable y no biodegradable formarían un cuarto grupo, pero no se consideran biopolímeros. En este grupo se encuentran los materiales de uso común como polietileno (PE), polipropileno (PP) o poliestireno (PS). Este grupo también abarcaría plásticos técnicos como policarbonato (PC), y materiales de altas prestaciones como la polietercetona (PEK).

I. Introducción

Por toda la problemática comentada anteriormente estos materiales no son sostenibles y respetuosos con el medio ambiente.

Todo lo contrario que los tres grupos restantes que formarían los biopolímeros, estos son más respetuosos con el medio ambiente. Dentro del grupo de materiales biodegradables y de origen renovable, los materiales se pueden clasificar según su origen. El origen de dichos materiales se divide en tres grupos, los polímeros obtenidos a partir de biomasa, sintetizados a partir de monómeros de biomasa y un tercer grupo producidos por microorganismos.

Polímeros de origen renovable y no biodegradable

En este primer grupo se encuentran los materiales que tienen estructuras idénticas a los polímeros de uso común, aunque de origen total o parcial renovable. Estos polímeros presentan propiedades idénticas a los materiales de origen petroquímico, aunque su impacto medio ambiental es menor durante su producción. En contra posición, estos materiales continúan generando un residuo plástico al final de su vida útil.

Algunos de los materiales más empleados son; biopolímeros son el polietileno (Bio-PE), poliamidas (Bio-PA), polietilén tereftalato (Bio-PET), policloruro de vinilo (Bio-PVC) entre otros.

Polímeros de origen no renovable y biodegradable

En este segundo grupo abarca a materiales poliméricos sintetizados químicamente mediante la polimerización de monómeros obtenidos de recursos no renovables aunque si son biodegradables. La capacidad de biodegradación de este tipo materiales se debe al grupo éster presente en sus estructuras, siendo más hidrolizables.

El nivel de degradación de este grupo consigue reducir los problemas medio ambientales generados al final de la vida útil de los materiales, aunque su obtención es de origen no renovable, lo cual contribuye a aumentar la huella de carbono.

Dentro de este grupo se encuentran materiales como poliésteres alifáticos; poli (E-caprolactona) (PCL), poli (butilén adipato) (PBA), el poli (ácido glicólico) (PGA) entre otros.

También se encuentran copoliésteres, como poli (Butilén adipato-co-tereftalato) (PBAT) o el poli (butilén succinato-co-tereftalato) (PBST).

Polímeros de origen renovable y biodegradable

Por último, el tercer grupo corresponde a materiales que se obtienen de fuentes renovables, y que son materiales biodegradables. Dichas características aumentan el interés sobre ellos, aunque estos polímeros tienen una serie de limitaciones físicas y mecánicas, además de un mayor coste económico, lo cual reduce su competitividad ante materiales de origen petroquímico. Actualmente se realizan una gran cantidad de

I. Introducción

investigaciones dirigidas a mejorar los materiales, y corregir las limitaciones, con el fin de conseguir una mayor competitividad a nivel industrial y sustituir a los materiales de origen petroquímico.

Dentro de este grupo, los materiales se pueden clasificar según el proceso de obtención. Esta clasificación se divide en tres grupos, polímeros derivados de polisacáridos, polímeros derivados de proteínas y polímeros sintetizados a partir de monómeros obtenidos de biomasa (Figura 5).

Teniendo en cuenta el interés actual en los materiales de origen renovable y biodegradables, a continuación se realizara una breve descripción de los principales métodos de obtención.

Polímeros derivados de la biomasa

Este grupo abarca a polímeros obtenidos a partir de biomasa, principalmente empleando polisacáridos y proteínas. Los recursos empleados son de origen renovable, en su mayoría obtenidos de la agricultura.

Los polisacáridos son macromoléculas, las más abundantes en la biosfera. Dichas macromoléculas formadas por carbohidratos complejos formados por enlaces glucosídicos, que tienen dos funciones, como elementos estructurales del exosqueleto, y como almacenamiento de energía. Las más importantes para su uso industrial son la celulosa, el almidón, la quitina entre otros.

Dentro de este grupo también se encuentran las proteínas, producidas por animales, plantas y bacterias. En este caso las más empleadas para su uso en industria son proteínas vegetales como la proteína de soja, de maíz o de trigo, proteínas animales como caseína, colágeno o queratina.

Polímeros sintetizados a partir de monómeros obtenidos de la biomasa

En este grupo se sintetizan polímeros a partir de recursos naturales biológicos. Dentro de este se encuentran materiales como PLA, uno de los materiales de origen renovable y biodegradable más utilizado.

Polímeros producidos por microorganismos

En este caso los biopolímeros son producidos a partir de microorganismos, biosintetizados y biopolimerizados, como los polihidroxialcanoatos (PHAs), siendo los más empleados en la industria, poli (3-hidroxi butirato) (PHB) y poli (3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) (PHBV).

I. Introducción

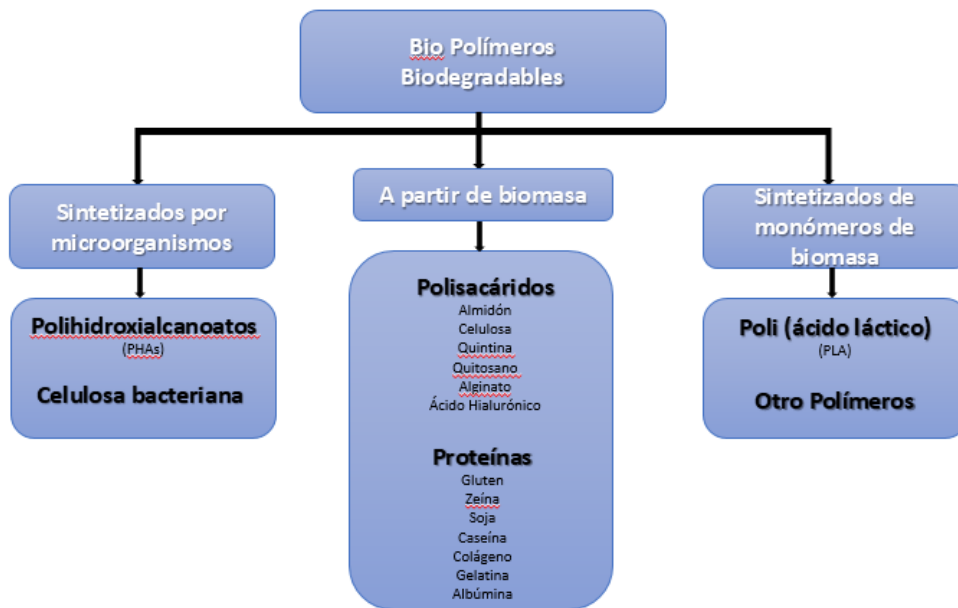
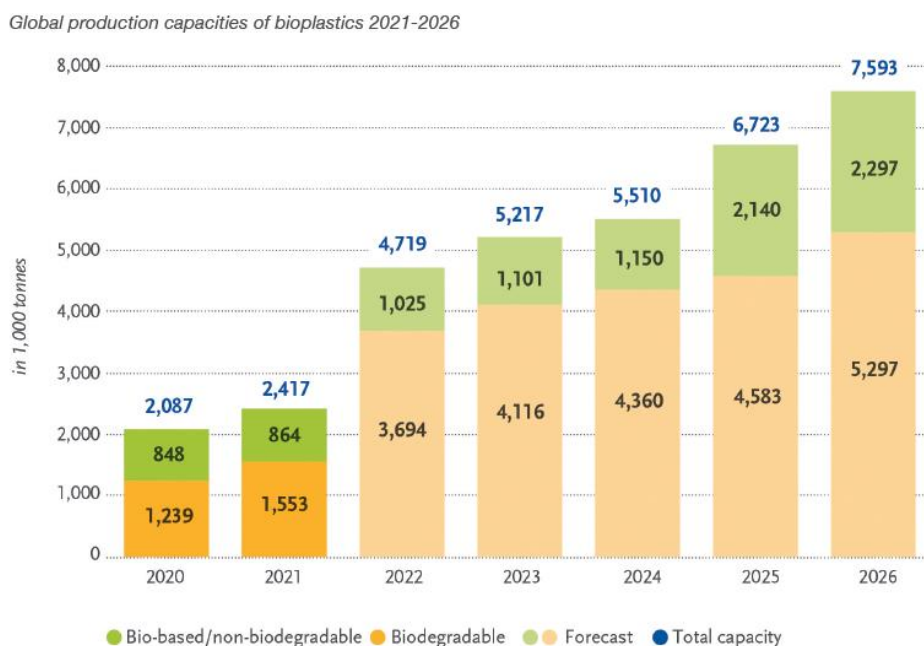


Figura 5. Clasificación de los biopolímeros de origen renovable y biodegradable, según su proceso obtención.

La producción e investigación de este tipo de materiales ha aumentado en los últimos años, y se espera que la producción aumente en los próximos 5 años. Según los datos de “European Bioplastics”, la mayoría de biomateriales son biodegradables en comparación con los biopolímeros producidos que no son biodegradables (Figura 6). El pronóstico para 5 años es que la producción de ambos tipos de materiales aumente, siendo los materiales de origen renovable y biodegradable los que van a conseguir un mayor aumento [19].



I. Introducción

Figura 6. Producción de biopolímeros, para los años 2021-2026 [19].

En lo que respecta al tipo de material, se observa un 35,8% de materiales de origen renovable que no son biodegradables, aunque más de la mitad de los biomateriales producidos si son biodegradables. Para una predicción a 5 años, se espera una reducción de materiales de origen renovable y no biodegradable (Figura 7). Cabe añadir que en estas graficas no parece la producción de materiales de origen no renovable, petroquímico, los cuales aún representan la mayoría del mercado [19].

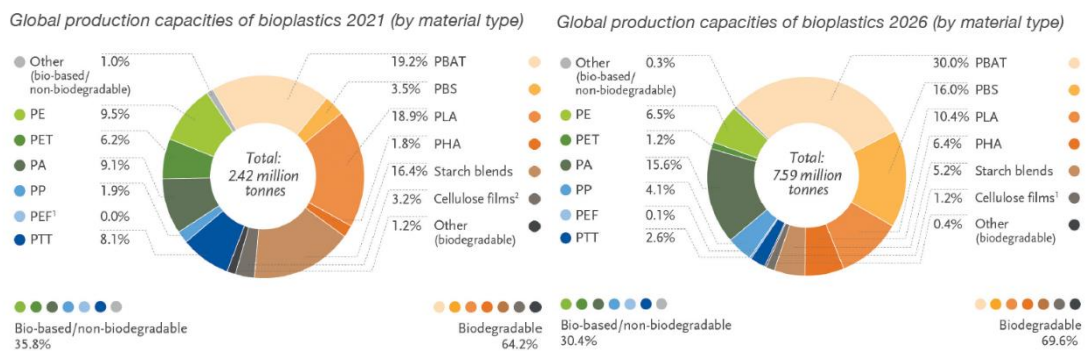
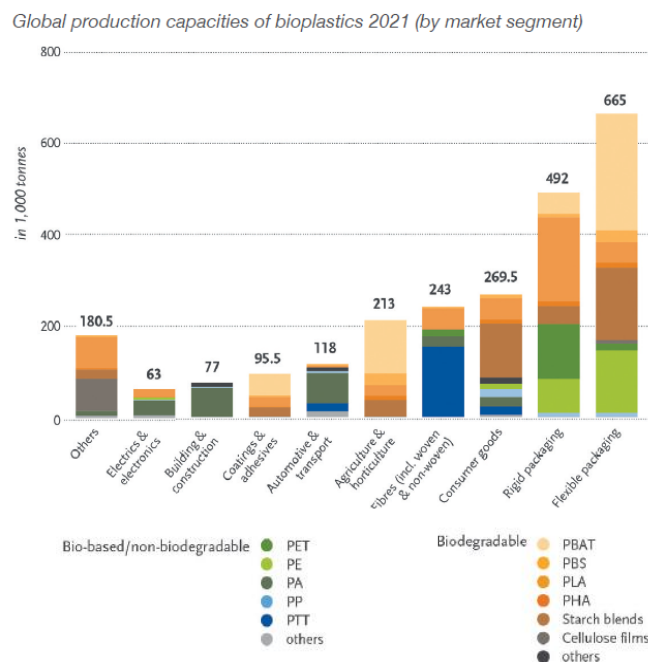


Figura 7. Tipo de biopolímero producido para una predicción a 5 años [19].

Las investigaciones han mejorado sus propiedades aumentando los sectores donde se emplean. Además, las mejoras tecnológicas han conseguido abaratar y facilitar la síntesis y producción de este tipo de materiales. Como se puede observar en la siguiente gráfica (Figura 8), los biomateriales han aumentado en sectores de importancia, incluyendo los biodegradables que consiguen altos porcentajes.



I. Introducción

Figura 8. Principales sectores de aplicación de biopolímeros [19].

Para el caso de los biomateriales también existe cierta problemática derivada de que sean de un solo uso. Esta característica puede provocar a la larga que se consuman grandes cantidades de recursos naturales.

Además, dichos recursos suelen tener como origen plantaciones de recursos que normalmente hubieran sido destinados hacia el sector de la alimentación. Comentar también, que en algunas zonas del mundo se deforestan zonas de bosques o selvas silvestres con el único objetivo de producir polímeros, en algunos casos no biodegradables.

Es por esto que la investigación con residuos orgánicos, en su mayoría vegetales, se ha incrementado buscando de esta manera un segundo uso a desechos. Dichos residuos también se emplean como aditivos para conseguir mejorar materiales poliméricos sin extralimitarse con el uso de recursos vírgenes.

De la misma manera, también se investigan aditivos, plastificantes o incluso materiales procedentes de recursos vegetales, aunque sin la necesidad de cortar árboles o emplear unas grandes cantidades de recursos vegetales. Dichos materiales se emplean de manera habitual como compatibilizantes entre polímeros con el objetivo de mejorar la miscibilidad, sin perder propiedades de interés.

Otra alternativa son los nanoaditivos, o nanocompuestos incorporándolos a matrices poliméricas con el fin de modificar y mejorar las propiedades a un nivel nanométrico. Con esta alternativa se consigue aprovechar al máximo los materiales empleados, es decir con la mínima cantidad de material una alta reactividad.

I.2. PLA

En las últimas décadas un biopolímero que ha aumentado su demanda es el PLA, que se obtiene a partir del monómero ácido láctico. El PLA es un polímero biodegradable que se obtiene a partir de recursos renovables, en su mayoría de origen de productos agrícolas simples, como el maíz, la celulosa, la caña de azúcar y remolachas azucareras.

Este material tiene similitudes a materiales petroquímicos de tipo *commodities* como polietileno (PE) o el policloruro de vinilo (PVC), aunque estos últimos tienen un menor precio de mercado.

Por otro lado, este material puede ser degradado en sistema de compostaje o reciclado, químico o mecánico. Para el primer caso, por hidrólisis en ácido láctico, o como segundo caso reprocesando el material, es decir, triturado y transformación térmica, reciclado mecánico.

Para el caso de residuos plásticos de PLA, estos pueden tratarse como residuos orgánicos, reutilizándolos como biomasa.

I. Introducción

I.2.1. Estructura PLA

El PLA es un polímero cristalino producido mediante la polimerización de ácido láctico, donde se obtienen monómeros mediante procesos de fermentación o síntesis química, dicho monómero se puede observar en la Figura 9.

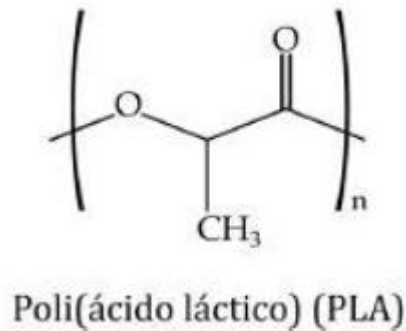


Figura 9. Representación esquemática del monómero de poli (ácido láctico) [20].

De la polimerización se obtienen isómeros, que pueden ser D-, correspondientes a poli (D-ácido láctico) (PDLA) y tipo L-, poli (L-ácido láctico) (PLLA) (Figura 10).

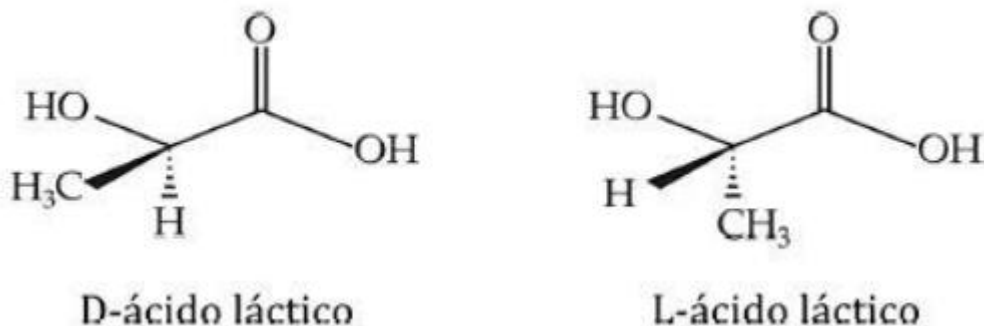


Figura 10. Representación esquemática de la estructura química de los isómeros de ácido láctico [20].

I.2.2. Síntesis PLA

La obtención de PLA empieza a partir de la hidrólisis enzimática de plantas con alto contenido de carbohidratos, como el maíz. En este proceso el almidón, del maíz, se separa de otros componentes como, proteínas, grasa, fibras, agua, etc.

La síntesis química del PLA es un proceso caro, por ello gran parte se hace por fermentación bacteriana de hidratos de carbono a pH casi neutro.

Los procesos de fermentación producen; heterofermentativos o homofermentativos. En el primer caso se produce una menor cantidad de ácido láctico, para el segundo es el más

I. Introducción

empleado por la industria debido a que producen mayores rendimientos de ácido láctico, y una menor cantidad de subproductos.

El proceso de sintetización del PLA se puede realizar de tres maneras diferentes; polimerización directa por condensación del ácido láctico, por condensación azeotrópica deshidrante o polimerización de apertura del anillo de lactida. Este último es el más empleado para obtener PLA. Aunque su síntesis es más costosa, que la que se realiza en materiales de origen petroquímico, en los últimos años se ha avanzado tecnológicamente consiguiendo reducir el coste de producción y consiguiendo que el PLA se ha más competitivo.

I.2.3. Procesado del PLA

El PLA puede procesarse empleando equipos de procesamiento de termoplásticos convencionales, como moldeo por inyección, extrusión, moldeo por soplado, formación de films y un proceso donde se emplea con frecuencia es la impresión 3D.

Durante su procesado hay varios parámetros a tener cuenta la temperatura de procesado (que no debe superar la temperatura de fusión, ya que de lo contrario alcanzaría la temperatura de degradación térmica), el tiempo de procesado (debe de ser controlado para no degradar el material dentro de la máquina, provocando daños en los componentes de los equipos de procesado), y finalmente la humedad que el material haya podido absorber.

La presencia de humedad puede causar graves problemas acelerando la degradación del propio material, y afectando así a las propiedades finales obtenidas.

I.2.4. Propiedades del PLA

Las propiedades del PLA varían dependiendo de las estructuras isoméricas, D- y L- que contienen, y la masa molar. Las propiedades de más interés son las que se van a presentar a continuación;

I.2.4.1. Cristalinidad y transiciones térmicas

Las propiedades del grado de cristalinidad, y la temperatura de fusión dependen de la masa molar, de la pureza del polímero y del historial térmico del material. Para conseguir variar las propiedades que obtiene el material habrá que tener un control de la estereo química, mediante el cual se obtiene un control sobre la cristalización del material. La cristalinidad del material influye en propiedades mecánicas como la dureza, el modulo elástico y la resistencia a tracción.

El PLA puede tener una estructura amorfa o semicristalina, dependiendo del contenido en su estructura de los isómeros D- y L-. El PLA con un contenido de más de un 93% de L-ácido láctico es semicristalino, mientras que con porcentajes de 93-50% es amorfo.

I. Introducción

I.2.4.2. Estabilidad térmica

Durante el procesado del PLA este puede sufrir una degradación, causada por el método de procesado y temperatura de almacenaje.

Por lo que, la inestabilidad térmica puede limitar su uso. La degradación durante su procesado puede causar defectos en ciertas propiedades finales. Como se ha comentado anteriormente, la humedad puede provocar problemas en la estructura cristalina del PLA. Además, durante el procesamiento del material este se puede ver afectado por una degradación térmica, que dañe los enlaces éster, afectando a la resistencia mecánica y a la velocidad de degradación hidrolítica.

Aunque su temperatura de degradación se encuentra en los 200 °C, la degradación térmica puede aparecer al someter al material a temperaturas más altas que su punto de fusión durante su procesado, la humedad en el material y un elevado tiempo de procesado aumentan dicha degradación.

I.2.4.3. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del PLA están relacionadas por el peso molecular y del porcentaje de cristalinidad. El contenido de D- y L- en la estructura del PLA, puede variar valores de rigidez, desde materiales blandos y elásticos hasta materiales con una alta resistencia.

Para el caso de un PLA con una estructura semicristalina, las propiedades mecánicas obtenidas serán más altas, ya que, las regiones cristalinas que tienen una estructura ordenada actúan como centros de alta densidad de enlaces covalentes. Este tipo de PLA tiene una mayor rigidez que el PLA amorfo. En lo que respecta al PLA amorfo este consigue unas propiedades más dúctiles.

La baja ductilidad obtenida por el PLA es una de las principales desventajas de este material por lo que existen números investigaciones sobre la incorporación de otros biopolímeros, aditivos, plastificantes, en entre otros tipos de materiales, con el fin de corregir dicha característica y aumentar sus posibles aplicaciones.

I.2.4.4. Degradación

Como se ha comentado anteriormente, uno de los principales problemas de los materiales poliméricos es el residuo que generan al final de su vida útil. El PLA degrada fácilmente por microorganismos que hay en el medio ambiente. Por lo que, la propiedad de degradación es una ventaja que lo hace de gran interés para diversos sectores.

I.2.4.5. Propiedad barrera

La propiedad de barrera es de gran importancia para uno de los sectores que más materiales poliméricos consume, el sector de envases y embalajes. Esto es debido a que los materiales poliméricos son permeables a pequeñas moléculas como líquidos y gases, muy útil para evitar la oxidación en los alimentos causada por el oxígeno, y también para proteger y conservar el alimento más tiempo. La permeabilidad del PLA depende, en gran medida, del grado de cristalinidad y del coeficiente de difusión.

I. Introducción

I.3. PHB

El poli-b-hidroxibutirato (PHB) es un material polimérico con una estructura cristalina, en su mayoría producido a partir de una variedad de bacterias. Este polímero corresponde en la clasificación, dentro de los biopolímeros de origen renovable, a partir de carbono obtenido de maíz y además es un material biodegradable. Para el caso de las demás propiedades de interés, consigue unas propiedades mecánicas y térmicas similares a las de materiales de origen petroquímico, por lo tanto es un material de interés.

En contraposición, el PHB es un material con un coste elevado en comparación con materiales de origen petroquímico, además presenta una baja resistencia a la degradación térmica, y se trata de un material rígido y frágil. Debido a sus propiedades tiene un bajo rango de aplicaciones.

I.3.1. Estructura del PHB

El PHB es un poliéster, dentro de los poli (hidroxialcanoatos) es el que contiene la cadena más corta (Figura 11). La cadena polimérica influye en las propiedades físicas, además en especial en el proceso de síntesis y en la degradación del material. Aunque en general este tipo de polímeros tiene un alto grado cristalinidad, característica que les otorga una elevada rigidez y fragilidad.

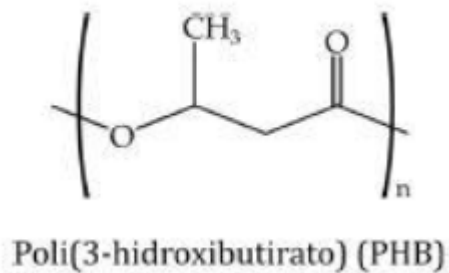


Figura 11. Representación esquemática de la unidad monomérica del poli (3-hidroxibutirato) [21].

En lo referente a propiedades térmicas, el PHB es un material con un alto grado de cristalinidad, que reduce su grado de procesabilidad (Figura 12). También hay que tener en cuenta la baja resistencia térmica del material, esto es debido a que la diferencia entre su temperatura de fusión (170 - 180 °C), y la temperatura de descomposición térmica es muy baja, aproximadamente unos 10°C.

I. Introducción

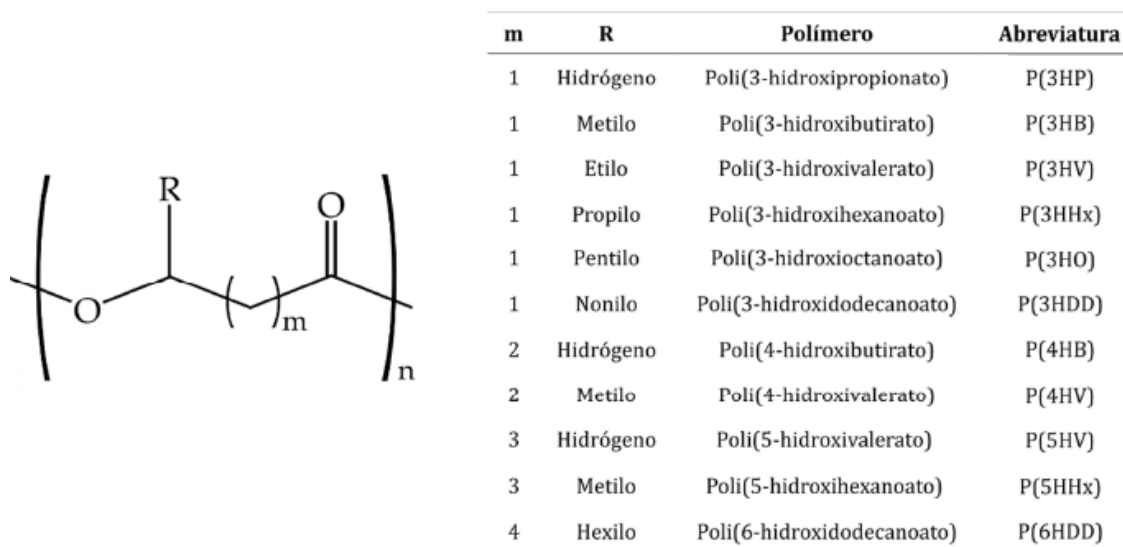


Figura 12. Representación esquemática de la unidad monomérica repetitiva general de los polihidroxicanoatos y los principales polímeros obtenidos en función de la unidad de repetición “m” y del radical “R” [21].

I.3.2. Propiedades del PHB

El PHB es un biopolímero con alto grado de cristalinidad, el cual varía entre un 55-80%. Las propiedades más referentes de este termoplástico, son que sea biocompatible con otros polímeros, biodegradable propiedad muy importante, resistencia a los rayos UV, propiedades piezoeléctricas lo que lo hace de gran utilidad para varios sectores.

I.3.2.1. Propiedades mecánicas

El PHB es un material con una elevada rigidez y fragilidad, consiguiendo un bajo alargamiento a la rotura y una baja absorción de energía a impacto, propiedades definidas por su elevado grado de cristalinidad. La fragilidad que presenta el PHB es uno de los principales inconvenientes y que limita su aplicación industrial.

Además hay que tener en cuenta que posteriormente al procesado el material sufre un enfriamiento desde altas temperaturas hasta la temperatura ambiente, enfriamiento que aumenta la fragilidad del PHB.

I.3.2.2. Envejecimiento del PHB

Durante su almacenamiento a temperatura ambiente o su vida útil, el PHB sufre un envejecimiento que provoca un aumento de la fragilidad. El aumento de la fragilidad es uno de los principales inconvenientes del PHB, que limita sus aplicaciones.

I.3.2.3. Propiedades térmicas del PHB

El PHB es un material altamente cristalino, con una temperatura de transición vítrea baja entre 0 y 5°C, y una temperatura de fusión entre 170 y 180 °C.

Durante el procesado del PHB, el material presenta una baja estabilidad térmica, ya que sufre una degradación térmica a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión, entre

I. Introducción

170-200 °C dejando una estrecha posibilidad de procesado, lo cual limita su utilización industrial.

I.4. Mezclas de polímeros

Con el objetivo de mejorar las propiedades de un polímero, o más de uno, se realizan mezclas entre polímeros. Las mezclas entre polímeros se pueden realizar mediante diferentes procesos.

I.4.1. Mezclas químicas

Para este tipo de mezclas se emplea un proceso de polimerización de los materiales, por lo que el resultado es una unión química entre componentes, Figura 13. Este método consigue mejores resultados que las obtenidas en mezclas físicas, aunque esta técnica está limitada dependiendo de los materiales. Con este método se obtienen copolímeros.



Figura 13. Esquema de proceso de mezclas químicas [22].

I.4.2. Mezclas físicas o “blends”

Este método es uno de los más utilizados a nivel industrial, por sencillez y por el bajo coste, con el objetivo de obtener características diferentes de un polímero concreto. Para la realización de este proceso hay que tener en cuenta las temperaturas de fusión y degradación de los polímeros empleados en las mezclas para procesar con la temperatura óptima y evitar la degradación de algunos de los componentes (Figura 14).

Las características de los “blends” obtenidos dependen de la miscibilidad entre los polímeros empleados. En el caso de que los materiales inmiscibles, esta nula interacción entre polímeros se observa en las propiedades mecánicas, más en concreto en una baja absorción de energía a impacto. Para caso contrario, cuando la miscibilidad es alta se observa una variación positiva en los valores de las propiedades mecánicas y térmicas.

En el proceso industrial del mezclado físico se suelen realizar mezclas de dos componentes o mezclas de tres materiales. Con este proceso se pueden realizar mezclas de más de tres componentes, aunque el coste y la complejidad de la máquina de procesado son muy elevado.

I. Introducción

Con el objetivo de aumentar la miscibilidad entre polímeros se emplean plastificantes, aditivos o cargas, y nanomateriales o nanopartículas. La utilización de este tipo de componentes está limitada por la alta migración de este tipo de componentes.

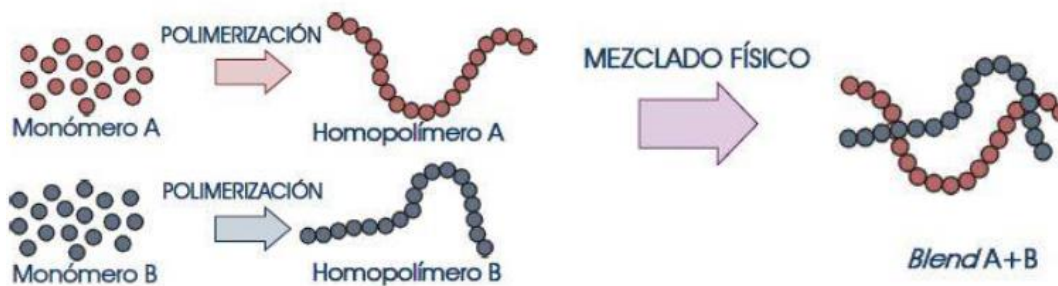


Figura 14. Esquema de proceso de mezclas físicas [22].

I.5. Plastificantes

Los plastificantes son un tipo de sustancia que se incorpora a un plástico, o una combinación de plásticos. Este tipo de sustancias se basan en moléculas de bajo peso molecular que se incorporan entre las cadenas poliméricas reduciendo la interacción entre las cadenas y facilitando su movilidad. La incorporación de un plastificante provoca la reducción de la viscosidad del material modificado, de manera contraria, el índice de fluidez aumenta, mejorando su procesabilidad [20].

En lo respecta a las propiedades, cabe resaltar las temperaturas térmicas como la T_g , temperatura en que el material se reblandece y T_m donde el material pasa a estar fundido, que se pretenden reducir y estabilizar. Esta reducción implica un descenso del coste energético durante la producción, además de menos potencia en maquinaria y finalmente una reducción de los recursos empleados [20].

En lo que respecta a las propiedades mecánicas la incorporación de plastificante se consigue aumentar la flexibilidad y ductilidad. Los efectos de la plastificación se pueden explicar con cuatro teorías sobre este tipo de material [20].

Teoría de la lubricación

En este caso el plastificante ejerce como agente lubricante interno, aumento el desplazamiento de las cadenas. De esta manera, reduciendo la fricción intermolecular las cadenas poliméricas se mueven más fácilmente cuando el material se expone a algún tipo de esfuerzos [20].

Teoría de gel

Este tipo de teoría se aplica a polímeros amorfos. En este caso el plastificante genera un debilitamiento en las fuerzas intermoleculares. A nivel molecular, los centros activos de las cadenas poliméricas se ven afectadas al interactuar con las cadenas colindantes minimizando las interacciones moleculares. Esta variante consigue modificar un polímero consiguiendo una ductilidad y un aumento de procesabilidad [20].

I. Introducción

Teoría mecánica

Las moléculas de los plastificantes experimentan fuerzas de atracción por medio de centros activos y estas pueden sustituirse por moléculas de plastificante. Las cadenas poliméricas se aíslan de la interacción con otras cadenas y pueden moverse fácilmente [20].

Teoría del volumen libre

En este caso el plastificante se intercala entre las cadenas poliméricas, causando un volumen libre. Esto causa que las cadenas se mueven más fácilmente. La eficiencia de un plastificante depende, en su gran mayoría, de su compatibilidad con la matriz polimérica es decir que sean miscibles. Esto depende de su estructura química molecular.

Uno de los parámetros más representativos de la eficiencia de un plastificante es la solubilidad de la matriz polimérica y el plastificante, más solubilidad implica una mayor compatibilidad, y por lo tanto mayor eficiencia [20].

Los plastificantes se pueden clasificar según su acción:

Plastificantes primarios

Se trata de moléculas compatibles con los polímeros, consiguiendo grandes cantidades de plastificante y con un gran efecto de plastificación. Estos plastificantes suelen reaccionar con las cadenas poliméricas, y no se observa una saturación en la saturación ni en el producto procesado, debido a su buena compatibilidad [20].

Plastificantes secundarios

Este tipo de plastificante consigue una menor compatibilidad, además el polímero tiende a exudar el plastificante. Cabe añadir, que un plastificante puede comportarse como primario o secundario en el caso que se comporta como secundario se añade un primario, con el objetivo de reducir costes y mejorar propiedades [20].

Los plastificantes también se pueden clasificar según su estructura y peso molecular:

Plastificantes monómeros

Plastificantes con un bajo peso molecular, que consiguen una buena solubilidad pero una desventaja es que en su mayoría son volátiles y tienen una alta migración. Según su aplicación es o no recomendable, se emplean en la mayoría de aplicaciones aunque su uso está restringido para uso alimentario dependiendo de su toxicidad [20].

Plastificantes oligoméricos

Plastificantes formador por cadenas basadas en varios monómeros, con menores longitudes que los polímeros. Dentro esta clasificación entra los obtenidos por recursos naturales como aceites o grasas, con pesos moleculares mayores, comparándolos con los plastificantes monómeros. Además, la resistencia a la migración de los plastificantes oligoméricos aumenta en comparación con los plastificantes con estructura monomérica [20].

I. Introducción

Plastificantes poliméricos

Plastificantes con altos pesos moleculares. Muchos polímeros pueden realizar la función de plastificante, si la miscibilidad entre ambos es alta consiguiendo mejorar la ductilidad de los materiales poliméricos [20].

I.6. Cargas

Una carga es un compuesto de origen orgánico o inorgánico que se incorpora a una matriz polimérica con un objetivo concreto, dentro de la industria se pueden emplear para una gran multitud de objetivos.

De entre los principales objetivos; disminuir costes de producción, aumentar la cristalinidad, como refuerzo para aumentar propiedades mecánicas, modificar las principales temperaturas para conseguir una estabilidad térmica, modificar propiedades barrera, aumentar la absorción ante la radiación ultravioleta, absorción de olores, disminuir la densidad, entre otros.

Las cargas suelen estar en un promedio entre el nano y la macro escala. Las partículas pueden tener diferentes orígenes, orgánicos o inorgánicos, como partículas cerámicas, partículas polimórficas del carbono, partículas metálicas, partículas obtenidas de fibras naturales o sintéticas.

La cantidad de cargas que se añaden dependen de la función y objetivo que se busque. La incorporación de las cargas no debe comprometer el conjunto de propiedades necesarias para la aplicación del polímero.

I.7. Nanocompuestos

En los últimos años se ha desarrollado, en el sector del plástico, la nanotecnología que permite modificar las propiedades físicas - químicas de los materiales y mejorar el rendimiento del desarrollo de *nanocomposites*. Dichos materiales están compuestos por dos o más fases, un componente que corresponde a un polímero, siendo en el que se dispersan pequeñas partículas.

Las partículas empleadas se denominan nanocargas o nanorefuerzos, y no superan el 10% en peso del porcentaje del peso total de la formulación. Las partículas deben de ser compatibles con el polímero para que se consiga una dispersión homogénea en la matriz polimérica.

Los nanocompuestos consiguen mejorar una variedad de propiedades, entre las ellas; resistencia mecánica, estabilidad térmica y propiedades barrera. Los orígenes de los nanorefuerzos pueden ser orgánicos o inorgánicos, y con diferentes geometrías.

Los nanocompuestos se pueden clasificar según se aspecto, geometría y dimensiones de las partículas; nanopartículas isodimensionales (como nano partículas de sílice esféricas) [23], nanotubos como los formados por carbono, sepiolita y nanocristales de celulosa [24] y nanopartículas con una geometría de láminas (como nano arcillas) [25].

Las nanocargas también se pueden clasificar según su origen natural, sintético o semisintético. Dentro de los nanopartículas de origen natural, se encuentra la que tienen como origen materia lignocelulosa que se emplea para refuerzos de materiales

I. Introducción

biopolímeros. Su origen renovable y su facilidad para biodegradarlos con comparación a las de origen inorgánico [26].

La utilización de nanocompuestos de origen orgánico en matrices poliméricas de origen renovable consigue un biocompuesto, sostenible y biodegradable.

I.7.1. Bionanocompuestos

Este tipo de materiales consiguen desarrollar materiales con un alto rendimiento, y sostenibles con altas posibilidades de sustituir en algunos sectores a los materiales de origen petroquímico y no biodegradable.

Dentro de estos materiales cabe resaltar los derivados de los polisacáridos, siendo de los más estudiados, debido a una correcta dispersión de las nanocargas mezclas con componentes en estado fundido, permitiendo la adaptación del proceso a una escala industrial [27].

Las nanopartículas de origen lignocelulósico se pueden obtener a partir de una amplia variedad de recursos vegetales, pudiéndose sintetizar y producir fácilmente a un bajo coste, también obteniéndose a partir de productos no agrícolas o incluso residuos vegetales.

I.7.2. Extracción nanopartículas a partir recursos vegetales

Los materiales y recursos energéticos obtenidos a partir de biomasa son de gran interés debido a la posibilidad de ser renovable. Cabe añadir, que una correcta utilización de la biomasa puede implicar un alto interés por parte de organizaciones para conservar zonas verdes de manera sostenible y eficiente.

Los recursos vegetales son de gran interés, ya que son ricos en celulosa, hemicelulosas y lignina (Figura 15), denominados biomasa lignocelulósica y nanorefuerzos lignocelulósicos que son de gran relevancia debido a un alto rendimiento y disponibilidad [28].

La biomasa lignocelulósica agrícola se compone entre un 10-25% de lignina, un 20-30% de hemicelulosa, un 40-50 de celulosa, y en menores cantidades pectina, extractivos, proteínas y cenizas [29,30].

I. Introducción

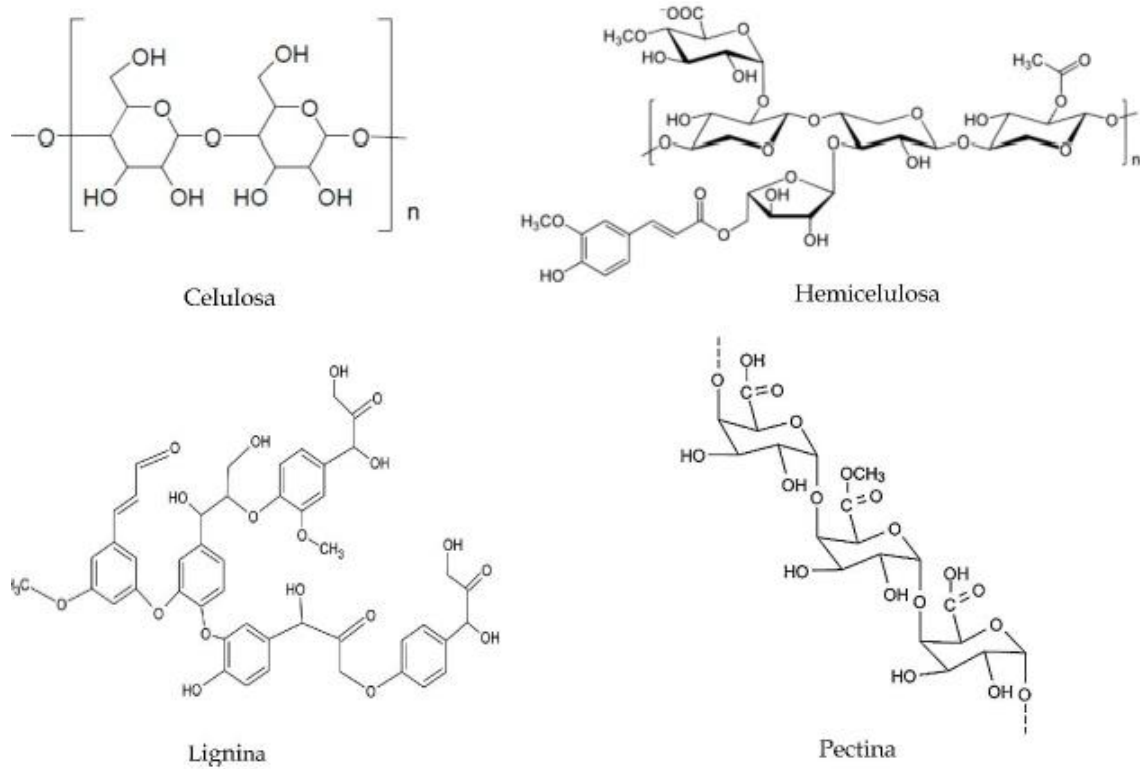


Figura 15. Principales componentes de la biomasa [31].

I.7.2.1. Nanocristales de Celulosa

La celulosa es el polímero natural más abundante en la naturaleza. Es una sustancia fibrosa dura, insoluble en agua que forma parte de las paredes celulares de las plantas. Debido a su estructura química (Figura 16), la celulosa es un polímero estable, no se disuelve fácilmente en disolventes acuosos, no posee punto de fusión y presenta una alta rigidez axial [32].

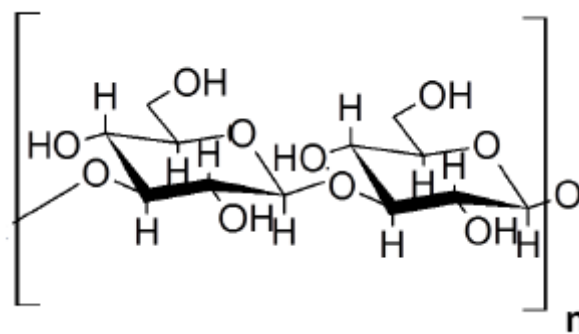


Figura 16. Estructura química de la celulosa y unidad repetitiva de celobiosa [32].

I. Introducción

Las microfibras de la celulosa, están compuestas por diferentes microestructuras de tamaño nanométrico con alta resistencia estructural y rigidez, denominados como nano cristales. [33].

Los monómeros de celulosa pueden formar puentes de hidrogeno determinando las propiedades físicas importantes de la celulosa, pudiendo formar una estructura microfibrilada multi-escala, regiones cristalinas con regiones amorfas y naturaleza altamente cohesiva [34].

Las nanopartículas cristalinas obtenidas conducen a la formación de cristales individuales de alta pureza, que obtienen una alta biodegradabilidad, mayor uniformidad, baja densidad, fácil de procesar y alta resistencia. [35]. Por ello, la combinación de dichas nanopartículas y biopolímeros es de gran relevancia, siendo potenciales elementos de refuerzo de biomateriales termoplásticos [36-37].

I.7.2.2. Nanopartículas de yerba mate (*Ilex paraguariensis*)

La yerba mate (*Ilex paraguariensis*) (Figura 17) es un árbol de procedencia sudamericana, que crece en una zona limitada dentro de Argentina, Brasil y Paraguay [38], siendo Argentina el mayor productor y consumidor [39]. Esta yerba se consume como una infusión que se suele consumir por sus propiedades antioxidantes, diuréticas y ligeramente estimulantes [40]. La yerba mate ha sido estudiada por el contenido de su composición, compuestos fenólicos como la lignina [41], ácidos fenólicos, entre otros. Su elevado consumo conlleva unas altas cantidades de residuos de yerba mate. Por lo que, en el presente trabajo se utilizara residuos de infusiones de yerba mate como nanorefuerzos cargados con nanopartículas de base ligno celulósica para la producción de bionanocompuestos con una matriz de PLA.



Figura 17. Yerba mate (*Ilex paraguariensis*) [42].

I.7.2.3. Nanopartículas de té negro (*Camellia sinensis*)

El té negro procede de las hojas y brotes de la planta *camellia sinensis* (Figura 18). El té negro es una de las infusiones más consumidas en el mundo. La producción de té es aproximadamente de 900000 en el mundo, siendo la India y China los mayores productores [43].

La gran producción y el consumo de grandes cantidades de té produce altas cantidades de residuos que suelen desecharse provocando problemas medio ambientales. En el presente trabajo se utiliza residuos de infusiones de té negro como nanorefuerzos

I. Introducción

cargados con nanopartículas de base ligno celulósica para la producción de bionanocompuestos con una matriz de PLA [43].



Figura 18. Té negro, camellia sinensis [44].

I.7.2.4. Nanopartículas de tomillo (Thymus)

Las hierbas de tomillo son plantas herbáceas de hoja perenne (Figura 19), que incluye una gran variedad de plantas, muy típicas en el sureste de España [45]. Esta hierba se emplea como infusión, además de un uso como condimento por sus propiedades aromáticas, farmacológicas y otras aplicaciones debido a sus propiedades [46,47].

Esta gran actividad industrial genera una gran importantes cantidades de residuos que en la actualidad se depositan en vertederos o se destinan en ganaderías [48].



Figura 19. Tomillo, Thymus [49].

II. OBJETIVOS

OBJETIVOS

II. Objetivos

II.1. Objetivos

La producción de materiales plásticos ha aumentado durante las últimas décadas, en su mayoría de origen de recursos no renovables. Dichos materiales, en su mayoría de origen petroquímico, generan residuos y emisiones contaminantes durante la extracción de los recursos empleados y la producción de los materiales. Además, la gran mayoría de los polímeros no son biodegradables y provocan problemas de grandes acumulaciones de residuos plásticos, provocando graves problemas medio ambientales.

Debido a ello se han implementado restricciones y sanciones para productos y empresas que las incumplen. También han aumentado las investigaciones de estos materiales para conseguir reducir su efecto contaminante en el medio ambiente. Otra alternativa que se investiga es la utilización de materiales de origen más sostenible, de origen de fuentes renovables y biodegradables.

En primer lugar se va a optimizar la matriz polimérica biodegradable con un estudio de propiedades mecánicas y térmicas de un *blend* de PLA-PHB plastificado /compatibilizado con aceite de maíz epoxidado (ECO) y aceite de maíz maleinizado

En segundo lugar se van a preparar nanopartículas orgánicas extraídas de residuos vegetales obtenidas de mate, tomillo y té negro. Todo ello con el objetivo de obtener un material eco-eficiente biodegradable, con propiedades agregadas sin aumentar el coste de producción.

II.2. Planificación de investigación

Con el fin de obtener los objetivos planteados se ha utilizado la siguiente metodología:

- **Fase 1:** Obtención y caracterización del *blend* usando ECO y MCO.
 - **Tarea 1.1.** Caracterización de propiedades mecánicas.
Ensayo tracción, flexión, dureza e impacto.
 - **Tarea 1.2.** Realización de los ensayos de análisis térmico.
Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).
 - **Tarea 1.3.** Realización de los ensayos de análisis termo mecánicos.
Ensayos con VICAT y HDT
 - **Tarea 1.4.** Caracterización de la superficie de fractura.
Análisis de la superficie con la utilización de un microscopio electrónico de barrido.
 - **Tarea 1.4.** Estudio del proceso de degradación.
 - **Tarea 1.5.** Análisis de los resultados obtenidos.
- **Fase 2:** Obtención y preparación de los materiales.
 - **Tarea 2.1.** Realización del proceso de maleinizado del aceite de maíz.
 - **Tarea 2.2.** Proceso de extracción de nanopartículas de los residuos vegetales.
- **Fase 3:** Procesado de extrusión.
 - **Tarea 3.1.** Preparación de las formulaciones.
Se prepara PLA, PLA+PHB, PLA+PHB+MCO, como muestras de referencia.
Incorporación de las nanopartículas de mate, té negro y tomillo.
 - **Tarea 3.2.** Extrusión de las mezclas.
- **Fase 4:** Extrusión de las formulaciones en forma de films.
 - **Tarea 4.1.** Extrusión en forma de films para caracterización
- **Fase 5:** Caracterización de las nanopartículas obtenidas.

II. Objetivos

- **Tarea 5.1.** Análisis de microscopia electrónica de transmisión (TEM).
- **Tarea 5.2.** Caracterización química de las nanopartículas.
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier por reflectancia total atenuada (FTIR).
- **Tarea 5.3.** Análisis termogravimétrico (TGA) de las nanopartículas.
- **Fase 6:** Caracterización de los materiales.
 - **Tarea 6.1.** Realización del ensayo de propiedades mecánicas.
Ensayos de tracción.
 - **Tarea 6.2.** Realización de los ensayos de análisis térmico.
Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).
 - **Tarea 6.3.** Velocidad transmisión de oxígeno (OTR).
 - **Tarea 6.4.** Caracterización de apariencia visual.
Ensayo de colorimetría y apariencia visual.
- **Fase 7:** Análisis de los resultados y conclusiones.

**III. Desarrollo de *blend* PLA-
PHB con aceite de maíz
modificado**

**Desarrollo de *blend* PLA-
PHB con aceite de maíz
modificado**

III. Desarrollo de formulación inicial

Previamente se realizó un proceso de optimización de la matriz base utilizada. El material empleado como matriz va a ser el poli ácido láctico (PLA), material que tiene buenas propiedades como su biocompatibilidad, alta resistencia aunque es un material con una baja ductilidad. Con el objetivo de mejorar esta última característica se realizara una mezcla con otro polímero, en este caso con poli-B-hidroxibutirato (PHB). La mezcla de biomateriales es de una PLA (75%) y PHB (25%). Para conseguir mejorar la miscibilidad entre materiales se pueden emplear plastificantes, moléculas de bajo peso molecular que generalmente mejoran la ductilidad y el procesado de los polímeros. Por ello, se han utilizado diferentes porcentajes de aceite de maíz maleinizado (MCO) y aceite de maíz epoxidado (ECO) como plastificantes y compatibilizadores.

Para ambos plastificantes se utilizaron 1, 2,5, 5, 7,5 y 10 por ciento en peso respecto a la formulación inicial. El proceso para la preparación de los materiales es el siguiente; primeramente se secaron los diferentes componentes de las formulaciones en una estufa durante 24 horas a una temperatura de 60°C para prevenir los efectos negativos de la humedad. A continuación, los materiales se mezclaron empleando una extrusora, el resultado se trituro y se inyectó para dar forma a los distintos materiales de probetas normalizadas.

A continuación, se presentaran el experimental seguido para la obtención de las formulaciones y los resultados obtenidos en los diferentes ensayos de caracterización.

III.1. Experimental

III.1.1. Materiales

Los materiales empleados para realización de los *blends* son, primeramente ácido poliláctico (PLA), suministrado por Nature Works LLC, con sede en Minnetonka, Minnesota (EEUU). El nombre comercial del PLA utilizado es Biopolymer 2003D. Como co-polímero se ha empleado ácido polihidroxibutirico (PHB), suministrado por Biomer, con sede en Krailling (Alemania). El nombre comercial del PHB utilizado es P226E. Finalmete, como plastificante y compatibilizante se ha utilizado aceite de maíz de grado alimentario modificado.

III.1.2. Modificación del aceite de maíz

Los procesos de modificación del aceite de maíz se llevaron a cabo en un matraz de fondo redondo de tres cuellos, con una capacidad de 500 mL para incorporar todos los elementos necesarios. Uno de ellos se utilizó para introducir los reactivos, otro para el control de temperatura y el central para conectar el condensador de reflujo.

III.1.2.1. Proceso de epoxidación del aceite

El proceso comenzó añadiendo 182,0 g de aceite de maíz en el matraz, hasta que se alcanzaron los 50-55 °C con agitación magnética. A continuación se añadieron 18,64 ml de ácido acético hasta que la temperatura se estabilizó en 60 °C, entonces se añadió gota a gota una mezcla de 182,70 ml de peróxido de hidrógeno (proporción 3:1 M (peróxido:aceite)) con 1,46 ml de ácido sulfúrico, la adición lenta de esta mezcla se hizo para evitar la reacción exotérmica y con el manto de calentamiento apagado. Una vez terminada la adición de esta mezcla y controlada la reacción, se aumentó la temperatura de trabajo entre 80 - 85°C durante 8 horas.

III. Desarrollo de formulación inicial

Se tomaron muestras en cada hora del proceso de epoxidación según los métodos ASTM D1652-97 e ISO 3961:2009 de oxígeno oxirano. Antes del ensayo, las muestras se lavaron con agua destilada y se purificaron durante 30 minutos en una centrífuga a 4000 rpm. La figura 1 muestra una representación esquemática del proceso de epoxidación.

III.1.2.2. Proceso de maleinizado del aceite

Para el proceso de maleinizado, la relación de maleinización utilizada fue de 2,4:1, siguiendo las recomendaciones de trabajos anteriores [50-51]. Se utilizaron 27 g de anhídrido maleico (AM) y 300 g de aceite de maíz, el proceso de epoxidación se realizó en tres etapas a diferentes temperaturas, 180, 200 y 220 °C, y se tomaron muestras para el cálculo del valor ácido (AV) cada 60 minutos. Inicialmente, se introdujo el aceite en el matraz redondo y cuando alcanzó la temperatura de 180 °C, se añadieron 9 g de AM (1/3 del total). Esta temperatura se mantuvo durante una hora y se aumentó a 200 °C, luego se añadieron otros 9 g de AM y se mantuvo de nuevo durante 1 hora y se realizó el mismo proceso a 220 °C. Finalmente, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente.

III.1.3. Preparación de las muestras

El proceso para la preparación de las formulaciones fue el siguiente; primeramente se prepararon distintas mezclas con un 75% de PLA, un 25% de PHB, y con distintos porcentajes de aceite de maíz epoxidado y maleinizado. Para conseguir las mezclas se ha utilizado una balanza de precisión, en la cual se han pesado las mezclas. Las mezclas se han dejado secar un mínimo de 24 horas a 60°C.

Para conseguir una homogeneidad en las mezclas se realiza un proceso de extrusión. El programa de temperaturas utilizado es para las diferentes zonas de la extrusora es el siguiente; 175-180-180-185°C, desde la tolva a la boquilla de extrusión, respectivamente. Las temperaturas han sido elegidas teniendo en cuenta los puntos de fusión tanto del PLA como del PHB, para evitar la degradación de algún material que provocaría daños en las probetas de ensayo, y una distorsión desfavorable en los resultados finales.

Al terminar el proceso de extrusión, el material se ha triturado utilizando una trituradora, hasta conseguir reducir el material al tamaño de la granza. El material triturado se utiliza en una inyectora, para finalmente conseguir probetas normalizadas y emplearlas en las diferentes pruebas de caracterización. Las temperaturas de inyección, han sido elegidas según las proporcionadas por el proveedor. El programa de temperaturas elegido es el siguiente, 175-180-185 °C, desde la tolva a la boquilla de inyección, respectivamente.

Las formulaciones obtenidas, y que posteriormente se van a caracterizar se presentan en la Tabla 1.

III. Desarrollo de formulación inicial

Tabla 1. Formulaciones procesadas.

Code	PLA (wt%)	PHB (wt%)	ECO (phr)	MCO (phr)
PLA	100	-	-	-
PLA-PHB	75	25	-	-
PLA-PHB-1%ECO	75	25	1	-
PLA-PHB-2.5%ECO	75	25	2.5	-
PLA-PHB-5%ECO	75	25	5	-
PLA-PHB-7.5%ECO	75	25	7.5	-
PLA-PHB-10%ECO	75	25	10	-
PLA-PHB-1%MCO	75	25	-	1
PLA-PHB-2.5%MCO	75	25	-	2.5
PLA-PHB-5%MCO	75	25	-	5
PLA-PHB-7.5%MCO	75	25	-	7.5
PLA-PHB-10%MCO	75	25	-	10

III.2. Técnicas experimentales

III.2.1. Pruebas de propiedades mecánicas

La caracterización mecánica se realizó con ensayos de tracción, flexión, impacto y dureza. La caracterización de los ensayos de tracción y flexión se realizó en una máquina de ensayos universal ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España). Se ensayaron un mínimo de cinco probetas diferentes utilizando una célula de carga de 5 KN. La velocidad utilizada en los ensayos es de 5 mm/min, a temperatura ambiente. Para el ensayo de tracción se siguieron los parámetros definidos en la norma ISO 527-1:2019 y para el ensayo de flexión se utilizó la norma ISO 178:2019.

Para conocer la cantidad de energía absorbida por el material en caso de impacto, el ensayo se ha realizado con un péndulo Charpy de 6 J (Metrotec, San Sebastián, España). Se han realizado cinco mediciones, con probetas de tipo flexión, sin entalladura. Los parámetros seguidos en el ensayo son los definidos en la norma ISO 179-1:2010.

Finalmente, para conocer la dureza superficial, se ha realizado un ensayo de dureza superficial. Se han realizado cinco mediciones en diferentes puntos de la superficie de varias probetas. Se utilizó un durómetro de escala Shore D, modelo 673-D de JBA S.A. (Instrumentos JBot, S.A. Barcelona). Los parámetros seguidos en el ensayo son los definidos en la norma ISO 868:2003.

III. 2.2. Técnicas termo-mecánicas

Para conocer los efectos de la temperatura en las propiedades mecánicas de los materiales, se realizó un estudio de la temperatura de reblandecimiento (VICAT) y de la temperatura de flexión térmica (HDT). Ambos ensayos se han realizado con un modelo Metrotec (San Sebastián, España). Los parámetros para el ensayo VICAT han sido el método B50, definido en la norma ISO 306. La norma establece una carga de 50 N, y elevar la temperatura a 50 C/h hasta que el penetrador penetre 1 mm en la muestra. Para el ensayo HDT se utilizó el procedimiento B de la norma ISO 75-1:2013. La norma

III. Desarrollo de formulación inicial

determina el uso de una carga de 0,45 MPa, utilizando un peso de 74 g y realizando el ensayo a 120 C/min hasta alcanzar 0,31 mm de deformación.

III.2.3. Técnicas térmicas

La miscibilidad de las muestras en cuanto a sus propiedades térmicas se comprobó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las pruebas de calorimetría diferencial de barrido se llevaron a cabo en un Mettler - Toledo 882e (Mettler - Toledo S.A.E., Barcelona, España). El rango de peso de las muestras fue de 5 - 10 mg, con un programa de calentamiento inicial de -50 a 180 °C para eliminar la historia térmica, antes y reducir la temperatura de 180 a -50 °C, y finalmente un segundo calentamiento de -50 a 220 calentando 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno con un flujo de nitrógeno de 66 mL min⁻¹. Con esta técnica se tratan la temperatura de transición vítrea (T_g), el pico de cristalización en frío (T_{cc}) y la temperatura del pico de fusión (T_m) de las formulaciones de las mezclas de PLA. El grado de cristalización (X%) se calcula con la fórmula de la ecuación:

$$X_c(\%) = 100 * \frac{|\Delta H_{CC} + \Delta H_m|}{\Delta H_m(100\%)} * \frac{1}{W_{PLA}}$$

Donde ΔH_{CC} es la entalpía de cristalización en frío, ΔH_m es la entalpía de fusión, $\Delta H_m(100\%)$ es la entalpía de fusión teórica para una estructura de PLA totalmente cristalina y W_{PLA} es la fracción de peso de PLA.

Las muestras se sometieron a un análisis termogravimétrico. Los análisis termogravimétricos se realizaron con una balanza térmica (TGA), modelo TGA PT1000 de Linseis Inc. (Selb, Alemania). Las muestras analizadas tienen un peso entre 15 - 20 mg, con el programa de temperatura de 30 °C a 700 °C con una velocidad de 10 °C min⁻¹ y con un flujo de nitrógeno constante de 30 mL min⁻¹.

III. 2.4. FESEM

La morfología de las mezclas se analizó con un microscopio ZEISS ULTRA de Oxford Instruments (Oxfordshire, Reino Unido) utilizando una tensión de aceleración de 1,5 KV. Las muestras analizadas fueron las probetas de impacto rotas, a las que se les aplicó una fina capa de platino, utilizando un recubridor de alto vacío EM MED0200 de Leica Microsystems (Buffalo Grove, Illionois, EE.UU.).

III.2.5. Estudio de degradación

El estudio para comprobar el grado de desintegración de las muestras, se ha realizado un ensayo de degradación según la norma ISO 20200:2015. El material de ensayo se corta en fragmentos de 25x25 mm, se realizan ocho fragmentos de cada tipo de material. Las muestras se entierran en compost en un reactor, tanto la composición del compost como las condiciones del ensayo están definidas en la norma.

III. Desarrollo de formulación inicial

III.3. Caracterización de los materiales

III.3.1. Propiedades mecánicas

III.3.1.1. Ensayo a tracción y flexión

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de tracción y flexión. Para su correcta interpretación se presentan los valores en tablas y gráficos.

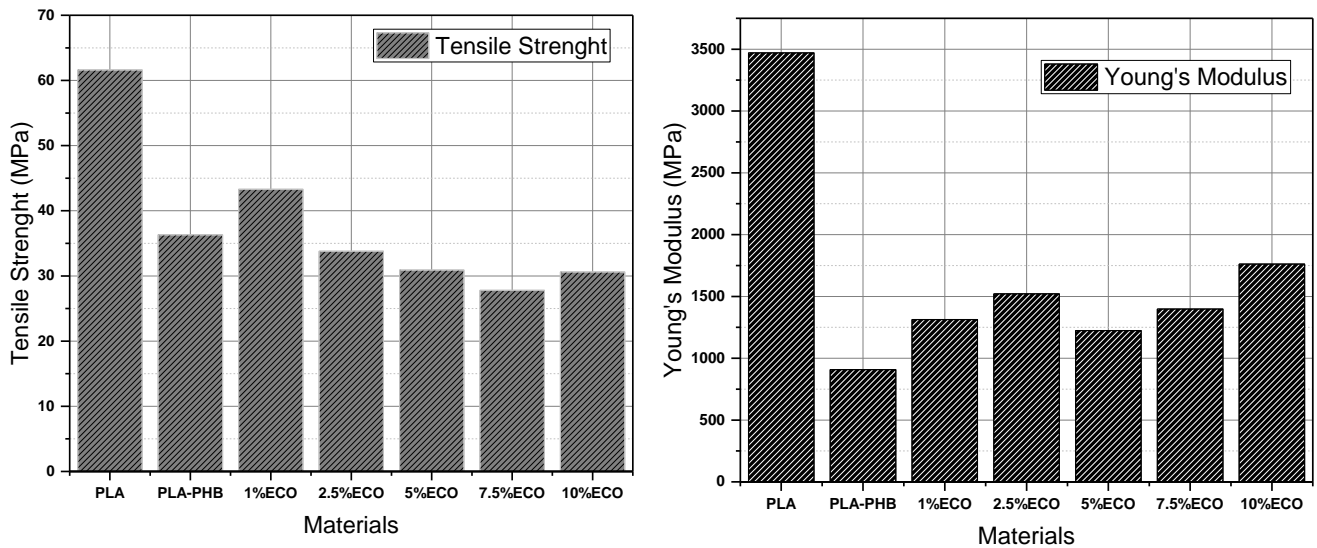


Figura 20. Resultados de tracción máxima (Izquierda) y Modulo de Young (Derecha) de ECO.

La formulación de PLA-PHB posee una resistencia a tracción máxima de 36.3 MPa, con un alargamiento a la rotura de 33.9 %. El módulo de elasticidad se define por la relación resistencia a alargamiento en la región lineal, en este caso de 907.8 MPa. Observando la Figura 20, se puede ver que ambos plastificantes varían los resultados de la formulación inicial.

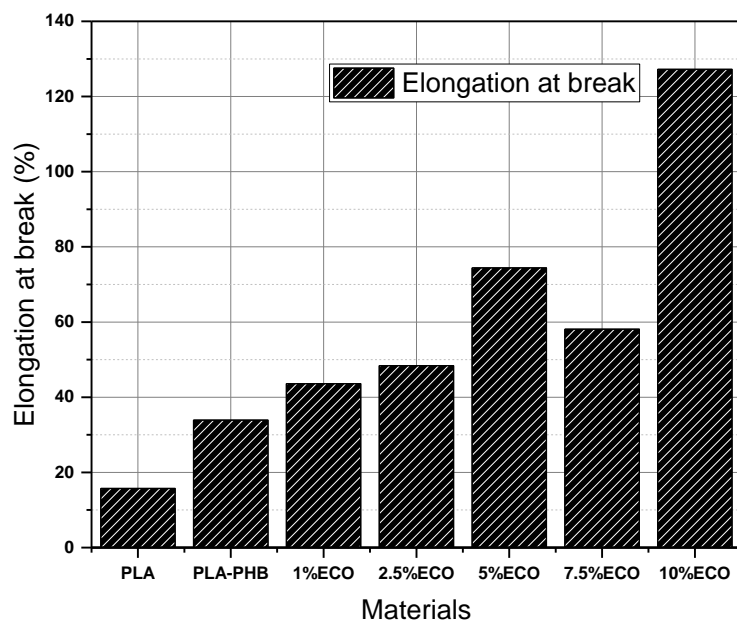


Figura 21. Resultados de alargamiento a la rotura de ECO.

III. Desarrollo de formulación inicial

La incorporación de un 1 wt% de ECO, provoca un aumento de la resistencia a tracción con un valor de 43.3 MPa, con un alargamiento a la rotura de 43.6%. El módulo de elasticidad también ha aumentado a 1312.6 MPa. Para el caso de la incorporación de un 10 wt% de ECO la resistencia a tracción se reduce en comparación con la formulación inicial 30.6 MPa, aunque dicha formulación consigue los valores de alargamiento a la rotura más elevados 127.2%. Para el módulo de elasticidad también se observa un aumento 1761 MPa [52].

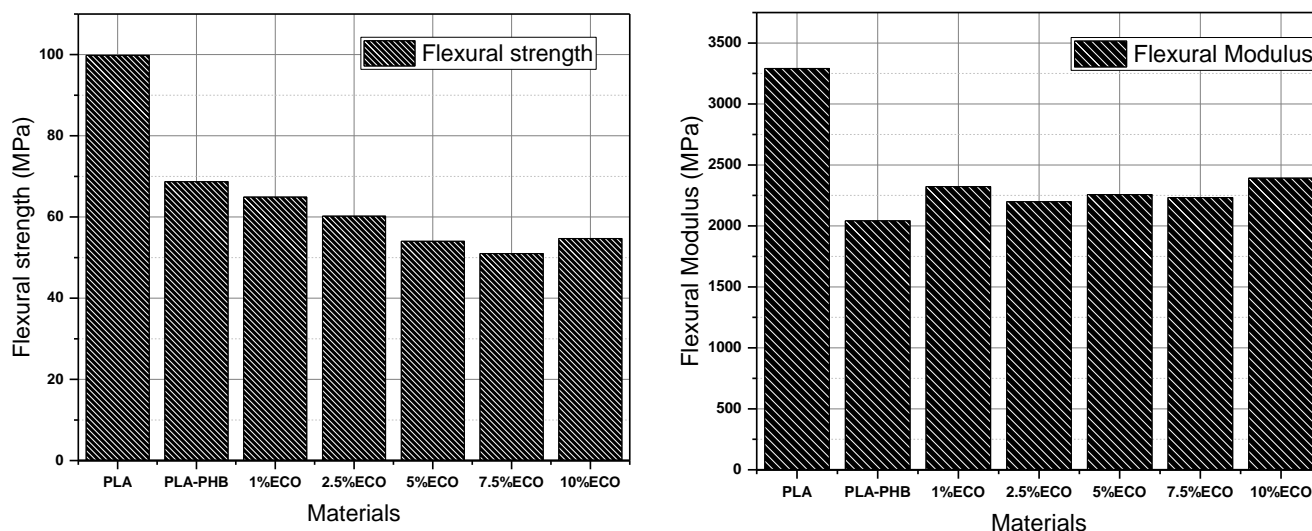


Figura 22. Resultados de flexión máxima (Izquierda) y Modulo de flexión (Derecha) de ECO.

Para el caso de los resultados del ensayo a flexión, la formulación inicial consigue una resistencia máxima a flexión de 68.7 MPa, con un módulo de elasticidad a flexión de 2041.6 MPa. La incorporación de 1 wt% de ECO a la formulación consigue aumentar los valores de módulo a flexión, con 2322.6 MPa, para el caso de resistencia a flexión se reduce a 64.9 MPa. En la formulación que contiene un 10 wt% de ECO la resistencia máxima a flexión se reduce a 54.7 MPa, en lo que respecta al módulo a flexión se aumenta a 2391.9 MPa [52].

Tabla 2. Resultados de tracción y flexión para formulaciones con ECO

wt.% plasticizer ECO	Tensile strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at break (%)	Flexural Modulus (MPa)	Flexural strength (MPa)
PLA-PHB	35.9 ± 3.2	533.2 ± 102.5	28.3 ± 6.7	2041.6 ± 91.9	68.7 ± 4.0
1	35.8 ± 1.6	1038.4 ± 168.6	28.0 ± 4.0	2322.6 ± 153.7	64.9 ± 2.9
2.5	32.6 ± 1.2	1521.2 ± 21.7	38.0 ± 5.1	2198.2 ± 195.4	60.2 ± 0.7
5	30.5 ± 0.4	1131.2 ± 181.9	49.6 ± 12.7	2256.8 ± 84.2	54.0 ± 3.6
7.5	27.8 ± 1.2	1667.6 ± 206.7	58.1 ± 9.9	2232.7 ± 115.4	51.0 ± 0.6
10	30.5 ± 0.9	1707.1 ± 48.1	127.2 ± 48.1	2391.9 ± 64.3	54.7 ± 0.6

III. Desarrollo de formulación inicial

Comparando las demás formulaciones con contenido de ECO, con la formulación inicial se observa un aumento la ductilidad, habiendo conseguido aumentar los valores de alargamiento a la rotura y el módulo de elasticidad a tracción. Para el caso de la resistencia a tracción se observa una variación, tanto con valores mayores como inferiores.

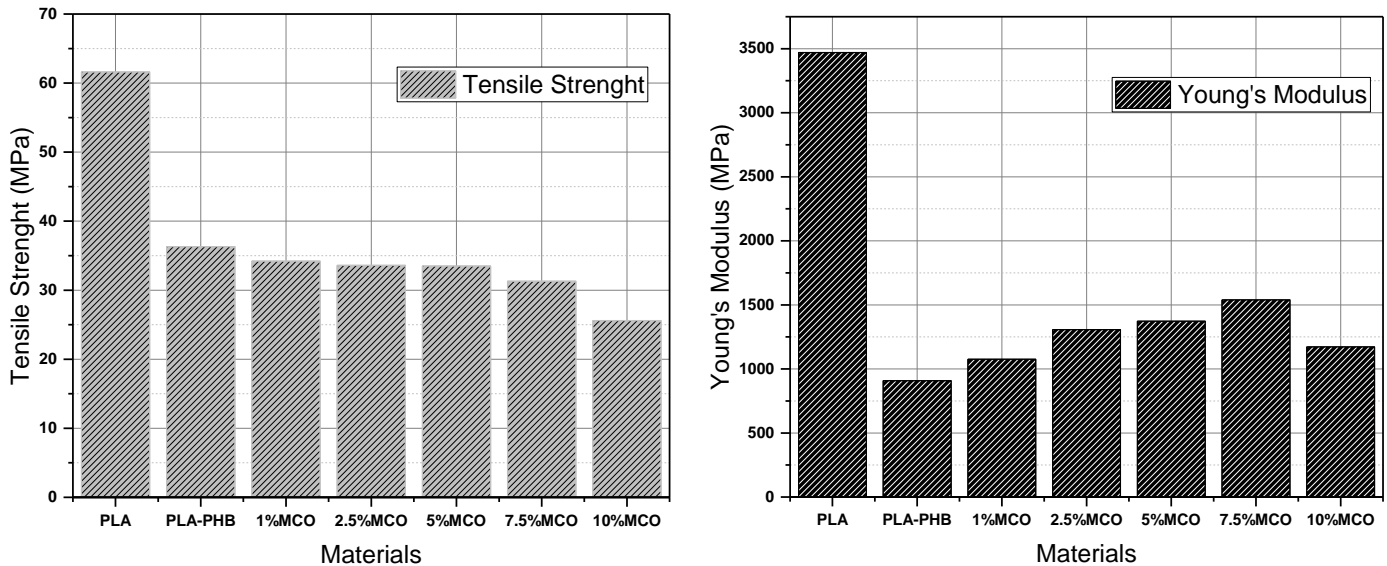


Figura 23. Resultados de tracción máxima (Izquierda) y Modulo de Young (Derecha) de MCO.

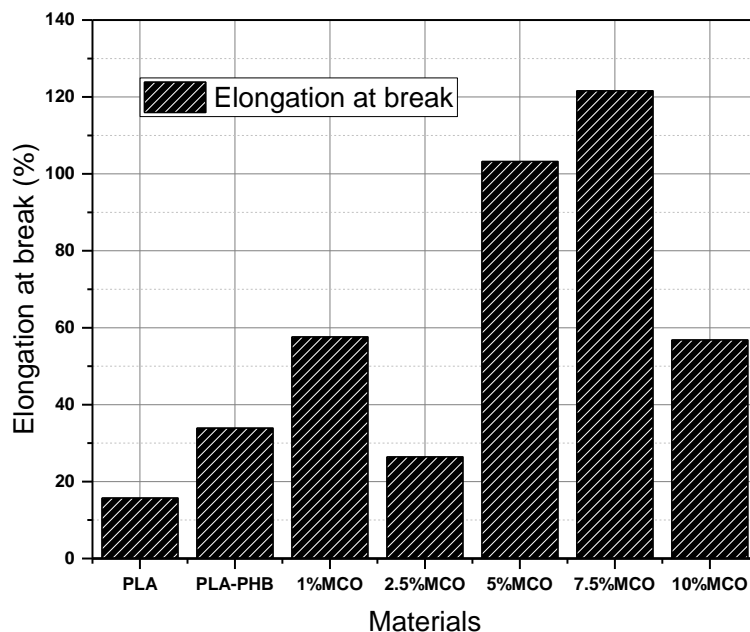


Figura 24. Resultados de alargamiento a la rotura de MCO.

III. Desarrollo de formulación inicial

La incorporación de un 1 wt% de MCO, provoca ligera disminución de la resistencia a tracción con un valor de 34.2 MPa, con un aumento del alargamiento a la rotura de 57.6% Para el caso del módulo de elasticidad se observa un aumento de 1074.9 MPa. Para el caso de la incorporación de un 10 wt% de MCO la resistencia a tracción se reduce, 25.6 MPa, para el caso del alargamiento a la rotura aumenta a 56.8 %. Para el módulo de elasticidad se observa un valor de 1171.4 MPa (Figura 23) [52].

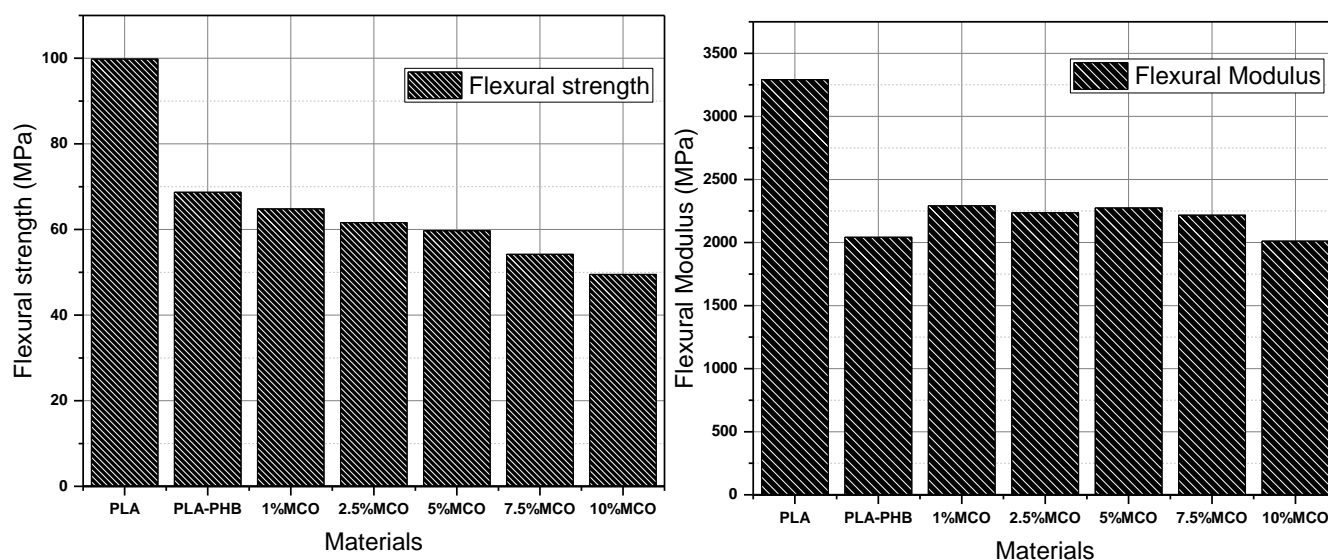


Figura 25. Resultados de flexión máxima (Izquierda) y Modulo de flexión (Derecha) de MCO.

La incorporación de 1 wt% de MCO como plastificante, provoca una disminución de la resistencia a flexión con respecto a la formulación inicial, 64.8 MPa. El modulo a flexión se aumenta a 2290.9 MPa. La formulación con un 10 wt% de MCO reduce considerablemente la resistencia a flexión y el modulo a flexión, 49.5 MPa y 2010.5 MPa respectivamente [52].

Tabla 3. Resultados de tracción y flexión para formulaciones con MCO.

wt.% plasticizer MCO	Tensile strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at break (%)	Flexural Modulus (MPa)	Flexural strength (MPa)
PLA	61.6 ± 2.7	3470.2 ± 17.3	15.7 ± 2.7	3290.5 ± 83.5	99.8 ± 6.5
1	33.1 ± 1.6	1189.5 ± 114.8	57.6 ± 18.3	2290.9 ± 50.1	64.8 ± 3.1
2.5	33.6 ± 1.3	1403.3 ± 236.8	26.4 ± 4.8	2235.3 ± 91.0	61.6 ± 1.5
5	32.2 ± 1.2	1372.6 ± 213.6	130 ± 30	2273.6 ± 260.6	59.7 ± 1.0
7.5	30.9 ± 0.93	1645.1 ± 54.4	73.5 ± 29.6	2216.2 ± 100.3	54.2 ± 2.1
10	26.7 ± 1.7	1266.7 ± 102.3	40.8 ± 9.3	2010.5 ± 92.8	49.5 ± 1.5

Comparando los resultados de MCO, se observa que la incorporación provoca un aumento en los valores de alargamiento a la rotura, y de módulo de elasticidad. Para el caso de la resistencia a tracción se observa una ligera disminución, que disminuye en función del aumento de plastificante en la formulación.

III. Desarrollo de formulación inicial

Ambos plastificantes consiguen un aumento en la ductilidad de la formulación inicial como se puede observar en los valores del alargamiento a la rotura. Para el caso de la resistencia a tracción se observa una variación, aumentando el porcentaje de plastificante en la formulación los valores disminuyen. Los valores de modulo elástico a tracción consiguen una variación, aunque en ambos casos se consiguen valores por encima de la formulación inicial.

Ambos plastificantes consiguen reducir la resistencia máxima a flexión de la formulación inicial, de tal manera que a mayores porcentajes de plastificante menores valores de resistencia a flexión. Para el caso de módulo de elasticidad a flexión ambos plastificantes aumentan dichos valores, exceptuando la formulación con 10 wt% de MCO [52].

III.3.1.2. Ensayo a impacto y dureza

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de impacto y dureza (Figura 26). Para su correcta interpretación se presentan los valores en tablas y gráficos.

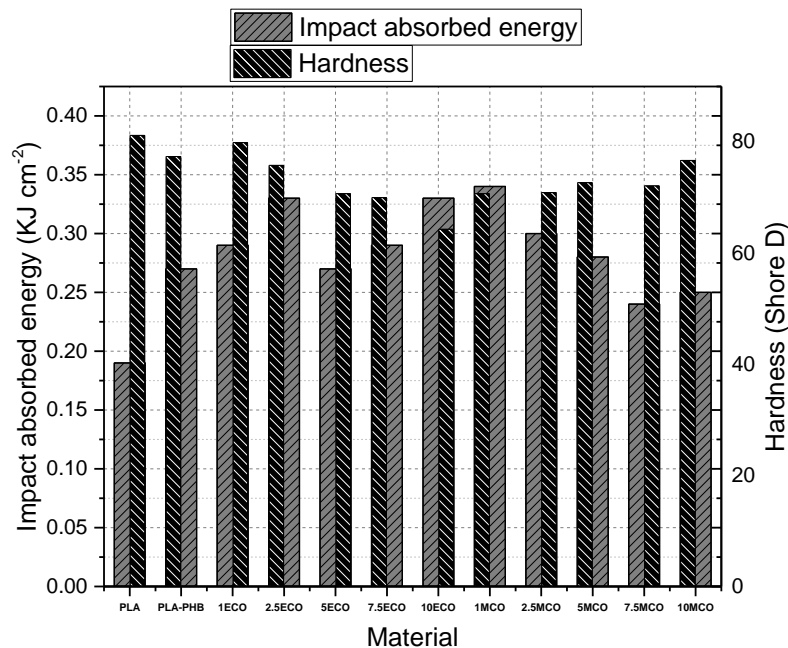


Figura 26. Resultados de impacto y dureza.

En el ensayo a impacto la formulación inicial consigue un valor 0,27 KJ/cm², la incorporación de ECO como plastificante a formulación consigue aumentar la ductilidad, consiguiendo aumentar o igualar los valores. Los porcentajes de 2.5 wt% y 10 wt%, son los que más han aumentado la ductilidad de la formulación inicial con valores de 0,33 KJ/cm² (Tabla 4).

Para el caso del MCO como plastificante, las formulaciones con menores porcentajes consiguen aumentar la ductilidad de la formulación inicial. Los porcentajes con altos valores de plastificante reducen los valores obtenidos en resistencia a impacto.

III. Desarrollo de formulación inicial

En comparación, los valores obtenidos por el plastificante de ECO consiguen mayores valores en resistencia a impacto. Para el caso del plastificante de MCO la ductilidad se reduce en los altos porcentajes con plastificante.

Tabla 4. Resultados de impacto y dureza para ambos plastificantes.

wt.% ECO plasticizer	Hardness Shore D	wt.% MCO plasticizer	Hardness Shore D
PLA-PHB	77.4 ± 3.5	PLA	81,2 ± 1,61
1	79.9 ± 2.6	1	70.7 ± 5.0
2.5	75.8 ± 3.2	2.5	70.9 ± 1.7
5	70.7 ± 1.9	5	72.7 ± 3.1
7.5	70.0 ± 0.7	7.5	72.1 ± 2.8
10	64.3 ± 1.4	10	76.7 ± 2.2

En el ensayo de dureza, la formulación inicial consigue un valor de 77.4. Al incorporar ECO a la formulación inicial los valores de dureza se reducen, exceptuando la formulación con 1 wt% de ECO, 79.9. Al añadir ECO como plastificante a la formulación inicial los valores de dureza se reducen al aumentar la cantidad de plastificante en la formulación. Al incorporar a la formulación MCO, la dureza se reduce para todos los porcentajes. En este caso al aumentar los porcentajes de MCO a la formulación la dureza aumenta ligeramente, siendo la formulación con un 10 wt% de MCO la que consigue valores más elevados, 76.7. Comparando ambos plastificantes, ambos consiguen valores similares para porcentajes de plastificante diferentes. Finalmente, los valores que obtiene el PLA sin aditivos son los más elevados, por lo tanto la incorporación tanto de PHB como de plastificantes vegetales ha reducido la dureza del material (Tabla 4).

III.3.2. Propiedades termo-mecánicas

Comparando los resultados obtenidos en las nuevas formulaciones y el material sin aditivos, se observa que los valores de PLA son los más elevados en HDT, 55.8 °C. Todo lo contrario para los valores que se obtienen en VST, donde el PLA obtiene los valores más bajos con diferencia, 36.1°C (Tabla 5).

Por lo tanto, la incorporación de PHB y aceites vegetales a una matriz de PLA consigue reducir ligeramente los valores obtenidos en HDT, esto es debido a que la incorporación del biomaterial y los plastificantes reducen la temperatura de transición vítrea (como se observara más adelante en el apartado de DSC) y con ello la deformación la deformación bajo altas temperaturas (Tabla 5).

Finalmente, en los resultados de VST se observa que la incorporación de biomateriales y plastificantes, aumenta los valores obtenidos en VST por el PLA. La incorporación de dichos materiales, provoca que la dureza no se vea tan afectada cuando se eleva al PLA a temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea (Tabla 5).

III. Desarrollo de formulación inicial

Tabla 5. Resultados de propiedades termo mecánicas, HDT y VICAT.

Code	Heat deflection temperature, HDT (°C)	Vicat softening temperature, VST (°C)
PLA	55.8	58.5
PLA - PHB	52.5	53.8
PLA - PHB - 1 % ECO	54.2	53.5
PLA - PHB - 2.5% ECO	54.5	53.7
PLA - PHB - 5% ECO	52.4	54.3
PLA - PHB - 7.5% ECO	54.2	53.3
PLA - PHB - 10% ECO	53.8	54.0
PLA - PHB - 1% MCO	55.5	53.6
PLA - PHB - 2.5% MCO	54.4	53.3
PLA - PHB - 5% MCO	54.4	53.0
PLA - PHB - 7.5% MCO	54.1	53.7
PLA - PHB - 10% MCO	55.0	52.6

III.3.3. Propiedades térmicas

III.3.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En los resultados obtenidos en el ensayo de DSC se observa una similitud en las curvas que contienen MCO, a diferencia la cantidad de energía que necesitan las formulaciones analizadas en los puntos de fusión (Figura 27).

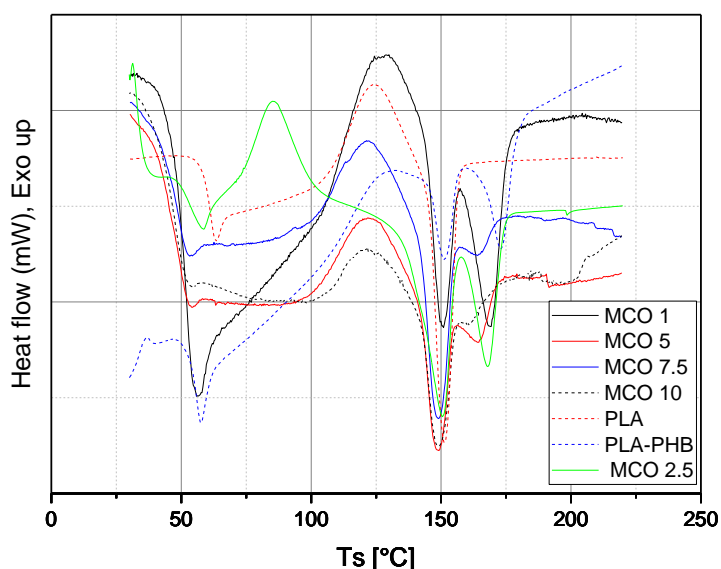


Figura 27. Curvas de DSC para las formulaciones de MCO.

Los valores de DSC para las formulaciones con plastificante de tipo MCO se representan en la siguiente Tabla 6.

III. Desarrollo de formulación inicial

Tabla 6. Resultados de DSC para las formulaciones de MCO.

Code	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)	PHB T _m (°C)
PLA-PHB	56.1	121.6	2.2	151.5	2.7	0.7	173.3
PLA – PHB - 1% MCO	52.1	122.8	1.7	149.6	1.4	0.3	169.3
PLA – PHB - 2.5% MCO	47.3	122.4	0.9	149.8	1.2	0.4	166.1
PLA – PHB - 5% MCO	49.7	121.8	2.3	148.2	2.7	0.5	165.5
PLA – PHB - 7.5% MCO	49.6	122.1	2.6	148.2	4.1	2.4	165.1
PLA – PHB - 10% MCO	48.2	121.6	1.6	148.8	2.4	1.6	159.6

La incorporación de PHB a la matriz de PLA, con un valor inicial de 61,3°C, reduce la temperatura de transición vítrea con un valor de 56,1°C. Al emplear aceite de maíz maleinizado como plastificante la T_g se reduce para todos los porcentajes. Los valores obtenidos con MCO son similares, obteniendo con la formulación de 1 MCO los valores más elevados, 52,14 °C.

En lo que respecta a la temperatura de cristalización al incorporar PHB a la matriz de PLA, los valores no varían significativamente. De la misma manera, la incorporación de MCO a la formulación no varía significativamente los valores de T_{cc}, aunque se aprecia un ligero aumento siendo la mezcla con 1 MCO la que mayor valor obtiene, 122,8°C.

Para los valores de entalpia necesaria para la temperatura de cristalización se observa que tanto la incorporación de PHB como para ambos plastificantes reducen la entalpia empleada para el proceso exotérmico.

En los valores obtenidos en la temperatura de fusión la incorporación de PHB a la matriz de PLA, con un valor inicial de 151.2 °C, varía ligeramente. La incorporación de MCO reduce dicha temperatura para todos los porcentajes.

En los resultados obtenidos en el ensayo de DSC se observa una similitud en las curvas que contienen ECO, a diferencia la cantidad de energía que necesitan las formulaciones analizadas en los puntos de fusión (Figura 28).

III. Desarrollo de formulación inicial

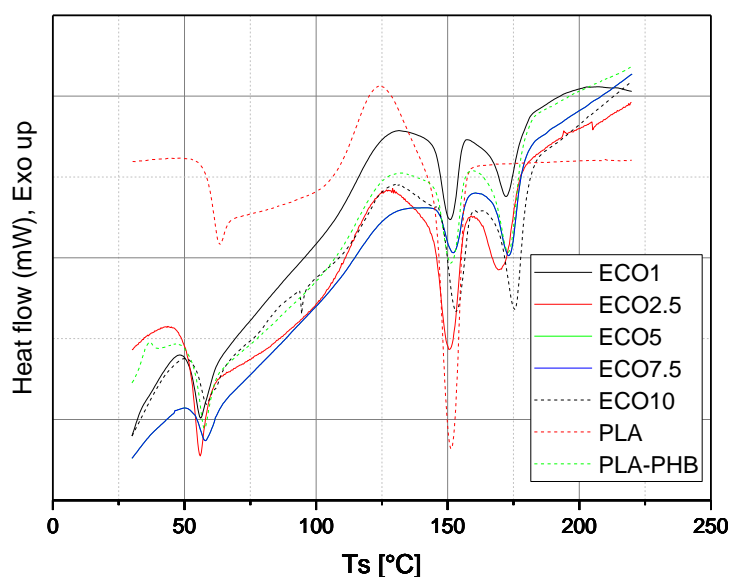


Figura 28. Curvas de DSC para las formulaciones de ECO.

Los valores de DSC para las formulaciones con plastificante de tipo ECO se representan en la siguiente Tabla 7.

Tabla 7. Resultados de DSC para las formulaciones de ECO.

Code	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	PHB T_m (°C)
PLA	61.3	121.9	9.1	151.2	15.7	7.1	-
PLA – PHB - 1% ECO	54.4	125.6	2.3	151	2.7	0.7	173.3
PLA – PHB - 2.5% ECO	54.4	125.1	2.6	150.6	3.8	1.7	171.7
PLA – PHB - 5% ECO	54.1	125.2	1.5	151.2	2.6	1.6	173.9
PLA – PHB - 7.5% ECO	54.2	127.1	1.2	150.3	2.5	1.9	172.7
PLA – PHB - 10% ECO	54.6	126.7	2.6	151.8	4.1	2.7	175.7

La incorporación de ECO a la formulación, se observa que se reducen los valores de T_g para todos los porcentajes. Los valores obtenidos con ECO son todos similares entre 54 -55 °C. En lo que respecta a la temperatura de cristalización la incorporación de ECO la incorporación aumenta los valores de T_{cc} para todos los porcentajes, la mezcla con un porcentaje de 7.5 ECO la que mayores valores obtiene, 127.1 °C. En los valores de temperatura de fusión, al incorporar ECO a la formulación los valores aumentan, con un porcentaje de 10 ECO se obtienen mayores valores, 151.8°C (Tabla 7).

Los valores de entalpia necesaria durante el proceso de fusión se observa que en todas las formulaciones se reduce los valores, teniendo un valor de entalpia inicial al PLA de 15.7, por lo tanto reduciendo la cantidad de energía necesaria para que el material alcance su punto de fusión. El PLA obtiene un grado de cristalización de 7.1, la incorporación de PHB reduce dicho valor a 0.7. La incorporación de MCO reduce los valores de grado de cristalización, en comparación al PLA y la formulación inicial. Cabe añadir que para altos porcentajes de plastificante aumenta el grado de cristalización.

III. Desarrollo de formulación inicial

Comparando ambos plastificantes, el plastificante MCO reduce más los valores de T_g , comparándolo con los valores de ECO. La incorporación de ECO obtiene unos valores inferiores que los obtenidos por el PLA. En comparación a la formulación inicial y a las mezclas con MCO, los porcentajes con ECO consiguen aumentar el grado de cristalización.

Los valores que se obtienen para T_m de PHB, se observa que la incorporación de plastificante MCO reduce los valores de dicha temperatura. Al aumentar el porcentaje de MCO la temperatura de fusión del PHB se reduce. Para las formulaciones con ECO como plastificante se observa que la incorporación del plastificante aumenta la temperatura de fusión. Obteniendo un aumento para la mayoría de las formulaciones, la formulación 10 ECO obtiene un valor más elevado, 175.7°C .

III.3.3.2. Ensayo de análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de la matriz de PLA con la incorporación de PHB y dos plastificantes distintos derivados del aceite de maíz ha sido evaluado por análisis termogravimétrico (TGA).

Las curvas obtenidas en el ensayo de TGA para las formulaciones con plastificante de tipo MCO son las representadas en la Figura 29. A partir de las cuales se obtendrán los valores más representativos. Además, en la gráfica se observa un zoom de la parte más representativa de estas, donde se observa un cambio en la masa de las muestras.

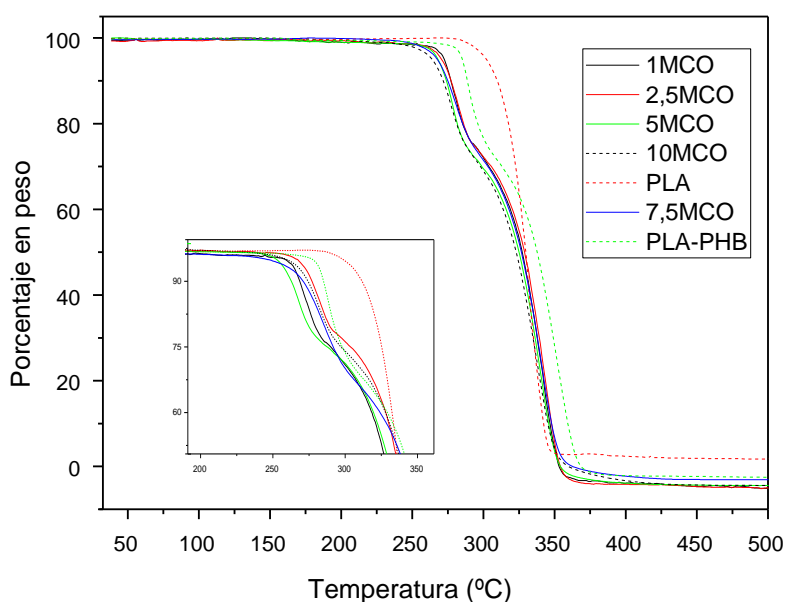


Figura 29. Curvas de TGA para formulaciones con MCO.

En la Tabla 8 se presentan los parámetros obtenidos en el ensayo, la temperatura a la cual la masa de las muestras se ha degradado un 5% y 90%, y mediante la derivada de las curvas obtenidas (DTG) se ha obtenido a que temperatura se degrada la muestra más rápidamente.

III. Desarrollo de formulación inicial

Tabla 8. Resultados de TGA para las formulaciones de MCO.

Code	T _{5%} (°C)	T _{MAX} (°C)	T _{90%} (°C)
PLA-PHB	286.4	349.1	359.4
PLA – PHB - 1% MCO	271	327.2	347.9
PLA – PHB - 2.5% MCO	270.1	339.2	348
PLA – PHB - 5% MCO	272.2	325.6	346.8
PLA – PHB - 7.5% MCO	269.1	323.2	345.9
PLA – PHB - 10% MCO	265.1	335.8	345.3

Comparando la temperatura a la que la muestra con solamente incorporación de PHB con las muestras con plastificantes, se observa que la incorporación de MCO reduce la temperatura a la que se degrada el 5% de las muestras. Observando los distintos porcentajes de las muestras con MCO se observa que una mayor incorporación de dicho plastificante reduce la temperatura a la que las muestras se degradan un 5%.

Las formulaciones con distintos porcentajes de MCO han obtenido unas temperaturas en las que las muestras se degradan más rápidamente, en este caso la formulación que contiene un 2.5% consigue unos valores más elevados de 339.2 °C, y la muestra que degrada a una menor temperatura es la que contiene un 7.5% con un valor de 323.2 °C.

Las curvas obtenidas en el ensayo de TGA para las formulaciones con plastificante de tipo ECO son las representadas en la Figura 30. A partir de las cuales se obtendrán los valores más representativos. Además, en la gráfica se observa un zoom de la parte más representativa de estas, donde se observa un cambio en la masa de las muestras.

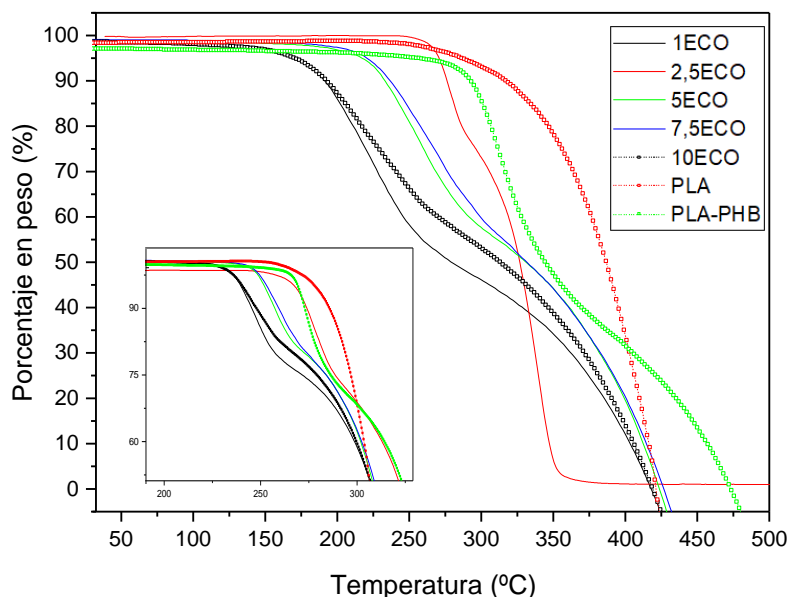


Figura 30. Curvas de TGA para formulaciones con ECO.

III. Desarrollo de formulación inicial

En la Tabla 9 se presentan los parámetros obtenidos en el ensayo, la temperatura a la cual la masa de las muestras se ha degradado un 5% y 90%, y mediante la derivada de las curvas obtenidas (DTG) se ha obtenido a que temperatura se degrada la muestra más rápidamente.

Tabla 9. Resultados de TGA para las formulaciones de ECO.

Code	T _{5%} (°C)	T _{MAX} (°C)	T _{90%} (°C)
PLA	311.3	330.5	342.6
PLA – PHB - 1% ECO	276.4	342.8	350.4
PLA – PHB - 2.5% ECO	278.1	339.1	349.6
PLA – PHB - 5% ECO	275.5	338.2	349.4
PLA – PHB - 7.5% ECO	275.5	338.2	347.6
PLA – PHB - 10% ECO	260.9	318.7	328.7

La incorporación de ECO a la formulación inicial consigue reducir la temperatura a la que se degrada el 5% de la muestra analizada. Observando los distintos porcentajes de las muestras con ECO a la formulación inicial, provoca que una mayor cantidad de ECO en la formulación reduce la temperatura a la que se degrada un 5% de la muestra.

Para los porcentajes de ECO se observa que la incorporación de dicho plastificante a la formulación inicial consigue reducir la temperatura máxima. De esta manera, al añadir un mayor porcentaje de ECO la temperatura a la cual la muestra se degrada más rápido se reduce, es decir el material se degrada a una menor temperatura.

Comparando las temperaturas a la que las muestras degradan un 5% de ambos plastificantes, las formulaciones con una incorporación de MCO consiguen unos menores valores en las temperaturas, por lo tanto se degradan más rápidamente. Para el caso de la temperatura en la que las muestras se degradan más rápidamente, es decir T_{max}, se observa que la incorporación de plastificantes a la muestra inicial reduce dicha temperatura. Comparando los resultados obtenidos por ambos plastificantes se observa que las muestras de MCO consiguen una velocidad de degradación a una menor temperatura que las muestras de ECO.

Comparando las temperaturas a las que las muestras se han degradado un 5%, se observa que el PLA obtiene unos valores más elevados que el resto de las formulaciones. Por lo que, la incorporación de un biopolímero, y aceite a la formulación consigue reducir la temperatura a la que se degrada el 5% de la muestra.

En lo que respecta a la temperatura a la cual la muestra se degrada más rápidamente, la incorporación de PHB aumenta la temperatura a la que el PLA se degrada. Al incorporar MCO como plastificante se observa que varía ligeramente. En la incorporación de ECO se observa que las formulaciones consiguen unas mayores temperaturas de degradación máxima.

En lo que respecta a la temperatura a la que la muestra se ha degradado un 90%, se observa que la incorporación de PHB y plastificante aumenta la temperatura, reduciendo la degradación de la muestra. Finalmente, para la temperatura en la que se ha degradado el 90% de la muestra se observa que la incorporación de un plastificante a la formulación

III. Desarrollo de formulación inicial

con biopolímeros reduce dicha temperatura. Comparando ambos plastificantes se observa que las formulaciones que contiene MCO consiguen unos valores de temperatura menores, que los obtenidos por ECO.

Las mezclas con distintos porcentajes de MCO consiguen una ligera variación, de manera que a mayores porcentajes de plastificante menor temperatura a la que se degrada el 90% de la muestra. Las formulaciones con ECO consiguen reducir dicho valor, de manera que aun mayor porcentaje de plastificante consigue una menor temperatura a la que el 90% de la muestra se degrada.

Por lo tanto, la incorporación de ambos plastificantes consiguen reducir las principales temperaturas analizadas en el TGA, de esta manera se concluye que al añadir aceites como plastificantes a la formulación inicial, el material degrada a una menor temperatura. Cabe añadir, que las formulaciones con plastificante de aceite de maíz maleinizado degradan a una menor temperatura, comparándolo con las muestras de aceite de maíz epoxidado.

III. 3.4. Estudio de degradación

Los resultados definidos en los gráficos son el grado de desintegración (D) se calcula en porcentaje, la ecuación se obtiene de la norma del ensayo UNE-EN ISO 20200.

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

m_i , es la masa seca inicial del material de ensayo, y m_r es la masa seca del material de ensayo residual recuperado del tamizado.

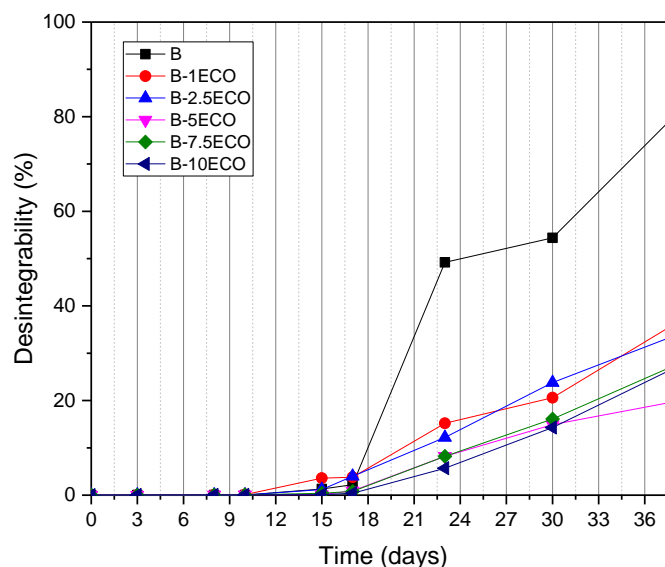


Figura 31. Resultados de degradación de ECO.

III. Desarrollo de formulación inicial

Para el caso de la formulación inicial, denominada como B, se observa que de día 3 a día 17 los porcentajes de grado de degradación no superan el 10%. El resultado al final del ensayo es de 80,34%.

La incorporación de ECO a la formulación inicial consigue que los porcentajes de 1 wt% y 2.5 wt%, no superen un 10% de porcentajes de degradación del día 3 a día 17. Para las tres formulaciones restantes de día 3 a día 23 los valores de porcentajes de degradación no superan el 10%. En lo que respecta al día 38, final del ensayo, los porcentajes con menor cantidad de ECO obtienen unos valores alrededor de 35% de grado de degradación. Para el caso de las formulaciones con mayor cantidad de ECO los valores de degradación se encuentran alrededor de un 27%. Finalmente para la formulación de 5 wt% se obtiene el menor resultado de porcentaje de degradación 20%.

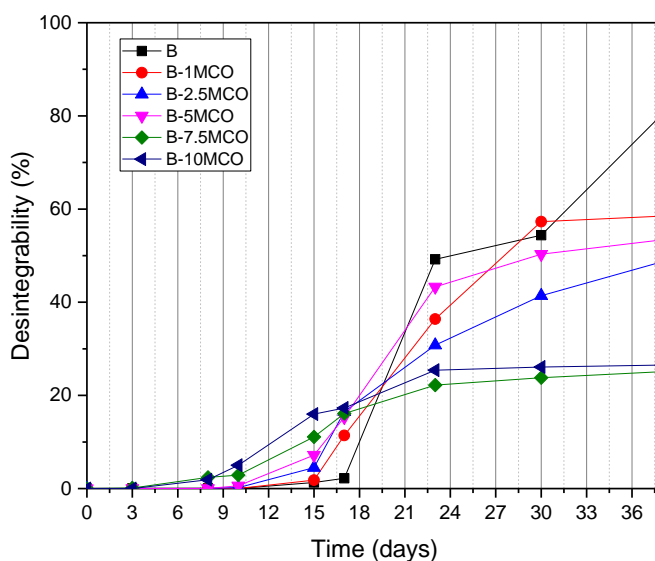


Figura 32. Resultados de degradación de MCO.

Al incorporar MCO a la formulación inicial se observa que para las mezclas con menor cantidad, el grado de degradación no supera el 10% del día 3 hasta el día 15. Para las mezclas con altos porcentajes, 7.5 wt% y 10 wt%, el grado de degradación se mantiene por debajo del 10% de día 3 a día 10. En lo que respecta a los porcentajes para el final del ensayo, las formulaciones de 1 wt%, 2.5 wt% y 5 wt%, obtienen resultados de grado de degradación por encima del 50%. Para el caso de las formulaciones con mayor cantidad de plastificante, los porcentajes de degradación no consiguen llegar al 30%.

Comparando los valores de ambos plastificantes, se observa que las formulaciones que contienen ECO consiguen estabilizar el grado de degradación durante la duración del ensayo. Además, todas las formulaciones que contienen plastificantes consiguen reducir el grado de degradación.

III. Desarrollo de formulación inicial

III.3.5. FESEM

En esta técnica observan las superficies de rotura de las probetas del ensayo de impacto. Las imágenes se tomaron a 2500 y 5000 aumentos.

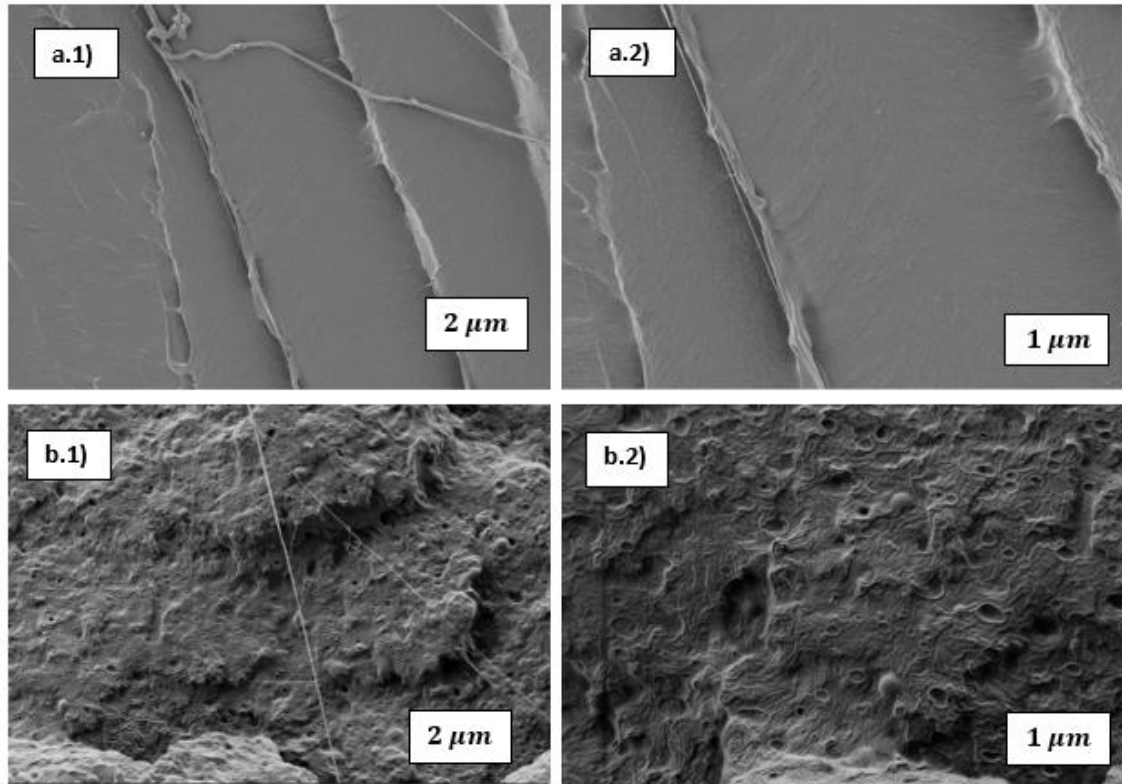


Figura 33. Imágenes FESEM; a: PLA, b: PLA-PHB.

La morfología del PLA muestra una superficie típica de los materiales frágiles con una superficie de fractura lisa y flancos de fractura angulares. Al añadir PHB, la morfología de la superficie de fractura pasa a tener una elevada rugosidad y flancos de fractura redondeados característicos de los materiales dúctiles (Figura 33) [53-54].

III. Desarrollo de formulación inicial

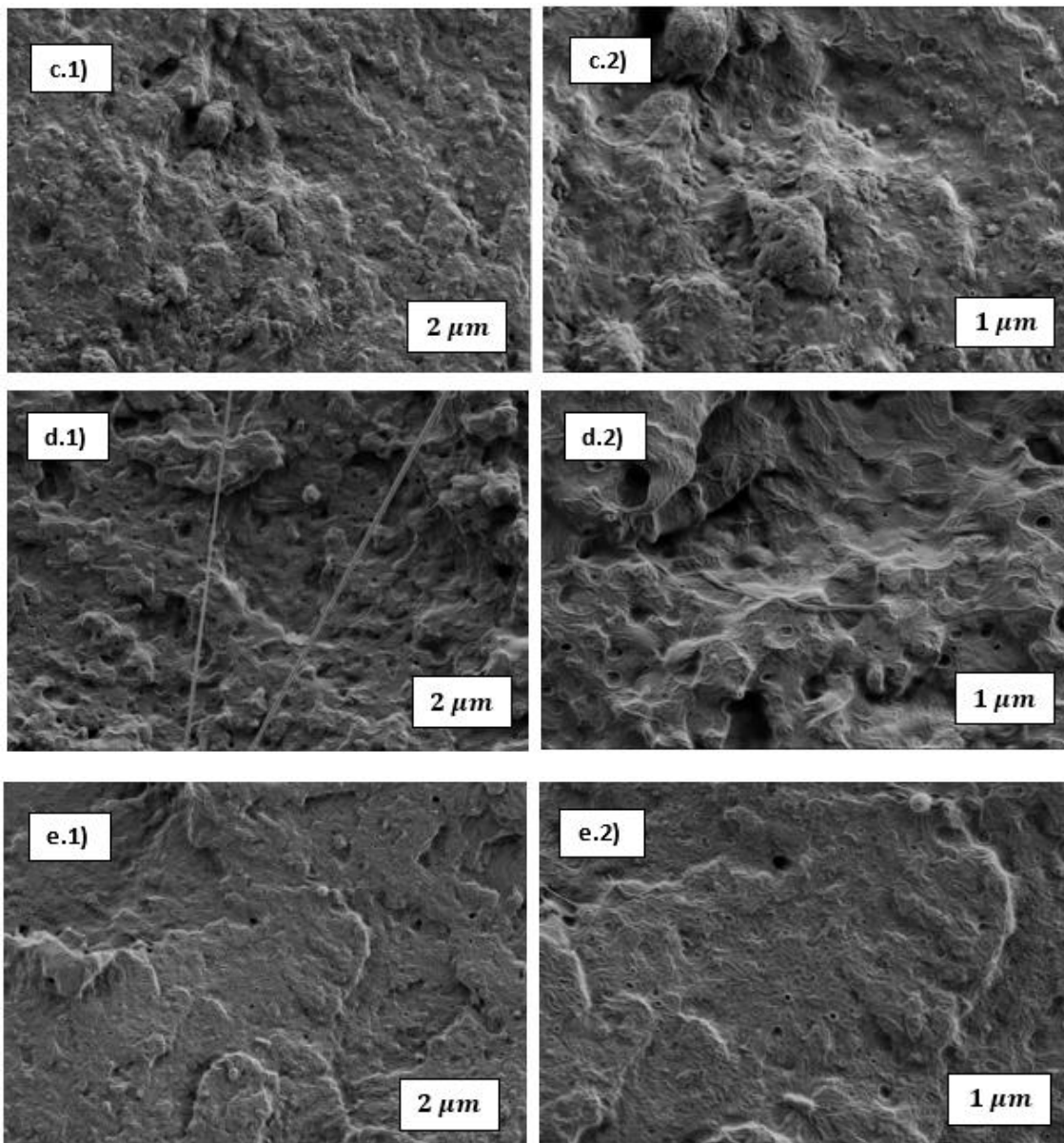


Figura 34. Imágenes FESEM; c: B-1ECO, d: B-2,5ECO y e: B-5ECO.

En las formulaciones con bajas cantidades de ECO, se observan resultados similares a los obtenidos por la formulación sin plastificante, es decir con alta rugosidad en la superficie de fractura y con flancos de fractura redondeados. Además, en las superficies se puede observar la aparición de agujeros o cavidades (Figura 34) [53-54].

III. Desarrollo de formulación inicial

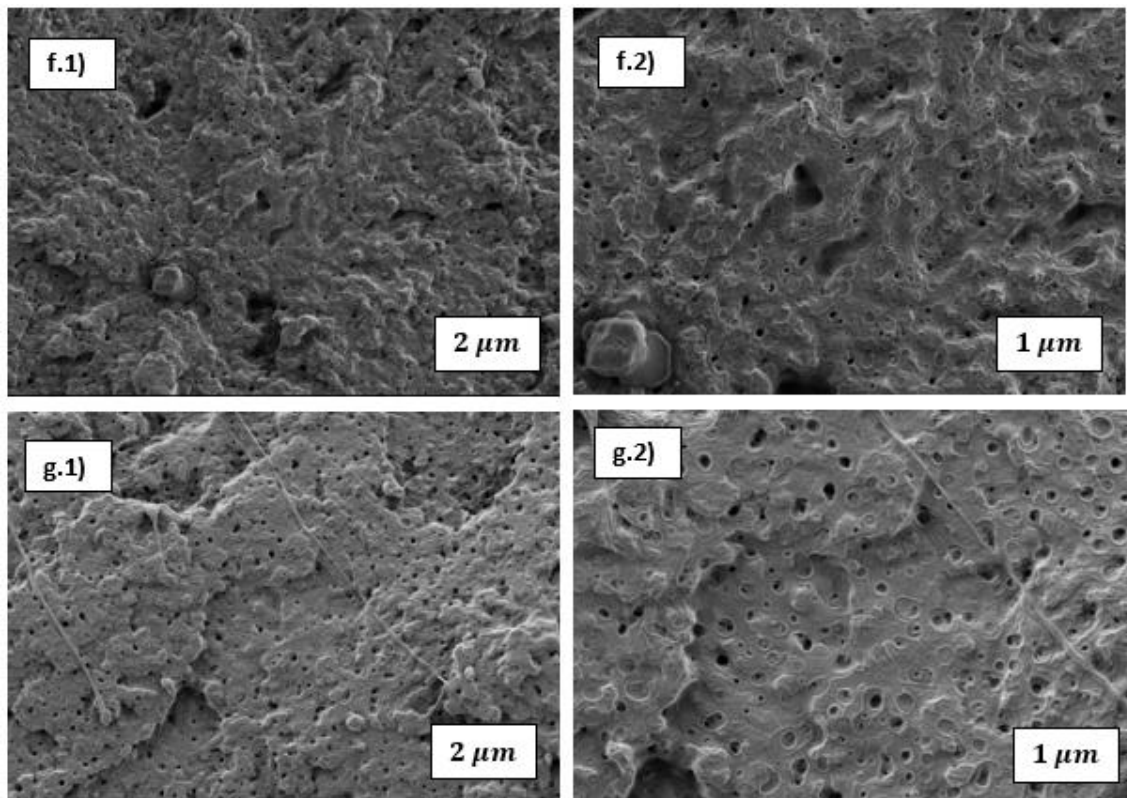


Figura 35. Imágenes FESEM; f: B-7,5ECO, g: B-10ECO.

En las formulaciones con más cantidad de ECO, se observan resultados similares a los obtenidos por la formulación con bajas cantidades de plastificante, es decir con alta rugosidad en la superficie de fractura y con flancos de fractura redondeados. En este caso los agujeros o cavidades observadas han aumentado en tamaño y cantidad (Figura 35). Por lo tanto, hay relación entre la cantidad de plastificante en la formulación, y la cantidad y tamaño de las cavidades observadas [53-54].

III. Desarrollo de formulación inicial

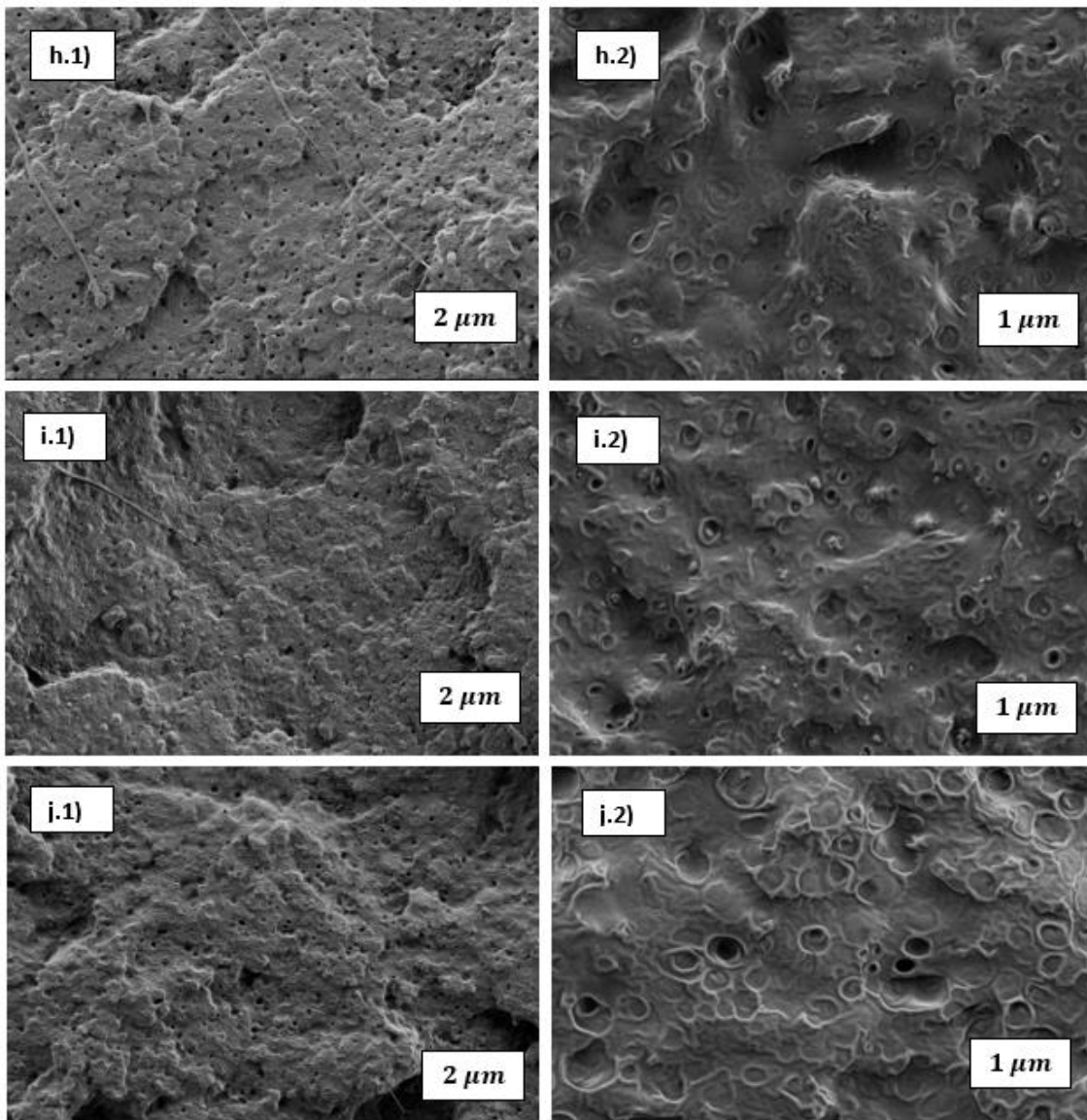


Figura 36. Imágenes FESEM; h: B-1MCO, i: B-2,5MCO y j: B-5MCO.

En las formulaciones con bajas cantidades de MCO, se observan resultados similares a los obtenidos por la formulación sin plastificante y a las que contienen ECO, es decir con alta rugosidad en la superficie de fractura y con flancos de fractura redondeados. Además, en las superficies se puede observar la aparición de agujeros o cavidades (Figura 36). Para el caso del MCO, se observan similitudes con las formulaciones con altas cantidades de ECO (Figura 36), es decir, la cantidad y tamaño de las cavidades observadas en bajos porcentajes de MCO son similares a los observados en altos porcentajes de ECO [53-54].

III. Desarrollo de formulación inicial

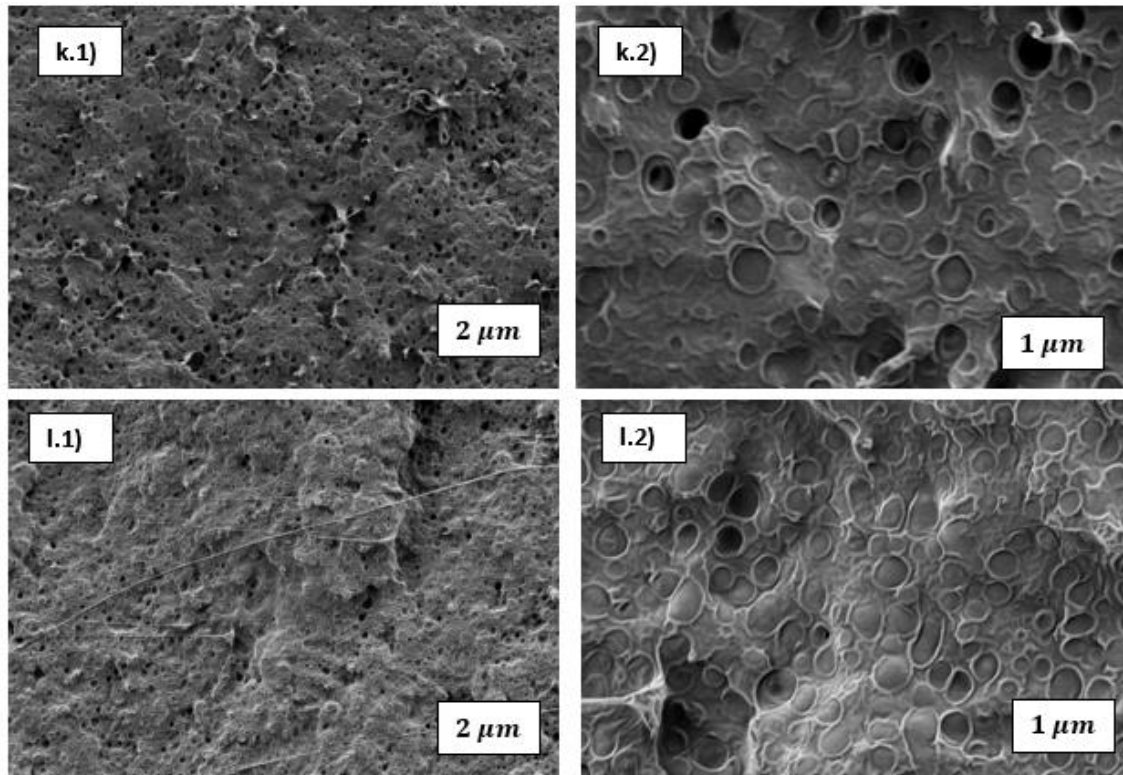


Figura 37. Imágenes FESEM; k: B-7,5MCO, l: B-10MCO.

De la misma manera, en las formulaciones con altas cantidades de MCO se observan resultados similares a los obtenidos por la formulación con bajas cantidades de plastificante, es decir con alta rugosidad en la superficie de fractura y con flancos de fractura redondeados. En este caso los agujeros o cavidades observadas han aumentado en tamaño y cantidad (Figura 37). Por lo tanto, hay relación entre la cantidad de plastificante en la formulación, y la cantidad y tamaño de las cavidades observadas [53-54].

III.4. Optimización de la matriz

Las formulaciones que obtienen las propiedades más interesantes son; para aceite de maíz maleinizado 2,5 phr MCO y 5 phr MCO, para el caso de aceite de maíz epoxidado 5 phr ECO y 10 ECO. A continuación se observó que para conseguir los mismos niveles de ductilidad se necesita una menor cantidad de MCO que de ECO. Por ello, se seleccionó el aceite de maíz de maleinizado como plastificante. Las formulaciones resalta consiguen buenas propiedades mecánicas, siendo la formulación con 5 phr MCO la que mejores propiedades obtiene. En contra posición, con este porcentaje se observa una saturación de plastificante en forma de cavidades.

Para evitar una saturación de aceite que pueda afectar negativamente al procesado de los films, ya que se puede acumular el exceso de aceite en el cabezal y provocar una disminución de la cohesión de los films, se seleccionó la formulación con PLA (75%) – PHB (25%) con 2,5 phr de MCO.

**IV. Desarrollo de
nanocomposites con blend
biopolimérico**

**Desarrollo de
nanocomposites con
blend biopolimérico**

IV. Desarrollo de nanocomposites

Debido a la problemática comentada anteriormente, en este proyecto se va a realizar un proceso de extracción de nanopartículas a partir de tres tipos de restos vegetales de diferentes tipos de infusiones, tomillo, té negro y yerba mate. Dichos restos vegetales generan grandes cantidades de residuos orgánicos, en su gran mayoría restos que no se reutilizan, ni como biomasa ni en procesos de valorización energética.

Las partículas obtenidas se analizarán mediante diferentes procesos de caracterización, para conocer si el tamaño de las partículas es nanométrico, conocer la composición química y finalmente las propiedades de degradación para su correcto uso como nanocarga.

Las nanocargas se incorporarán a los *blends* de biopolímeros comentados en el capítulo anterior. La formulación base que se planea modificar es PLA (75%) – PHB (25%) con un 2,5 phr de MCO como plastificante y compatibilizante. La incorporación de nanopartículas como nanorefuerzo se realizará con diferentes porcentajes en peso para los diferentes tipos de restos vegetales empleados en la extracción de nanopartículas, un 1 phr y un 3 phr con respecto a la formulación inicial de biomateriales con plastificante.

Para la correcta homogeneidad de los *blends*, se realizaron las mezclas de los materiales empleando una microextrusora preparada para trabajar con pequeñas cantidades. Posteriormente, el material se estira desde la boquilla de extracción de la extrusora, hasta los rodillos de un acople para bobinar las formulaciones en forma de film. Los materiales obtenidos en forma de film se caracterizarán empleando diferentes técnicas de caracterización para comprobar su efecto al incorporarlos en la formulación inicial, y encontrar un posible uso para así finalmente conseguir aplicar una economía circular a los restos vegetales recuperados.

IV.1. Experimental

IV.1.1. Materiales

En el presente trabajo de final de master se van a desarrollar diferentes formulaciones con una matriz polimérica de ácido poli láctico (PLA) como base en un 75%, y la adición de un 25% de poli- β -hidroxibutirato (PHB) para formar una mezcla de biopolímeros. Como compatibilizante y plastificante se empleará un 2,5 por ciento en porcentaje en peso de aceite maíz maleinizado (MCO), y nano partículas extraídas de diferentes residuos vegetales para realizar distintas formulaciones con un 1 y 3 por ciento en porcentaje en peso. En este caso los residuos empleados son yerba mate, té negro y tomillo.

IV.1.1.1. Ácido poli láctico (PLA)

En este trabajo se utilizó ácido poli láctico, con un nombre comercial Luminy L130 suministrado y fabricado por Corbion Purac. El biopolímero es suministrado en forma de granza, Figura 38.

IV. Desarrollo de nanocomposites



Figura 38. Granza de PLA

Las propiedades del material vienen dadas por el fabricante, se pueden observar en la Tabla 10.

Tabla 10. Propiedades del PLA [55].

Propiedades	Valor	Normativa
Densidad (g/cm ³)	1,24	-
Índice de fluidez (g/10min)	10	ISO 1133 (190 °C/2.16Kg)
Tensión a rotura (MPa)	50	ISO 527-1
Impacto (KJ/m ²)	5	ISO 179-1eA
Temperatura de fusión	180-220	-

IV.1.1.2. Poli- β -hidroxibutirato (PHB)

El ácido poli hidroxibutirato (PHB) empleado como copolímero en el trabajo fue suministrado por Biomer, con el nombre comercial *Biomer P226E* y fabricado por *Linotech*. El biopolímero es suministrado en forma de granza, Figura 39.



IV. Desarrollo de nanocomposites

Figura 39. Granza de PHB.

Las propiedades del material vienen dadas por el fabricante, se pueden observar en la Tabla 11.

Tabla 11. Propiedades de PHB [56].

Propiedades	Valor	Normativa
Densidad (g/cm ³)	1,25	-
Índice de fluidez (g/10min)	10	ISO 1133 (190 °C/2.16Kg)
Tensión a rotura (MPa)	25,5	ISO 527-1
Impacto (KJ/m ²)	2,7	ISO 179-1eA
Temperatura de fusión	180	-

IV.1.1.3. Aceite de maíz maleinizado (MCO)

El aceite de maíz maleinizado (MCO) fue modificado químicamente a partir de aceite vegetal de aceite de semilla de maíz de grado comercial II Nutrimento (Probios S.p.A., Calenzano, Italia). Proceso que se desarrollará posteriormente.



Figura 40. Diferentes estados del aceite de maíz maleinizado empleado.

IV.1.1.4. Nano partículas de yerba mate (YMNs)

Las nanopartículas de yerba mate se obtuvieron a partir de restos de infusiones después de su consumo. Los restos vegetales (Figura 41) se pueden emplear como biomasa para su reaprovechamiento. En este proyecto se aprovecharán para incorporarlas como nano cargas reforzantes en matrices poliméricas.



IV. Desarrollo de nanocomposites

Figura 41. Residuo de yerba mate.

Los principales componentes químicos que constituyen los residuos de té negro son los expuestos en Tabla 12.

Tabla 12. Componentes químicos de yerba mate [57].

Componentes	Contenido (%)
Celulosa	15
Hemicelulosa	25
Lignina	31,4
Proteína	20

IV.1.1.5. Nano partículas de té negro (BTNs)

Las nanopartículas de té negro se obtuvieron a partir de restos de infusiones después de su consumo. Los restos vegetales (Figura 42) se pueden emplear como biomasa para su reaprovechamiento. En este proyecto se aprovecharán para incorporarlas como nano cargas reforzantes en matrices poliméricas.



Figura 42. Residuo de té negro.

Los principales componentes químicos que constituyen los residuos de té negro son los expuestos en Tabla 13.

Tabla 13. Componentes químicos del té negro [55].

Componentes	Contenido (%)
Celulosa	17,5
Hemicelulosa	16,4
Lignina	19,5
Proteína	22,7

IV. Desarrollo de nanocomposites

IV.1.1.6. Nano partículas de tomillo (TNs)

Las nanopartículas de tomillo se obtuvieron a partir de restos de infusiones después de su consumo. Los restos vegetales (Figura 43) se pueden emplear como biomasa para su reaprovechamiento. En este proyecto se aprovecharán para incorporarlas como nano cargas reforzantes en matrices poliméricas.



Figura 43. Residuo de tomillo.

Los principales componentes químicos que constituyen los residuos de tomillo son los expuestos en Tabla 14.

Tabla 14. Componentes químicos del tomillo [56].

Componentes	Contenido (%)
Celulosa	-30
Hemicelulosa	-25
Lignina	-25
Proteína	20-

IV.1.2. Preparación y procesado de los materiales

Con el objetivo de caracterizar y evaluar las propiedades de los materiales se desarrollarán y procesarán films de cada una de las formulaciones y se modificarán las geometrías pertinentes para los diferentes ensayos, siguiendo las normativas de cada prueba de caracterización. Primeramente se almacenan los materiales que se van a procesar en un estufa a 60°C durante 24 h para eliminar la humedad que puede provocar defectos en las probetas, especialmente en el caso del PLA.

Una vez los materiales están secos se realizaron diversas mezclas de acuerdo a las formulaciones establecidas, Tabla 15 en la cual la mezcla de PLA-PHB se abreviará como B. Las proporciones de plastificante y nano cargas se añadieron como porcentaje en peso a la mezcla de biopolímeros.

IV. Desarrollo de nanocomposites

Tabla 15. Composiciones de las mezclas con matriz de PLA.

Formulaciones	PLA (wt%)	PHB (wt%)	MCO (phr)	NMate (phr)	NTéNegro (phr)	NTomillo (phr)
PLA	100	-	-	-	-	-
PLA-PHB (B)	75	25	-	-	-	-
B-MCO	75	25	2,5	-	-	-
B-MCO-YMNs	75	25	2,5	1	-	-
B-MCO-BTNs	75	25	2,5	-	1	-
B-MCO-TNs	75	25	2,5	-	-	1
B-MCO-YMNs	75	25	2,5	3	-	-
B-MCO-BTNs	75	25	2,5	-	3	-
B-MCO-TNs	75	25	2,5	-	-	3

Las formulaciones se mezclaron previamente de manera manual hasta conseguir una homogeneidad. A continuación, se utiliza una extrusora de doble husillo Twin-Screw micro extrusora (*Dsm Explore 5&15 CC Micro Compounder*) (Figura 44) para conseguir obtener las formulaciones deseadas.



Figura 44. Extrusora (Izquierda) para procesamiento y husillos (Derecha).

Los materiales se mezclan durante 3 minutos a velocidad constante de 90 rpm dentro del husillo para conseguir una mayor homogeneización. El perfil de temperaturas en el proceso de extrusión es el mismo para todas las formulaciones, excepto para el procesamiento del PLA, como se observa en la Tabla 16.

La fuerza empleada por los husillos para conseguir mezclar los diferentes componentes de las formulaciones también varía. Al añadir a la matriz de PLA, tanto PHB como un 2,5 phr de MCO, la fuerza empleada por los husillos se reduce. En las formulaciones que contienen nanocargas, se observa que las formulaciones que contienen nanopartículas de tomillo reducen ligeramente los valores de fuerza, respecto a la obtenida para PLA. Para el caso de nanopartículas obtenidas de té negro, la formulación con 1 phr

IV. Desarrollo de nanocomposites

reduce la fuerza, para 3 phr la fuerza aumenta con respecto a las formulaciones iniciales y la matriz de PLA. En las nanopartículas obtenidas a partir de yerba mate para ambos porcentajes se reduce la fuerza aplicada en el procesado (Tabla 16).

Finalmente, las temperaturas de la boquilla de extracción del material donde se puede observar que todas las formulaciones que contienen plastificante y nanocargas han necesitado una menor temperatura, comparado con la formulación que contiene solamente biomateriales y la necesaria para la matriz de PLA, siendo esta última la que necesita una mayor temperatura (Tabla 16).

Tabla 16. Condiciones de mezclado con extrusora.

Formulaciones	Perfil de Temperaturas (°C)	Temperatura boquilla (°C)	Fuerza (N)
PLA	170-180-190	195	1150
PLA-PHB	175-180-185	190	900
B-MCO	175-180-185	185	900
B-MCO-1nT	175-180-185	185	1100
B-MCO-3nT	175-180-185	185	1075
B-MCO-1nBT	175-180-185	185	975
B-MCO-3nBT	175-180-185	185	1200
B-MCO-1nYM	175-180-185	185	900
B-MCO-3nYM	175-180-185	185	900

El material extruido se estira desde la boquilla de extracción de la extrusora, para a continuación bobinarlo utilizando un acople de la misma máquina de extrusión, para obtener el material en forma de film (Figura 45). Para la correcta obtención de los films se utilizó una velocidad de rodillo de filmatura de 900 mm/min para todas las formulaciones procesadas.

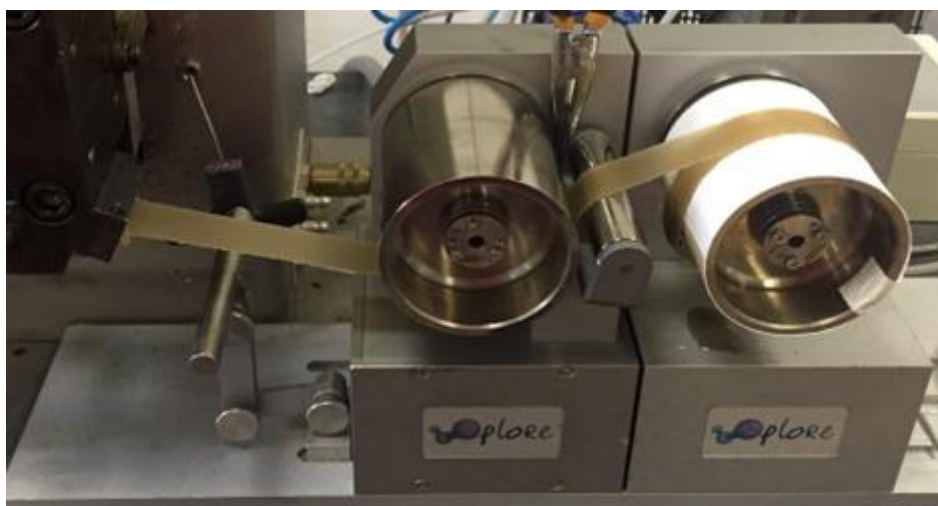


Figura 45. Acople de la extrusora para la obtención de film

Para procesar correctamente las formulaciones en forma de film se han modificado las condiciones de filmatura. Partiendo de los valores utilizados para bobinar el PLA, al incorporar PHB y un 2,5 MCO como plastificante se reducen ligeramente los valores de

IV. Desarrollo de nanocomposites

toque de rodillo necesarios. Al incorporar nanopartículas obtenidas de tomillo se ha aumentado el torque utilizado para ambos porcentajes de nanocargas. De la misma manera, al incorporar nanopartículas obtenidas a partir de té negro el torque utilizado aumenta, con respecto a la formulación inicial y el PLA, para ambos porcentajes de nanocargas. Para el caso de las nanopartículas obtenidas a partir de yerba mate se reduce ligeramente los valores de torque del rodillo necesario para procesar las formulaciones con ambos porcentajes (Tabla 17).

Finalmente, el caudal de aire necesario para enfriar los films procesados ha sido el mismo para todas las formulaciones, excepto para el procesamiento de films de PLA (Tabla 17).

Tabla 17. Condiciones de filmatura.

Formulaciones	Torque rodillo filmatura (N/mm)	Flow aire enfriamiento (l/min)
PLA	35	26
PLA-PHB	32	30
B-MCO	34	30
B-MCO-1nT	45	30
B-MCO-3nT	40	30
B-MCO-1nBT	40	30
B-MCO-3nBT	40	30
B-MCO-1nYM	34	30
B-MCO-3nYM	34	30

Con los datos obtenidos durante el procesado se ha observado que la incorporación de PHB, plastificante MCO y nanocargas reduce el perfil de temperatura necesario para la extrusión de los materiales. En lo correspondiente a la fuerza realizada por los husillos, al incorporar PHB y plastificante, se reducen valores. Al incorporar nanocargas los valores de fuerza varían ligeramente.

En los parámetros de filmatura se observa una ligera variación en el torque del rodillo al incorporar PHB y plastificante. Al incorporar las nano-cargas el toque de filmatura ha aumentado, exceptuando para las nanopartículas de yerba mate que ocurre el efecto contrario.

Los films se han procesado correctamente, obteniendo unas dimensiones de 10 mm de anchura y unos espesores entre 0,07 a 0,04 (mm). En la Figura 46 se observan los films obtenidos: **A:** PLA (75%) - PHB (25%), **B:** PLA (75%) - PHB (25%) - 2,5 phr MCO, **C:** PLA (75%) - PHB (25%) - 2,5 phr MCO - 1 phr BTNs, **D:** PLA (75%) - PHB (25%) - 2,5 phr MCO - 3 phr BTNs, **E:** PLA (75%) - PHB (25%) - 2,5 phr MCO - 1 phr TNs, **F:** PLA (75%) - PHB (25%) - 2,5 phr MCO - 3 phr TNs, **G:** PLA (75%) - PHB (25%) - 2,5 phr MCO - 1 phr YMNs y **H:** PLA (75%) - PHB (25%) - 2,5 phr MCO - 3 phr YMNs.

IV. Desarrollo de nanocomposites

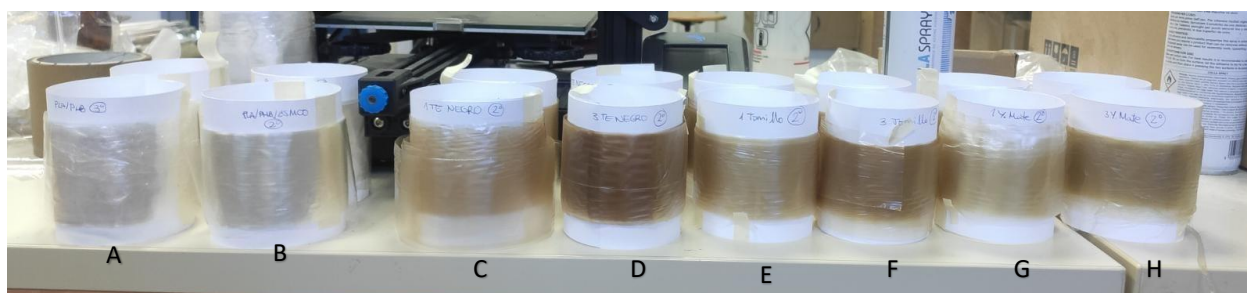


Figura 46. Films obtenidos de las diferentes formulaciones.

Antes de realizar las formulaciones con plastificante y nano cargas, hay que preparar los componentes. Los procesos de preparación y obtención de componentes se exponen a continuación.

IV.1.2.1. Proceso de maleinizado

El proceso de modificación del aceite de maíz se realizó en un matraz de fondo redondo de tres bocas con capacidad de 500 mL con el fin de incorporar todos los elementos necesarios. Uno de ellos se emplea para introducir los reactivos, otro para el control de temperatura y el central para conectar el condensador de reflujo.

La realización del proceso de malenización fue utilizando una relación de 2,4:1, siguiendo las recomendaciones de trabajos previos [59-60]. En el proceso se utilizaron un total de 27 g de anhídrido maleico (MA) y 300 g de aceite de maíz, el proceso de malenización se realizó en tres etapas a diferentes temperaturas, 180 °C, 200°C y 220°C.

Inicialmente se introdujo el aceite en el matraz redondo y cuando alcanzó la temperatura de 180 °C se añadieron 9 g de AM (1/3 del total). Esta temperatura se mantuvo durante una hora y se aumentó a 200°C, luego se añadieron otros 9g de AM y se mantuvo nuevamente durante 1 hora y se realizó el mismo proceso a 220°C. Finalmente, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. El grado de maleinización se determinó siguiendo la normativa ISO 660:2009.

IV. Desarrollo de nanocomposites

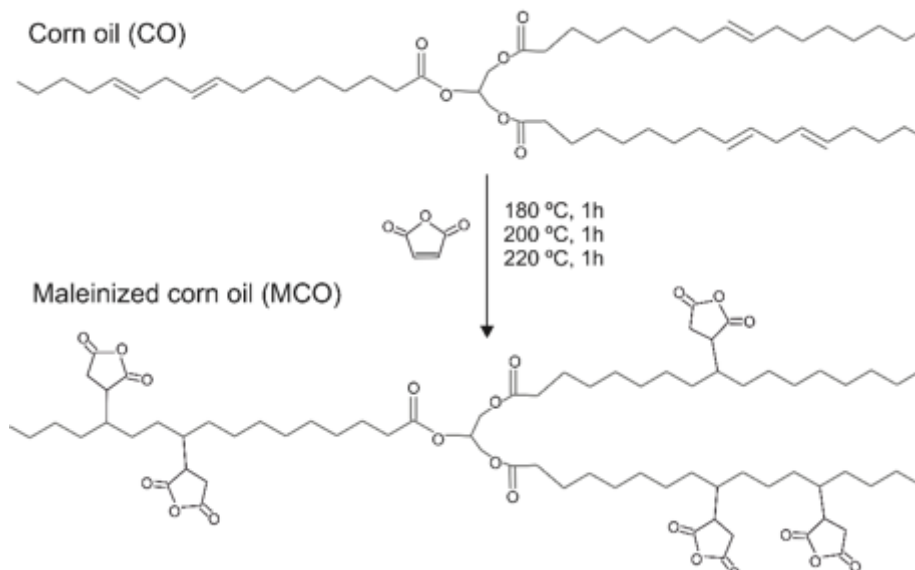


Figura 47. Representación esquemática del proceso de maleinización (MCO) del aceite de maíz

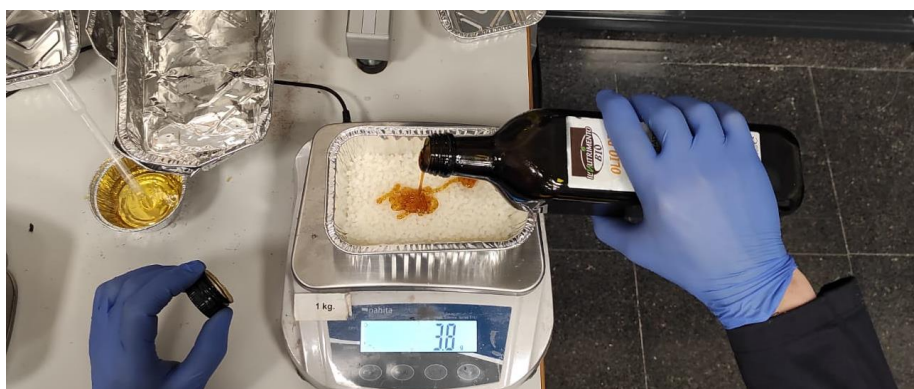


Figura 48. Incorporación de MCO a la formulación inicial.

IV.1.2.2. Extracción de nanopartículas

Las nanopartículas se han obtenido a partir del extracto de yerba mate, tomillo y té negro realizado con los residuos de las infusiones. El método empleado para la obtención de las nanopartículas ha sido el mismo para los distintos tipos de extractos. El experimental, que se desarrollara más adelante, replica el trabajo realizado por M. P. Arrieta [61-62] para la obtención de nanopartículas a partir de residuos de extracto de yerba mate. Antes de emplear los residuos vegetales, estos se han secado durante más de una semana, hasta asegurar que el residuo queda seco. La cantidad empleada para realizar la disolución es de 6 g de residuo vegetal (Figura 49).

IV. Desarrollo de nanocomposites



Figura 49. Preparación del residuo para la disolución.

El residuo vegetal se ha triturado antes de realizar la disolución (Figura 50).



Figura 50. Triturado de los residuos vegetales.

La disolución se ha preparado con los 6 g de los residuos vegetales triturados, y 200 ml de agua destilada que se han mezclado en un agitador a temperatura ambiente (Figura 51). Una vez se consigue una disolución homogénea, esta se introduce en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml, para evitar que se evapore la disolución se emplea un tubo refrigerador, colocado en el orificio del centro. En uno de los orificios se introduce el termómetro digital de testo 925, para que la temperatura se mantenga constante.

La disolución se calienta hasta 100 °C a un reflujo con agitación magnética constante durante 60 min, utilizando una manta térmica HMO2 series de 500 ml [38-40] (Figura 51).

IV. Desarrollo de nanocomposites



Figura 51. Preparación de la disolución (Izquierda) y disolución bajo condiciones de laboratorio (Derecha).

Después de la preparación, la solución obtenida se filtra a condiciones ambiente empleando un matraz de Erlenmeyer, un embudo y papel de absorción de *Dorsan Living filtration*, con una velocidad de absorbente de 60 – 55 (mm/10min), con un gramaje de 60 g/m² y un espesor de 0,130 (mm) (Figura 52). Posteriormente, se vuelve a filtrar la solución a condiciones de vacío utilizando una bomba para aplicar la succión del vacío, un embudo Büchner, un matraz kitasato y un filtro de pliegues Whatman, de diámetro de 110 mm y 22 μ m de partículas de retención (Figura 52).

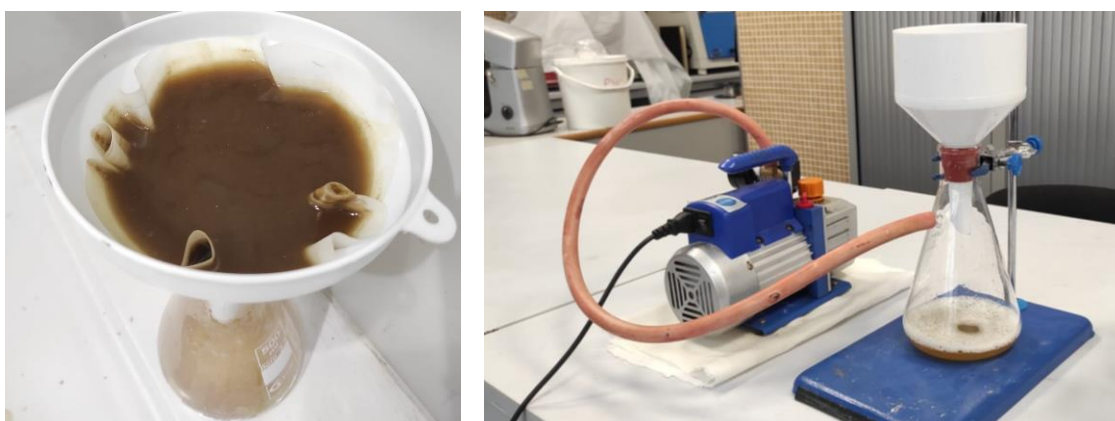


Figura 52. Filtrado en condiciones ambiente (Izquierda) y filtrado al vacío de la disolución (Derecha).

Después de la eliminación de sedimentos depositados, se congelan flanderas con poca cantidad de la solución obtenida (Figura 53).

IV. Desarrollo de nanocomposites

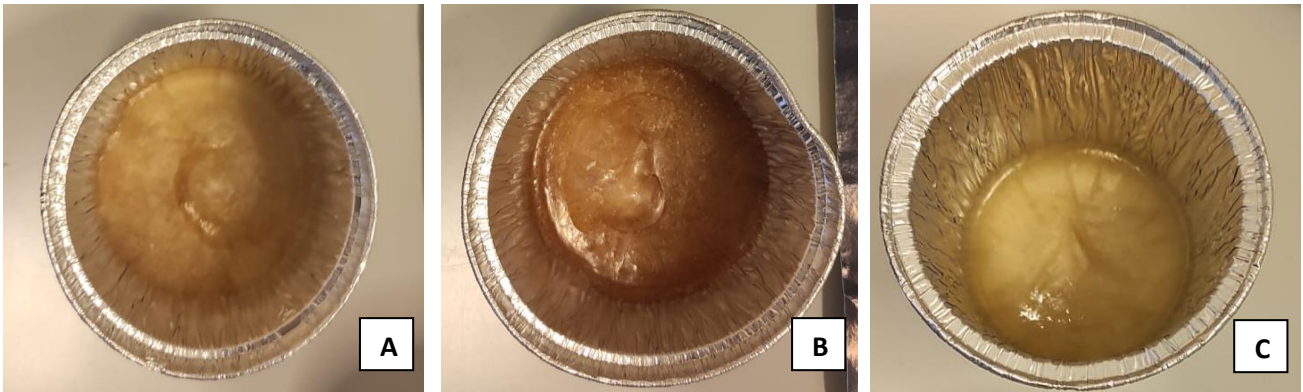


Figura 53.Disolución congelada A; tomillo B; té negro C; yerba mate.

Las muestras congeladas se introducen en una liofilizadora que trabaja en condiciones de vacío a una temperatura de $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 72 horas (Figura 54). El equipo utilizado es una liofilizadora de la marca HyperCool y modelo HC3110.

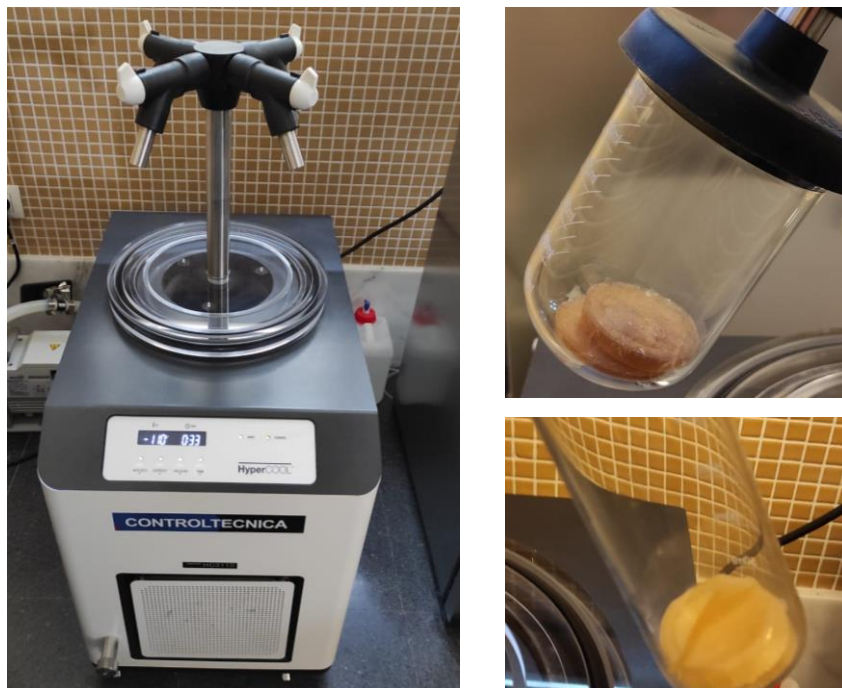


Figura 54. Liofilizadora (Izquierda) y muestras en la liofilizadora (Derecha).

Una vez se elimina el agua se obtiene una especie de polvo que posteriormente se añadirá como nano carga a la mezcla de biopolímeros con matriz de PLA Figura 55.

IV. Desarrollo de nanocomposites

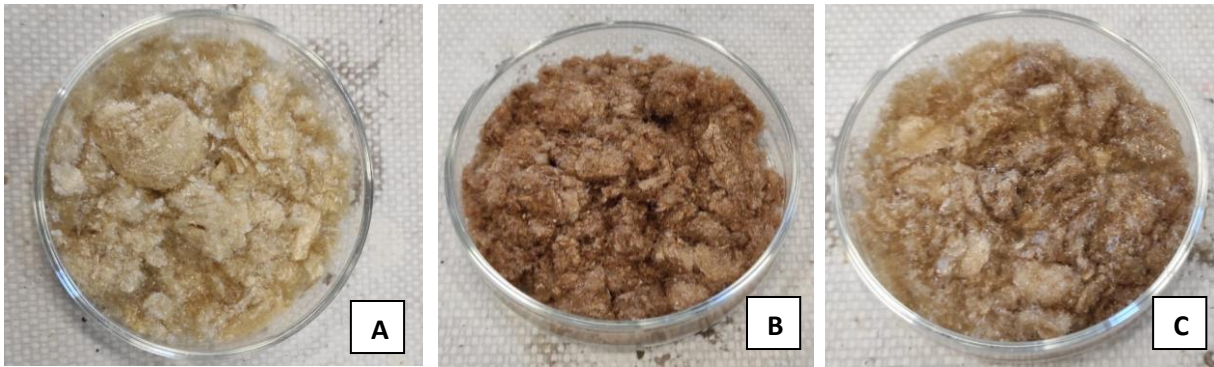


Figura 55. Disolución congelada A; yerba mate B; té negro C; tomillo.

IV.2. Caracterización de las nanopartículas

IV.2.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las muestras para la realización de esta técnica, se han tomado de la solución obtenida después del filtrado al vacío, es decir habiendo eliminado todo posible resto sólido en suspensión que dificulte la observación de las nanopartículas obtenidas (Figura 56).

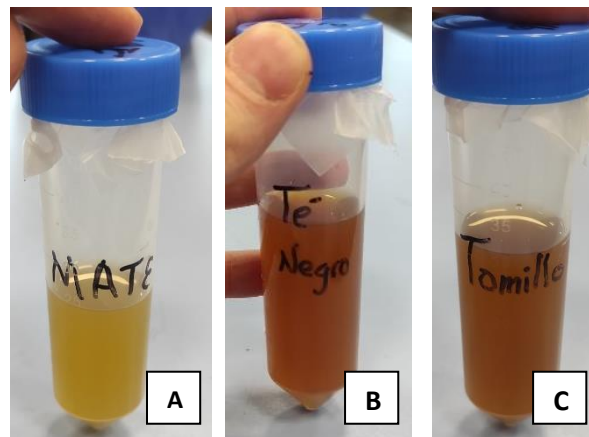


Figura 56. Solución A; yerba mate B; té negro C; tomillo.

IV. Desarrollo de nanocomposites

Primeramente, se deposita una gota de las diferentes suspensiones acuosas que contienen las diferentes nanopartículas obtenidas en la punta de las rejillas de cobre, recubiertas de carbono. A continuación, se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas como se puede observar en la Figura 57.



Figura 57. Gotas de las soluciones, durante la evaporación del agua.

Finalmente, la punta se introduce en un acople del equipo para poder observarlo con TEM (Figura 58).

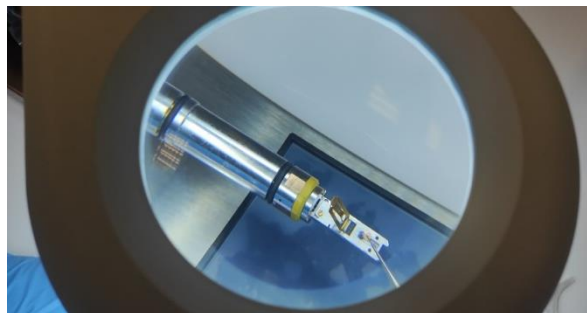


Figura 58. Deposición de la gota en el porta muestras de TEM.

El equipo empleado para realizar los ensayos de TEM es un microscopio electrónico de transmisión de 120 kV, marca JEOL modelo JEM - 1400 Flash del fabricante JOEL OXFORD (Figura 59).

IV. Desarrollo de nanocomposites



Figura 59. Equipo para análisis TEM.

IV.2.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier por reflectancia total atenuada (FTIR)

Esta técnica permite obtener información sobre la estructura de un material mediante el empleo de la espectrofotometría infrarroja. Este método permite registrar el espectro infrarrojo del material que representa el porcentaje de radiación infrarroja a través de la muestra en función del número de onda.

En los valores obtenidos se observan picos con distintas posiciones e intensidades en el espectro los cuales identifican diferentes grupos con información sobre la composición de las nanocargas. El espectro infrarrojo de cada nanocarga es característico, ya que cada una absorbe en determinadas bandas, por lo tanto el espectro infrarrojo obtenido es único para cada tipo de composición química.

Para analizar las nanopartículas con el equipo de FTIR se va a utilizar el método empleado para sólidos en forma de polvo, utilizando pastillas de KBr. Primeramente, se prepara el potasio de bromuro, se muele hasta que queda en forma de polvo (Figura 60), y posteriormente se almacena en una estufa durante 24 horas a 60°C.

IV. Desarrollo de nanocomposites

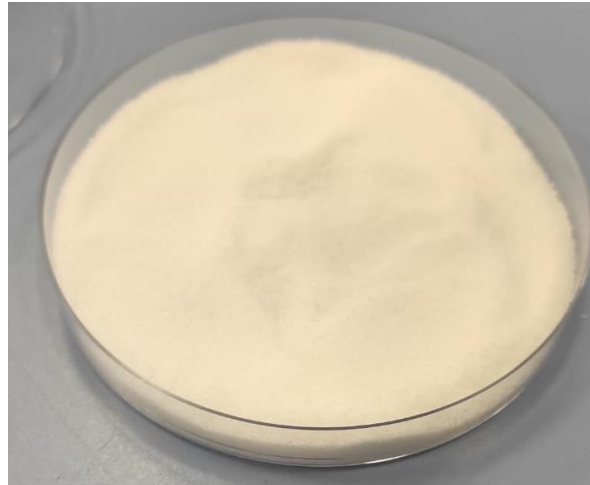


Figura 60. KBr listo para utilizar.

A continuación, se ha realizado la mezcla del polvo de KBr y las nanopartículas en forma de polvo (Figura 61). La proporción de la mezcla es de 0,3 gramos de polvo de nano partículas, para un total de 90 mg. Para pulverizar la mezcla se ha utilizado un mortero de Ágata (Figura 61).

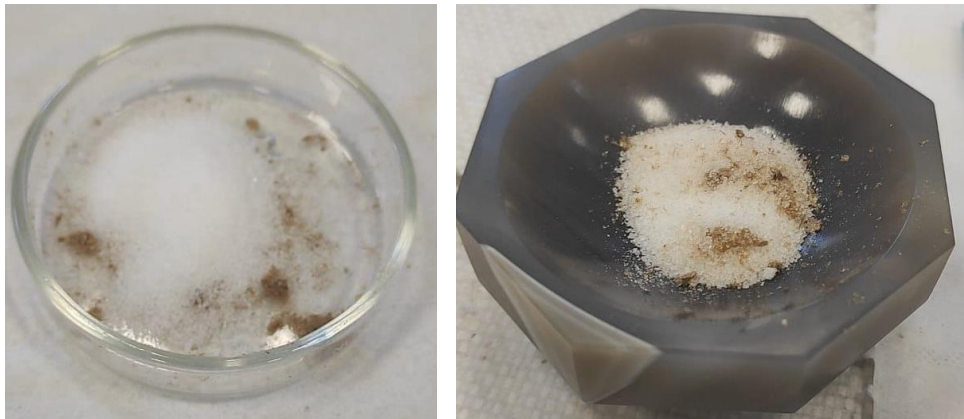


Figura 61. Mezcla de KBr y nano partículas (Izquierda) y mezcla en el mortero Ágata (Derecha).

Para conseguir la forma correcta con la que realizar el ensayo se ha utilizado un molde evacuable para pellet, de un diámetro de 13 mm de la marca Perkinelmer (Perkin - Elmer, Spain, S.L. Madrid, Spain) (Figura 62). La mezcla se introduce en el molde, y posteriormente se utiliza una bomba de vacío y una prensa hidráulica que trabajara a 7,5 T (Figura 62), para conseguir las muestras con la forma y geometría correcta.

IV. Desarrollo de nanocomposites

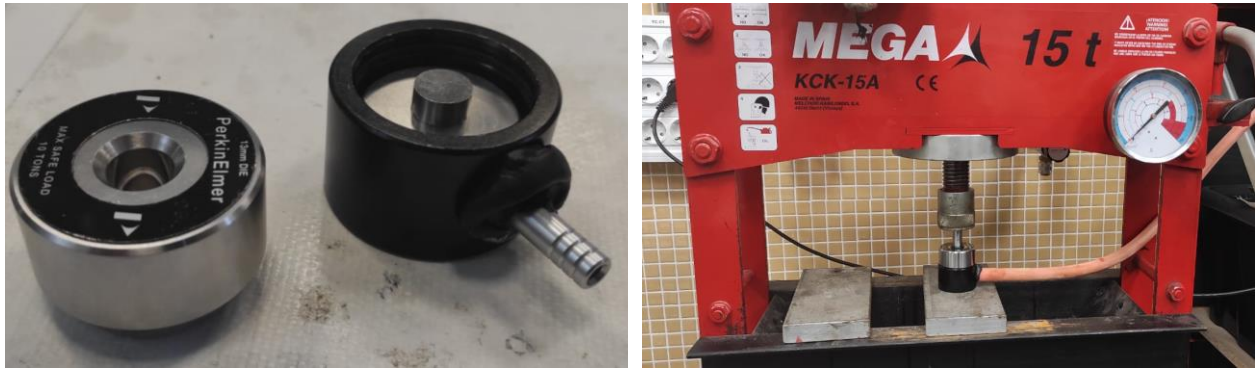


Figura 62. Molde para pellets (Izquierda) y proceso de compresión (Derecha).

Además, se ha preparado una muestra solamente de KBr para facilitar el análisis con el FTIR (Figura 63). De esta manera se eliminara de los resultados las vibraciones causadas por la composición química del KBr.

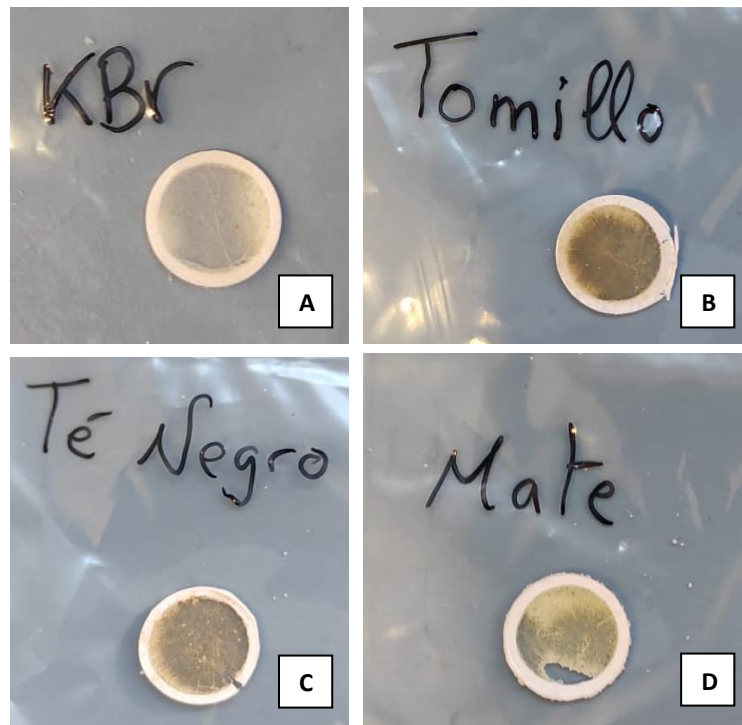


Figura 63. Muestras A; de referencia B; de tomillo C; de té negro D; de yerba mate.

IV. Desarrollo de nanocomposites

El equipo empleado para realizar los ensayos de FTIR es un modelo espectrómetro de infrarrojo Perkin - Elmer Spectrum BX (Perkin - Elmer, Spain, S.L. Madrid, Spain). La resolución que se utilizó fue 2 cm^{-1} , y se utilizó un rango de número de ondas de 4000 a 600 cm^{-1} . Con este método se analizara la absorbancia que obtienen las muestras para cada espectro de onda (Figura 64).



Figura 64. Espectrofotómetro infrarrojo (Izquierda) y acople para muestras traslucidas (Derecha).

IV.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA) de las nanopartículas

En el análisis termo gravimétrico, se mide la masa de una muestra cuando se somete a un determinado programa de temperaturas. En este caso, la medición se lleva a cabo en atmosferas perfectamente controladas de nitrógeno. La masa de la muestra queda registrada por una balanza de alta sensibilidad en cada instante.

En este caso se realizara una caracterización térmica a las nanopartículas obtenidas a partir de diferentes residuos de infusiones. Este ensayo permitirá observar el comportamiento de las nanocargas a altas temperaturas, además de conocer la temperatura a la cual empiezan a degradar. Estos valores son de utilidad para su correcto procesado.

El equipo empleado para realizar los ensayos es un realizó utilizando un analizador termogravimétrico Seiko Exstar 6300 de TA Instruments (New Castle, EEUU) y utilizando crisoles de cerámicos, con una balanza horizontal (Figura 69). Las muestras analizadas tienen un peso aproximadamente 3 mg , con el programa de temperaturas de 30 °C hasta 600 °C con una velocidad de 10 °C min^{-1} y con un flujo constante de nitrógeno de 250 mL min^{-1} .

IV. Desarrollo de nanocomposites

IV.3. Técnicas y ensayos de caracterización de los films

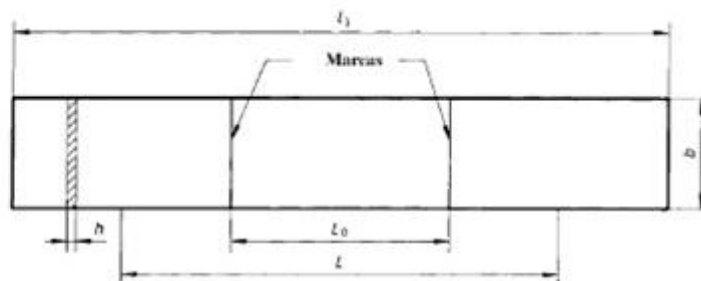
IV.3.1. Técnicas de caracterización mecánicas

En el siguiente ensayo se va a analizar el comportamiento mecánico de un material polimérico obteniendo las principales propiedades, las cuales dependen de las condiciones a las que se someten las muestras. Para su correcto uso se debe tener un conocimiento previo de las variaciones en distintas condiciones.

IV.3.1.1. Ensayo de tracción

En el ensayo a tracción se analiza el comportamiento ante dicho esfuerzo de los materiales. El comportamiento es la relación entre las tensiones soportadas por el material y su respuesta ante la perturbación, lo que influye en el material en forma de deformación plástica o elástica.

En este ensayo, a partir del diagrama de tensiones-deformaciones obtenido, se conoce las deformaciones elásticas y plásticas de los parámetros que definen con más exactitud el comportamiento a tracción, como tensión a la rotura, modulo elástico y el porcentaje de alargamiento. Durante el ensayo se somete a la muestra, en forma de film, a un esfuerzo axial, en la mayoría de casos hasta la rotura. Los films empleados en el ensayo a tracción deben de tener una geometría específica (Figura 65)



- b Anchura: 10 mm a 25 mm
- h Espesor: ≤ 1 mm
- l_2 Distancia entre marcas: 50 mm \pm 0,5 mm
- l Distancia inicial entre mordazas: 100 mm \pm 5 mm
- l_1 Longitud total: ≥ 150 mm

Figura 65. Dimensiones de las probetas del ensayo de tracción

El ensayo se realiza por un control de carrera, estableciendo una velocidad constante de separación de dos mordazas (Figura 66), una de ellas sin moverse. El ensayo se realiza a una velocidad constante de 10 mm/min, a condiciones de temperatura ambiente y con un porcentaje de humedad del 53%. La célula empleada es de 500 N, y se han analizado 5 films de cada formulación procesada. El equipo utilizado es una maquina universal de

IV. Desarrollo de nanocomposites

ensayos Lloyd Instrumentes LR 30K (Figura 66), la metodología empleada en el ensayo es la correspondiente a la normativa ISO 527:2019.

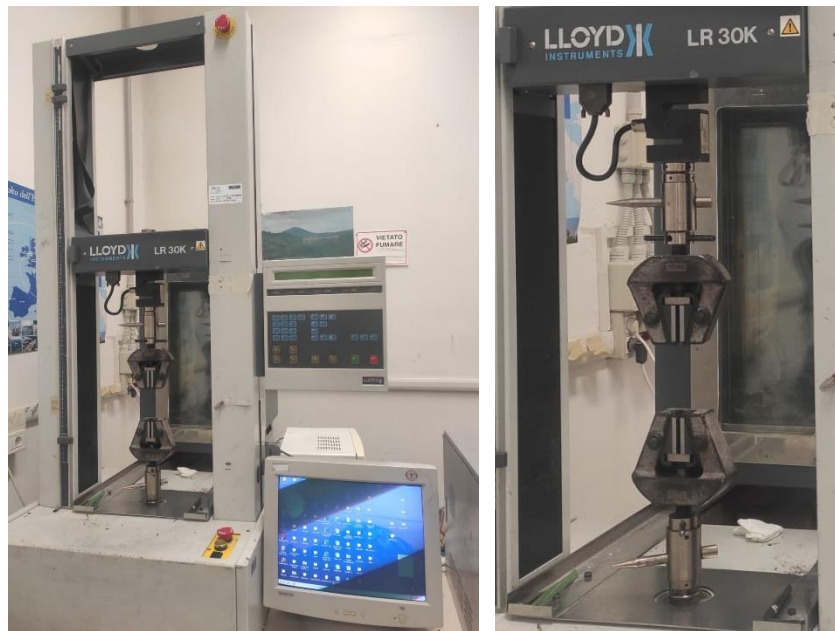


Figura 66. Mordazas (Derecha) y máquina universal de ensayos (Izquierda).

IV.3.2. Técnicas de caracterización térmica.

La utilización de análisis térmico aporta información del material sobre las posibilidades de reciclado, condiciones de transformación y profundizar en procesos de degradación del material.

Los materiales acumulan cierta historia térmica al someterlos a procesos de transformación, dichos cambios de temperatura o una exposición durante tiempos elevados a ciertas temperaturas, provocan cambios importantes en la estructura del material, que pueden condicionar su procesado o restringir su uso.

Con la utilización de un conjunto de herramientas basadas en programas térmicos se realiza el análisis térmico que permite identificar las transiciones más relevantes como respuesta directa de cambios en la temperatura. También es posible evaluar determinadas propiedades físicas y químicas de un material sometiéndolo a un programa de temperatura.

IV.3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica de DSC puede ser muy útil para conocer el comportamiento de los materiales poliméricos mediante cambios de temperatura. Con este análisis térmico es posible conocer qué tipo de material es analizado, para el caso de mezclas o *blends*, es posible conocer el grado de cristalinidad, determinar y calcular la capacidad calorífica, la historia térmica acumulada, grado de humedad y procesos de degradación.

IV. Desarrollo de nanocomposites

El DSC permite registrar cambios de energía de una muestra en relación a una materia inerte de referencia. El equipo reacciona a un cambio físico debido a una emisión o absorción de calor por parte de la muestra, que añadiendo energía térmica a ambas células, muestra y referencia, con el fin de mantener ambas a la misma temperatura. Las principales transiciones térmicas características de un material que se pueden identificar son las siguientes:

- Temperatura de transición vítrea (T_g): se identifica como un salto en la línea, debido a una alteración en la capacidad calorífica del material. Esta temperatura corresponde a las zonas amorfas de un polímero y a la movilidad de las cadenas poliméricas. Para temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea las cadenas presentan poca movilidad, el material presenta un comportamiento rígido, resistente y frágil. Para temperaturas por encima de dicha temperatura, las cadenas presentan una mayor movilidad, y el material se comporta de forma dúctil y con una baja resistencia.
- Temperatura de cristalización en frío (T_{cc}): se identifica como un pico exotérmico como procesos que ceden energía, aparece en algunos polímeros semicristalinos. Este fenómeno trata del enfriamiento rápido durante la solidificación del material. Durante el enfriamiento, las cadenas se reestructuran buscando una correcta ordenación de las moléculas, lo cual libera energía durante el proceso de calentamiento.
- Temperatura de fusión (T_m): se identifica como un pico endotérmico ya que necesita un aporte de energía para romper la estructura compacta cristalina. Esta temperatura hace referencia a la energía necesaria para cambiar de estado el polímero.
- Temperatura de degradación (T_d): esta temperatura representa la degradación del material. Este se identifica como un proceso exotérmico, para el caso en que la degradación reaccione como una oxidación o combustión del material. Para el caso en que la degradación se debe a una reacción de pirolisis, el proceso sería endotérmico.

Todas las muestras se sometieron a un comportamiento térmico de cuatro pasos con el fin de optimizar los resultados obtenidos, el primer paso un calentamiento dinámico 30 a 180 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹; segundo paso: programa isotérmico a 180 °C por 2 min; tercer paso: enfriamiento dinámico hasta 180 a -50°C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C min⁻¹; y un cuarto paso: calentamiento dinámico de -50 a 300 °C a 10 °C min⁻¹. De esta manera se elimina el historial térmico de las muestras analizadas. El historial térmico está relacionado con las condiciones de uso o procesado del material. Al eliminar el historial térmico se consigue apreciar correctamente el comportamiento del material analizado. Para eliminar el historial térmico hay que realizar un calentamiento previo por debajo de la temperatura de degradación y después un enfriamiento lento.

Por ello la información extraída corresponderá del segundo calentamiento. Las muestras ensayadas tienen un peso entre 5 y 7 mg. Todas las pruebas se realizaron en atmósfera de nitrógeno a un caudal constante de 66 mL min⁻¹. Las diferentes transiciones térmicas

IV. Desarrollo de nanocomposites

se obtuvieron del segundo programa de calentamiento para eliminar la influencia del procesamiento del material.

El equipo empleado para realizar los ensayos es un DSC modelo Mettler - Toledo 821 (Mettler - Toledo Inc., Schwerzenbach, Suiza) (Figura 67) y utilizando crisoles de aluminio de 40 μ l de capacidad (Figura 67).



Figura 67. Crisoles de aluminio crisol vacío (Izquierda). Cisol preparado para iniciar el ensayo (Derecha).



Figura 68. Máquina de calorimetría diferencial de barrido.

IV. Desarrollo de nanocomposites

IV.3.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Debido a la importancia que adquiere en los materiales poliméricos su comportamiento a altas temperaturas, ya que limita su uso de forma continua, hay otras técnicas que permiten profundizar en el estudio de los procesos de degradación. El análisis termogravimétrico puede aportar información sobre los procesos de degradación, sobre la composición del material y de más.

En el análisis termogravimétrico, se mide la masa de una muestra cuando se somete a un determinado programa de temperaturas. En este caso, la medición se lleva a cabo en atmosferas perfectamente controladas de nitrógeno. La masa de la muestra queda registrada por una balanza de alta sensibilidad en cada instante.

El equipo empleado para realizar los ensayos es un analizador termogravimétrico Seiko Exstar 6300 de TA Instruments (New Castle, EEUU) y utilizando crisoles de cerámicos, con una balanza horizontal (Figura 69). Las muestras analizadas tienen un peso aproximadamente 10 mg, con el programa de temperaturas de 30 °C hasta 600 °C con una velocidad de 10 °C min⁻¹ y con un flujo constante de nitrógeno de 250 mL min⁻¹.

Se calcularon las curvas de pérdida de masa (TG) y pérdida de masa derivada (DTG). En este ensayo se identificaron los siguientes valores en las curvas de porcentaje de masa perdida - temperatura; temperatura para un 5% de masa perdida (Tonset) definida como el punto de intersección de las dos tangentes de la curva termogravimétrica, la temperatura a la cual la pérdida de material es más rápido, denominado temperatura máxima (Tmax) y obtenida de los picos máximos de DTG y finalmente el porcentaje de peso residual a 600 °C y la temperatura para un 90% de masas perdida.



Figura 69. Máquina de análisis termogravimétrico (Izquierda) y porta muestras (Derecha).

IV. Desarrollo de nanocomposites

IV.3.3. Velocidad de transmisión de oxígeno (OTR)

Esta técnica representa la medida de la cantidad de oxígeno, en estado gaseoso, que atraviesa una superficie con unas características en concreto, en forma de lámina o película. El ensayo se realiza bajo condiciones específicas de temperatura y humedad relativa.

Las mediciones de la tasa de transición de oxígeno (OTR) se realizaron utilizando en un *Oxygen Permeation Analyzer* (Modelo 8000, *Systech Instruments*, Metrotec. S.A, España) Las películas con espesores homogéneos se ensayaron a 23 ± 1 °C, bajo un flujo de oxígeno ($\geq 99,9\%$ de pureza), a una presión de 2,5 bares. La tasa de flujo volumétrico de oxígeno por unidad de área de la película y la unidad de tiempo (OTR, $\text{cm}^3 \text{m}^{-2} \text{day}^{-1}$) se controló constantemente hasta que se obtuvo el estado estacionario. Siendo el coeficiente de permeabilidad dependiente del espesor de la película y proporcional a $\text{OTR} \cdot e$ (e =espesor, mm), las propiedades de barrera al oxígeno de todos los valores de las películas estudiadas se evaluaron comparando los valores de $\text{OTR} \cdot e$.

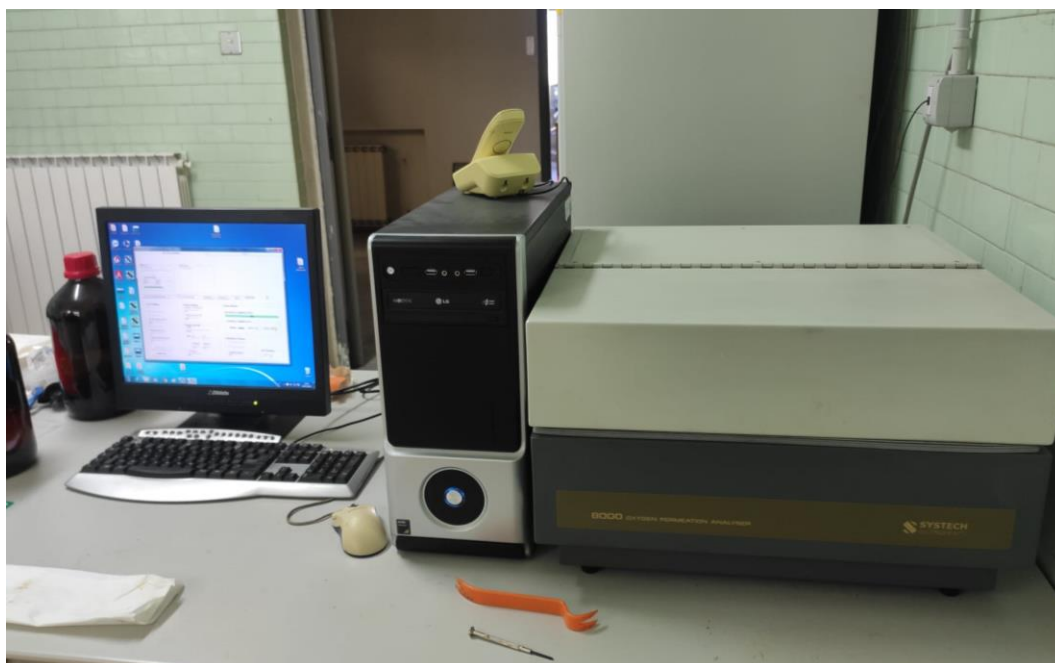


Figura 70. Equipo utilizado en los ensayos de OTR.

IV.3.4. Técnicas de caracterización de apariencia visual

IV.3.4.1. Colorimetría

La técnica de colorimetría se basa en la medida de los colores que forman un material, que va ligado a la luz que estos reciben y son capaces de absorber. Los valores obtenidos en el ensayo viene dados como coordenadas, L^* , a^* y b^* , dentro del esquema cromático (Figura 71).

IV. Desarrollo de nanocomposites

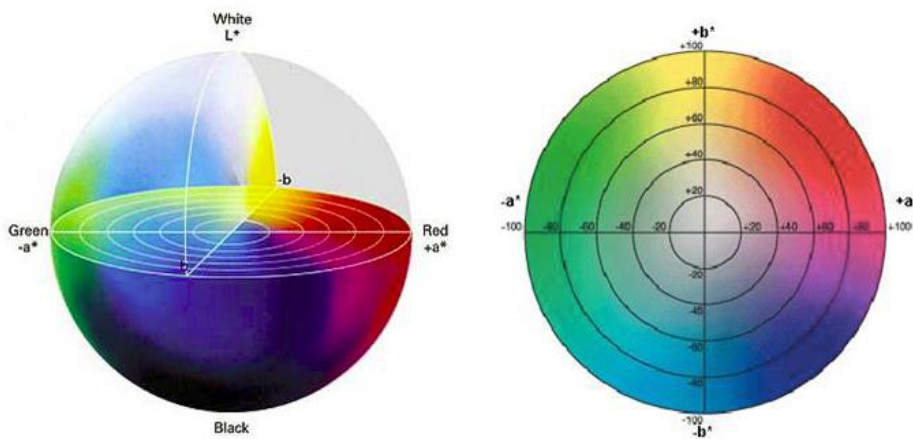


Figura 71. Esquema cromático [63].

Los valores de L^* hacen referencia al parámetro de luminosidad del material que va de 0 a 100. La coordenada a^* representa la variabilidad entre el color rojo, representado por los valores de $a^* > 0$, y el color verde representado por los valores $a^* < 0$.

Para el caso de la coordenada b^* representa la variabilidad entre el color amarillo, representado por valores $b^* > 0$, y el color azul representado por valores $b^* < 0$.

El ensayo se realizó con espectrofotómetro CM-2300d Konica Minolta (Figura 72)



Figura 72. Equipo de colorimetría.

Para cada material se han tomado 5 medidas. La metodología seguida para la realización de este ensayo es la plasmada en la normativa UNE-EN ISO 11664-4:2011.

IV.3.4.2. Análisis del aspecto visual de los films

La apariencia visual de los films, con un espesor de 40-60 micras, fue analizada utilizando el símbolo de ITM como fondo. A continuación, se hicieron fotos para comprobar cómo afecta por separado la incorporación de un biopolímero, del plastificante y las tres nanocargas a la transparencia que caracteriza el PLA.

**V. RESULTADOS Y
DISCUSIÓN**

**RESULTADOS Y
DISCUSIÓN**

V. Resultados y discusión

V.1. Caracterización de las nanopartículas

Con el objetivo de conocer la composición química de las nanopartículas y posible efecto al incorporar las como nanocargas se realizara una caracterización química, térmica y una observación con microscopio.

Los resultados obtenidos se compararan con los obtenidos en la caracterización de los films para conocer su capacidad como nanocargas, y concluir si se ha conseguido aplicar una reutilización de los residuos con éxito.

V.1.1. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 73 se puede observar imágenes de TEM de YMNs (Figura 73.a) y BTNs (Figura 73.b), en ambas se aprecia que las partículas tienen una escala nanométrica, ya que la partícula YMNs tiene unas dimensiones de 162×28 nm y la partícula de BTNs de 164×57 nm.

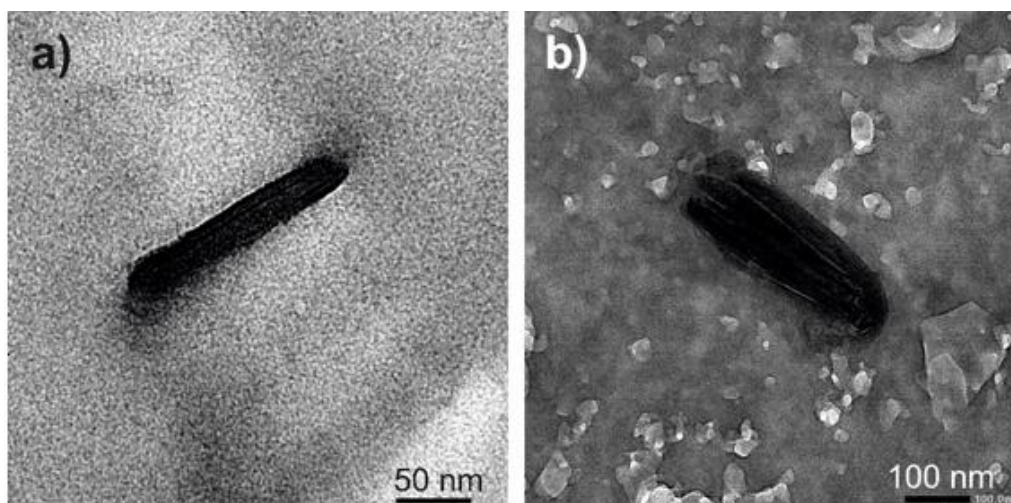


Figura 73. Imágenes de a) YMNs a x100 y b) BTNs a x50.

V.1.2. Análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR)

Para realizar el ensayo de FTIR se prepararon pastillas de KBr para cada tipo de nanopartículas, utilizando un molde específico y una prensa hidráulica, a condiciones de vacío y temperatura ambiente. Los espectros de FTIR se obtuvieron con una resolución de 2 cm^{-1} y se realizaron 20 barridos.

En la Figura 74 se pueden observar los espectros obtenidos, la primera zona, desde 4000 a 2600 cm^{-1} se puede observar que las bandas de los tres tipos de nanopartículas son similares mostrando la banda del grupo hidroxil (OH) en torno a 3350 cm^{-1} , y los picos de vibración asimétrica y simétrica del C-H alrededor de 2920 y 2850 cm^{-1} , respectivamente (Figura 74.a).

V. Resultados y discusión

En la zona de los espectros entre 2000 y 600 cm^{-1} se pueden observar que entre 1500 y 1800 una banda debido a los grupos carbonilo de ésteres, amidas, ácidos que están presentes en los diferentes tipos de nanopartículas y las bandas a 1610 y 1402 del espectro de las nanopartículas de TNs son asignadas al anillo de fenol del timol [64-70]. La vibración tipo tijera de CH_3 y CH_2 y la vibración de estiramiento de los enlaces C-O son responsables de las bandas que se observan en las regiones que van desde 1500-1250 cm^{-1} y desde 1300-1000 cm^{-1} , respectivamente [64-70] (Figura 74.b).

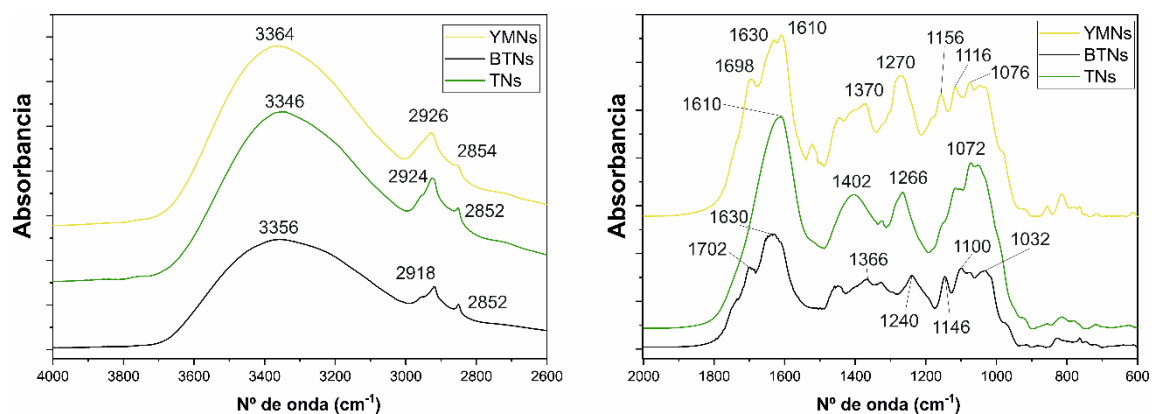
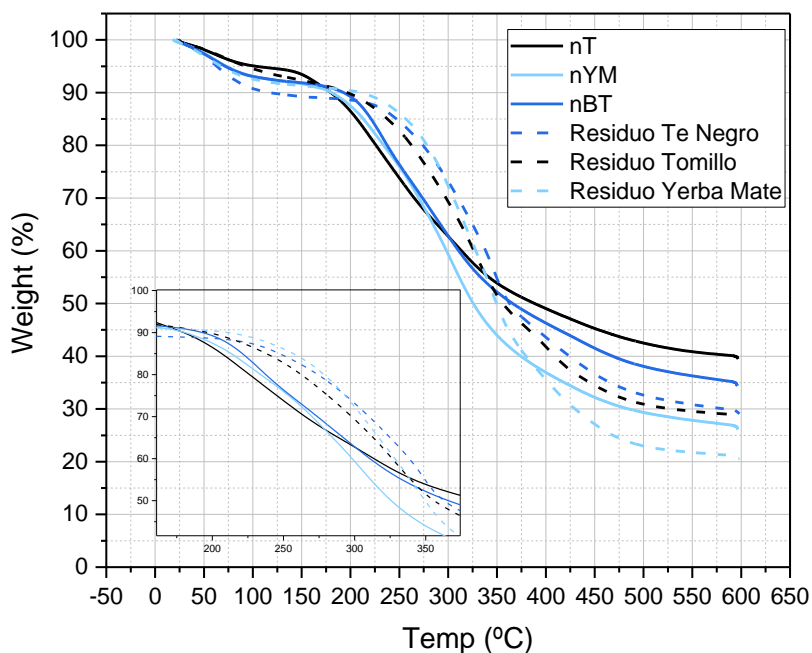


Figura 74. Resultados de FTIR, primer tramo (a) y segundo tramo (b).

V.1.3. Análisis de termogravimétrico (TGA)

Las curvas obtenidas en el ensayo de TGA para las nanopartículas obtenidas son representadas en la Figura 75. Además, se ha realizado el mismo ensayo a los residuos de infusiones a partir de las cuales se obtuvieron las nanopartículas. Además, en la gráfica se observa un zoom en la zona más representativa de pérdida de masa.



V. Resultados y discusión

Figura 75. Curvas de TGA de nanopartículas y residuos de infusiones.

En este ensayo los datos de más interés son (Tabla 18); $T_{5\%}$ temperatura para la pérdida de un 5% en peso de la muestra, T_{\max} temperatura a la cual se degrada más rápidamente la muestra y $W_{600^{\circ}\text{C}}$ porcentaje de muestra a los 600 °C.

Tabla 18. Resultados de TGA para nanopartículas y residuos de infusiones.

Formulaciones	$T_{5\%}$ (°C)	T_{\max} (°C)	$W_{600^{\circ}\text{C}}$ (%)
TNs	102,9	235,3	39,5
BTNs	71,7	233,1	34,4
YMNs	72,7	303,9	26,1
Residuo Tomillo	92,3	326,3	28,5
Residuo Té Negro	63,1	350,3	29,1
Residuo Yerba Mate	67,4	344,8	20,5

Primeramente, al observar la $T_{5\%}$ de las nanocargas a partir de tomillo (TNs) obtienen una temperatura más elevada, en comparación a las obtenidas a partir de té negro y yerba mate. Estas últimas obtienen un valor similar, perdiendo un 5% en peso a una temperatura más baja.

Para los residuos de las infusiones ocurre algo similar en los valores de $T_{5\%}$, los residuos de tomillo pierde un 5% de la masa a temperatura más alta. Para el caso de los tipos de residuos se observa que los dos otros tipos obtienen valores similares, siendo el residuo de té negro el que pierde un 5% a temperaturas más bajas.

Los valores de T_{\max} muestran que las nanopartículas obtenidas a partir de té negro y tomillo consiguen valores similares. Las nanopartículas obtenidas de yerba mate consiguen valores más altos de temperatura máxima, comparado con los demás tipos de nanopartículas. En los residuos de infusiones, las de tomillo obtienen unos valores más bajos de T_{\max} , para el caso de residuos de té negro y yerba mate se obtiene valores similares y más altos de temperatura a la cual se degradan masa más rápida.

El porcentaje residual a 600 °C de las nanopartículas obtenidas a partir de tomillo es el más elevado con un 39,5%, las obtenidas a partir de yerba mate son las que obtienen un porcentaje más bajo. Para el caso de los residuos de infusiones, el porcentaje residual de yerba mate es el más bajo, comparado con el de té negro y tomillo que son más altos y similares.

Para $T_{5\%}$ se observa que las composiciones a partir de tomillo, pierden un 5% a una temperatura más alta. Para T_{\max} se observa que las composiciones a partir de yerba mate tienen una temperatura a la cual la velocidad de máxima es más alta. Finalmente, comparando los valores obtenidos se observa una similitud entre el porcentaje en peso residual de nanopartículas y residuos, siendo las obtenidas a partir de tomillo las que altos porcentajes residuales consiguen a una temperatura de 600°C.

V. Resultados y discusión

Finalmente, las nanocargas empiezan a degradar a temperaturas más bajas que los films procesados, con una pérdida del 5% de la masa antes de los 100°C debido a la pérdida de la humedad. Se observa Figura 75 una pérdida de la masa entre el 10% y el 12% aproximadamente a 190°C, dentro de esta masa perdida se incluye la humedad que puedan contener las nanopartículas. Por lo tanto, el comienzo de la degradación de las nanopartículas a bajas temperaturas no es preocupante, y se ha tenido en consideración antes de su procesado.

V.2. Caracterización de los films

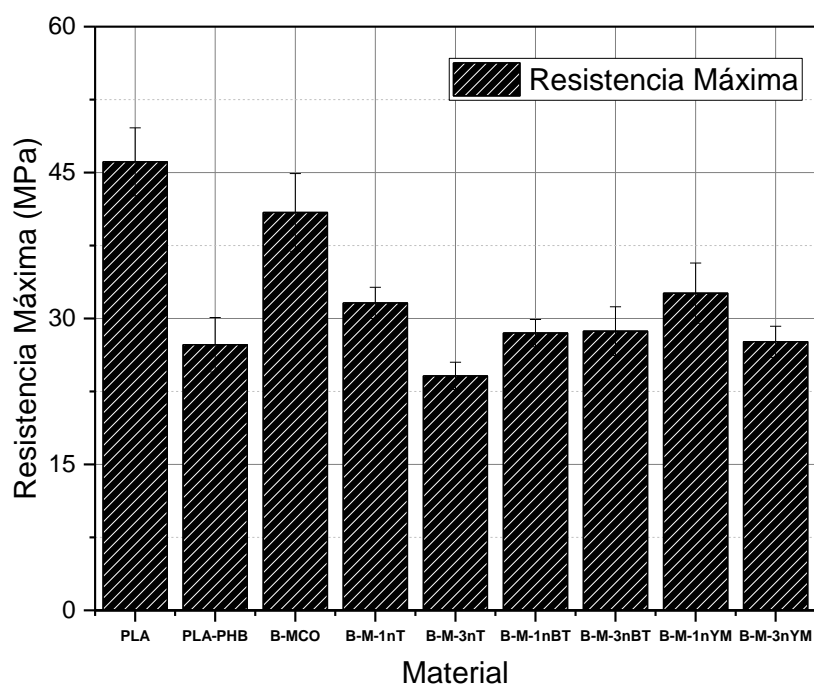
Con el objetivo de conocer efecto al incorporar las nanocargas a la mezcla de biomateriales, se han realizado pruebas de caracterización mecánica, térmica, transmisión de oxígeno, de composición química, análisis de la estructura interna mediante microscopia, de color y apariencia visual.

A partir de los resultados obtenidos se analizaran para determinar el efecto de las nanocargas en la mezcla de biomateriales.

V.2.1. Ensayo a tracción

En este ensayo se ha llevado la muestra, en forma de film, hasta la rotura. Los valores que se tendrán en consideración son, resistencia máxima a tracción, alargamiento a la rotura y modulo Young.

Las dimensiones de las muestras analizadas son de una longitud de 50 mm, una anchura de 10 mm y un espesor entre 0,04 a 0,07.



V. Resultados y discusión

Figura 76. Resultados de resistencia máxima a tracción

Los films formados con un 100% de PLA consiguen los valores más elevados de resistencia máxima a tracción, al incorporar PHB a la formulación estos valores se reducen. La formulación con 2,5 phr de MCO mejora la resistencia máxima del *blend* PLA - PHB debido a que no solo actúa como plastificante, sino que también como compatibilizante (Figura 76).

De la misma manera, al incorporar 1 phr nT se reduce la resistencia máxima con respecto a la formulación inicial. Para la formulación con un 3 phr de nT la resistencia máxima se reduce, comparando ambas formulaciones con nanopartículas obtenidas a partir de tomillo, una mayor cantidad de nanocargas reduce los valores de resistencia máxima (Figura 76). Aunque en ambos casos se observa un aumento de la resistencia máxima de la formulación base, sin aditivos.

Las formulaciones con nanopartículas obtenidas a partir de té negro obtienen valores similares, para ambos porcentajes en peso. En comparación con las formulaciones iniciales, la incorporación de nanocargas a partir de té negro reducen los valores de resistencia máxima a tracción (Figura 76).

Para las formulaciones con un contenido de nanopartículas obtenidas a partir de yerba mate se observa que 1 phr de nanocargas consigue valores de resistencia máxima por debajo de la formulación inicial y la matriz de PLA. La formulación con un contenido de nanocargas de 3 phr se observa una mayor reducción de los valores de resistencia máxima.

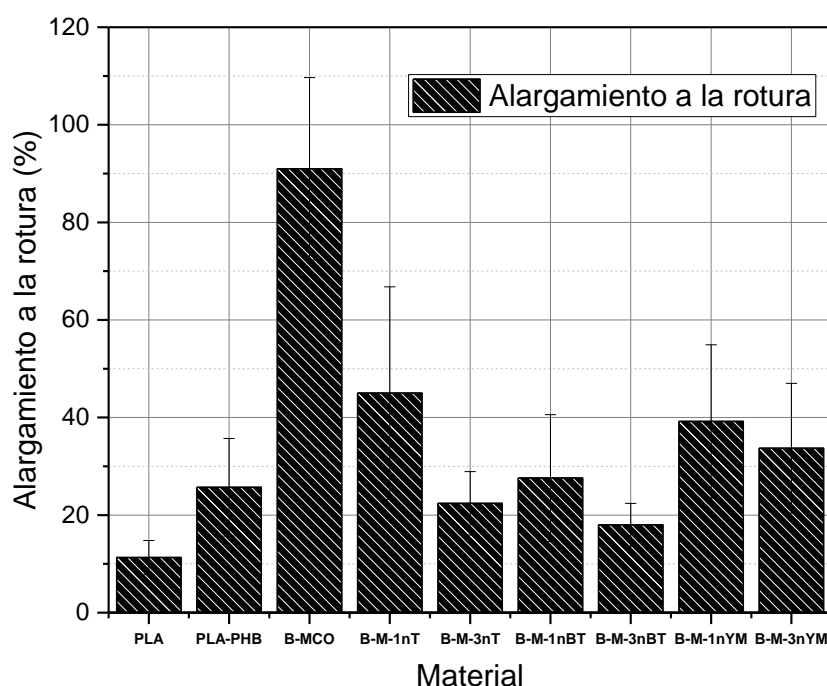


Figura 77. Resultados alargamiento a la rotura.

V. Resultados y discusión

El PLA obtiene unos valores de alargamiento a la rotura muy reducidos, típicos de un material frágil. Al incorporar PHB a la formulación la ductilidad de matriz aumenta. La utilización de un 2,5 phr de MCO en la formulación provoca un aumento en la ductilidad, obteniendo los valores más elevados de alargamiento a la rotura. Aunque la incorporación de 1 phr de nanocargas reduce el alargamiento a la rotura con respecto a la formulación de biomateriales y plastificante MCO. De la misma manera, la incorporación de un 3 phr de nanocargas reduce los valores de alargamiento a la rotura obtenidos (Figura 77).

Para el caso de la formulación con 1 phr de nT, se observa un aumento de la ductilidad con respecto a las formulaciones sin plastificante. Al incorporar un 3 phr de nT los valores de alargamiento a la rotura superan a las obtenidas por el PLA. Algo similar ocurre en las nanopartículas obtenidas a partir de té negro, aunque en este caso los valores de 1 phr de nBT son inferiores a los obtenidos por las nanopartículas a partir de tomillo (Figura 77).

Los porcentajes en peso de las nano-cargas obtenidas a partir de yerba mate consiguen valores por encima a los obtenidos por los films con composiciones sin plastificante. Aunque la incorporación de nanocargas consiguen valores por debajo de la formulación con plastificante (Figura 77).

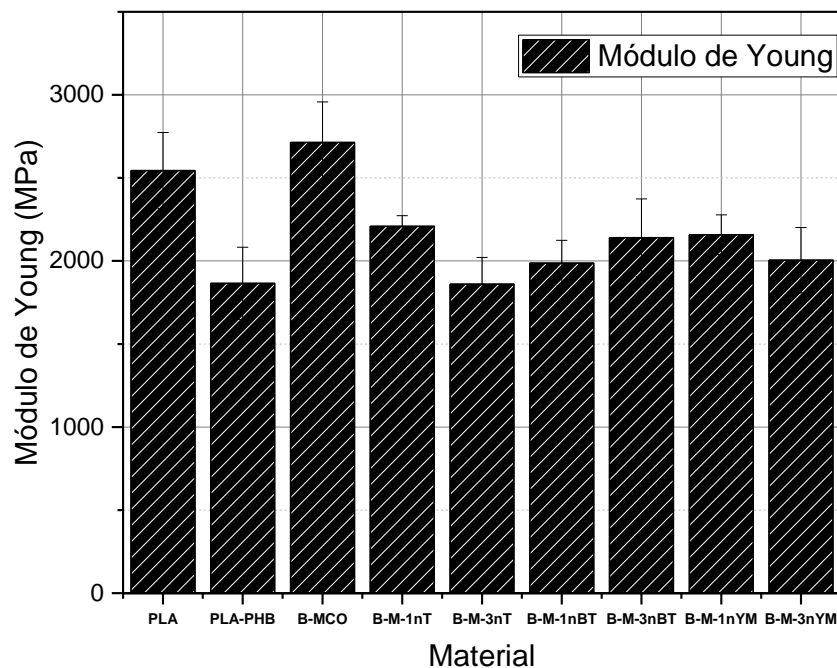


Figura 78. Resultados de Módulo de Young.

V. Resultados y discusión

La incorporación de PHB reduce los valores de módulo de Young obtenidos por el PLA. La influencia de plastificante provoca un aumento en los valores de módulo de Young. Al incorporar un 1 phr de nT de nanocargas se obtienen una reproducción del módulo de Young con respecto a la formulación solo con plastificante. Para un 3 phr de nT de nanocargas también se reducen los valores obtenidos de módulo de Young, tanto al compararlo con la formulación con solo plastificante y la formulación con una menor cantidad de nanopartículas obtenidas a partir de tomillo (Figura 78).

La formulación con un 1 phr de nBT también reduce los valores de módulo de Young en comparación con la formación con solo plastificante. De la misma manera ocurre al incorporar un 3 phr de nBT como nanocarga, aunque esta formulación obtiene valores superiores a la de 1 phr de nBT (Figura 78).

Las formulaciones con porcentajes en peso de nanopartículas a partir de yerba mate consiguen valores similares. Estos valores son inferiores en comparación a la formulación con solo plastificante (Figura 78).

Tabla 19. Resultados de tracción.

Formulaciones	Resistencia Máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)
PLA	46,1 ± 3,5	2544,3 ± 228,9	11,3 ± 3,5
PLA-PHB	27,3 ± 2,8	1865,3 ± 217,3	25,7 ± 10,0
PLA-PHB-MCO	40,9 ± 4,0	2713,5 ± 244,1	91,0 ± 18,7
PLA-PHB-MCO-1nT	31,6 ± 1,6	2208,3 ± 64,3	45,0 ± 21,8
PLA-PHB-MCO-3nT	24,1 ± 1,4	1860,3 ± 160,8	22,4 ± 6,5
PLA-PHB-MCO-1nBT	28,5 ± 1,4	1986,2 ± 138,4	27,6 ± 13,0
PLA-PHB-MCO-3nBT	28,7 ± 2,5	2139,5 ± 233,8	18,0 ± 4,4
PLA-PHB-MCO-1nYM	32,6 ± 3,1	2158,1 ± 119,8	39,2 ± 15,7
PLA-PHB-MCO-3nYM	27,6 ± 1,6	2004,3 ± 197,1	33,7 ± 13,3

Con los valores obtenidos en el ensayo de tracción se observa que la incorporación de 1 phr de nanocargas a la formulación aumenta la ductilidad de la matriz de PLA. Aunque se reduce el alargamiento a la rotura obtenido en la formulación PLA-PHB-MCO. Valores similares se obtienen al incorporar un 3 phr de nanocargas, se observa un aumento en la ductilidad de la matriz de PLA, aunque los valores de alargamiento a la roturas se reducen.

Por lo tanto, la incorporación de nanopartículas consigue reducir la ductilidad obtenida al utilizar 2,5 phr de MCO como plastificante. Comparando los valores obtenidos por las formulaciones con 1 phr de nanocargas con la formulación, base se observa una reducción tanto con los valores de tanto de resistencia máxima y alargamiento a la rotura. Para el caso de las formulaciones con un 3 phr se observa una mayor reducción de estos valores, es decir una reducción de la ductilidad. Cabe añadir, que la incorporación de nanopartículas consigue mejores resultados de ductilidad que el PLA, y la mezcla de biopolímeros.

V. Resultados y discusión

V.2.2. Ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las curvas obtenidas en el ensayo de DSC para las formulaciones iniciales y biomateriales base obtenidas son representadas en la Figura 79. Además, se ha realizado el mismo ensayo a los films obtenidos.

En la Figura 79, se pueden observar las curvas obtenidas para las formulaciones iniciales y los materiales base empleados para realizar las formulaciones. En la Figura 79 se observa que la combinación de biomateriales se reduce la temperatura de un primer pico, y una variación en la entalpía de pico fusión. Al incorporar MCO como plastificante compatible se observan resultados similares a los obtenidos en la formulación PLA - PHB, aunque la energía térmica necesaria para cambiar de fase se estabiliza.

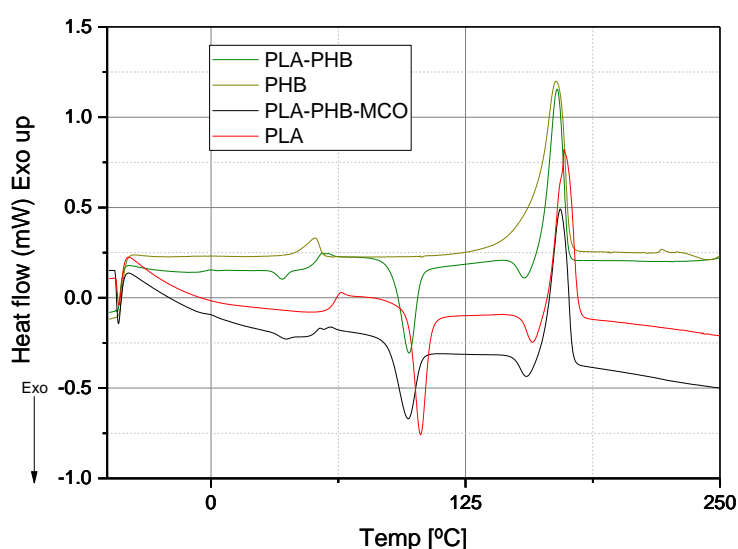


Figura 79. Curvas de DSC para formulaciones iniciales y materiales base.

En la Figura 80, se pueden observar las curvas obtenidas para las formulaciones con 1 phr de nanocargas y la formulación sin el contenido de estos componentes. En la Figura 80 se observa que las formulaciones que contienen nanocargas necesitan un mayor aporte de energía, es decir, un incremento de energía térmica para realizar el cambio de fase. Comparando las curvas de las formulaciones con contenido de nanopartículas se observa que todas consiguen resultados similares, resaltando la de 1 phr de nYm que despunta sobre las demás necesitando un aporte de calor mayor.

V. Resultados y discusión

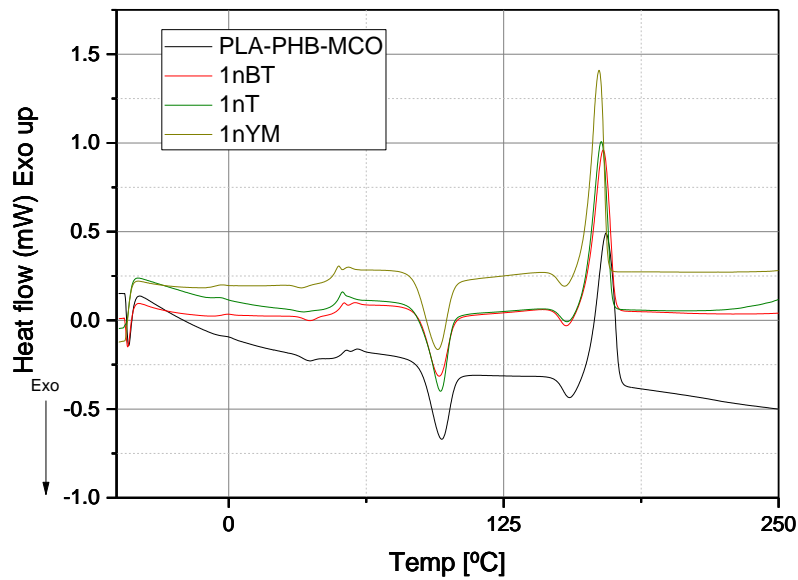


Figura 80. Curvas de DSC, para formulaciones con 1 phr de nanocargas.

En la Figura 81, se pueden observar las curvas obtenidas para las formulaciones con 3 phr de nanocargas y la formulación sin el contenido de estos componentes. En la Figura 81 se observa que las formulaciones que contienen nanocargas necesitan un mayor aporte de energía, es decir, un incremento de energía térmica para realizar el cambio de fase, exceptuando la que tiene un contenido de 3 phr de nBT. Comparando las curvas de las formulaciones con contenido de nanopartículas se observa que las que contienen nanopartículas a partir de yerba mate y tomillo, consiguen resultados similares resaltando la de 3 phr de nYm que despunta sobre las demás necesitando un flujo de calor mayor. La formulación con un 3 phr de nBT consigue los valores más bajos de aporte de calor.

V. Resultados y discusión

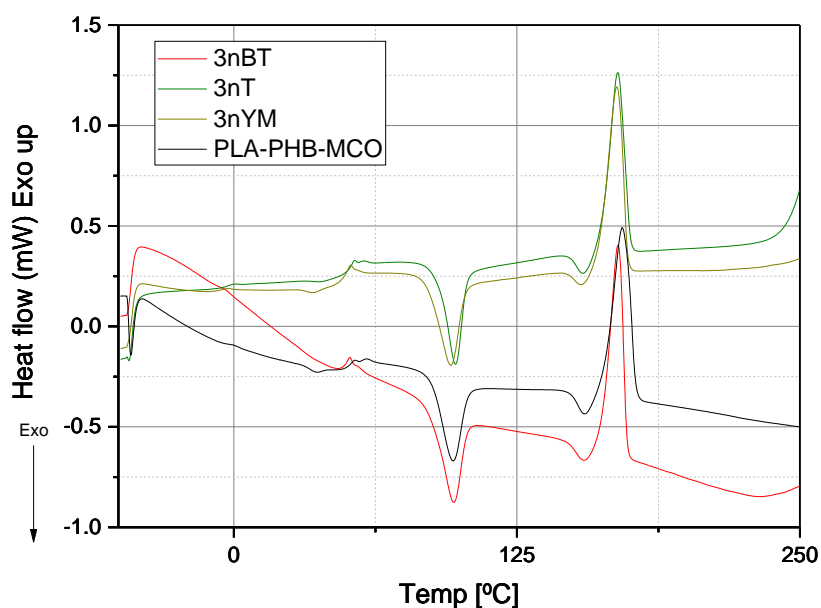


Figura 81. Curvas de DSC, para formulaciones con 3 phr de nanocargas.

En este ensayo los datos de más interés son (Tabla 20); Temperatura de transición vítrea (T_g) para los dos biomateriales que componen la formulación, temperatura de cristalización en frío (T_{cc}) y la entalpía de cristalización (ΔH_{cc}), finalmente la temperatura de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (ΔH_m).

Tabla 20. Resultados de DSC, PLA.

Formulaciones	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	$T_{m\text{PLA}}$ (C)	ΔH_m (J/g)
PLA	65.73	10.29	29.3	173.4	58.96

Tabla 21. Resultados de DSC, PHB.

Formulaciones	T_g (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_{m2} (C)	ΔH_{m2} (J/g)
PHB	-	51,1	5,3	169.6	85.5

V. Resultados y discusión

Tabla 22. Resultados de DSC de los *blends* con plastificante MCO y nanocargas.

Formulaciones	T _g ^{PHB} (°C)	T _g ^{PLA} (°C)	T _{cc} ^{PLA} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (C)	ΔH _m (J/g)
PLA-PHB	1.72	59.52	97.2	26.12	169.98	50.45
PLA-PHB-MCO	2.84	51.42	96.78	22.55	171.4	49.05
PLA-PHB-MCO-1nT	-1.59	55.33	96.24	28.50	169.4	51.94
PLA-PHB-MCO-3nT	2.06	59.74	97.87	24.8	169.48	46.96
PLA-PHB-MCO-1nYM	-0.94	56.43	95.03	27.43	168.37	51.13
PLA-PHB-MCO-3nYM	-0.37	58.45	95.7	26.91	169.06	46.65
PLA-PHB-MCO-1nBT	2.28	59.65	95.57	21.27	170.21	50.01
PLA-PHB-MCO-3nBT	-2.28	58.92	96.99	25.4	169.7	49.99

El PLA tiene una temperatura de transición vítrea de 65,73°C al incorporar PHB se reduce el valor de Tg del PLA. El uso de un 2,5 phr de MCO como plastificante reduce los valores de la Tg del PLA. Al incorporar las nanocargas se observa un ligero aumento de la Tg del PLA, en comparación a la formulación con solo plastificante. En comparación a la formulación con un 100% de PLA, la incorporación de nanocargas reducen los valores de Tg.

Para los valores de Tcc se observa que la incorporación de PHB aumenta los resultados de Tcc. De igual manera ocurre al incorporar 2,5 phr de MCO consiguiendo con la muestras de 100% de PLA. Comparando las formulaciones que contienen nanocargas entre si se observa que los distintos tipos y porcentajes consiguen valores similares. La entalpía necesaria para la temperatura en frío del PLA tiene un valor de 29,3 J/g. Al realizar una modificación de la matriz PLA se reducen los valores de ΔHcc. De la misma manera ocurre al incorporar las nanocargas.

El PLA tiene una temperatura de fusión de 173,4°C, la incorporación de PHB reduce dichos valores. Al incorporar un 2,5 phr de MCO a la formulación también se reduce ligeramente la temperatura de fusión. Al incorporar nanocargas se observa una ligera variación de la temperatura de fusión del PLA. Comparando las formulaciones con nanocargas entre si se observan valores similares para los distintos porcentajes y tipo de nanopartículas. La entalpía necesaria para la temperatura fusión del PLA, se reduce al incorporar PHB a la formulación. De igual manera ocurre al incorporar un 2,5 phr de MCO los valores de ΔHm se reducen. Al incorporar nanocargas a la formulación se obtiene valores similares de ΔHm, formulación con solo plastificante. Para el caso las nano-cargas, estas reducen la entalpía del PLA en la temperatura de fusión. Cabe añadir, que al realizar las distintas formulaciones en base de PLA, se observa que los puntos de fusión de ambos biomateriales se combinan, y no se pueden interpretar correctamente los resultados con relacionados con la temperatura de fusión.

V. Resultados y discusión

Comparando las formulaciones con nanocargas con la formulación base (PLA-PHB-MCO), se observa que los valores obtenidos en la caracterización térmica mediante DSC no varían significativamente. Aunque los valores de PLA no varíen, estos resultados pueden ser positivos, ya que el PLA de por sí ya tienen unas buenas propiedades térmicas y tiene un buen comportamiento en su procesado. La incorporación de nanocargas, por lo tanto, no afecta negativamente a las propiedades térmicas del PLA.

V.2.3. Ensayo de análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de la matriz de PLA con la incorporación de PHB, plastificantes y nanocargas distintos obtenidos a partir de restos vegetales ha sido evaluado por análisis termo gravimétrico (TGA).

Las curvas obtenidas en el ensayo de TGA para las formulaciones base y los biomateriales representadas en la Figura 82. A partir de las cuales se obtendrán los valores más representativos. Además, en la gráfica se observa un zoom de la parte más representativa de estas, donde se observa un cambio en la masa de las muestras.

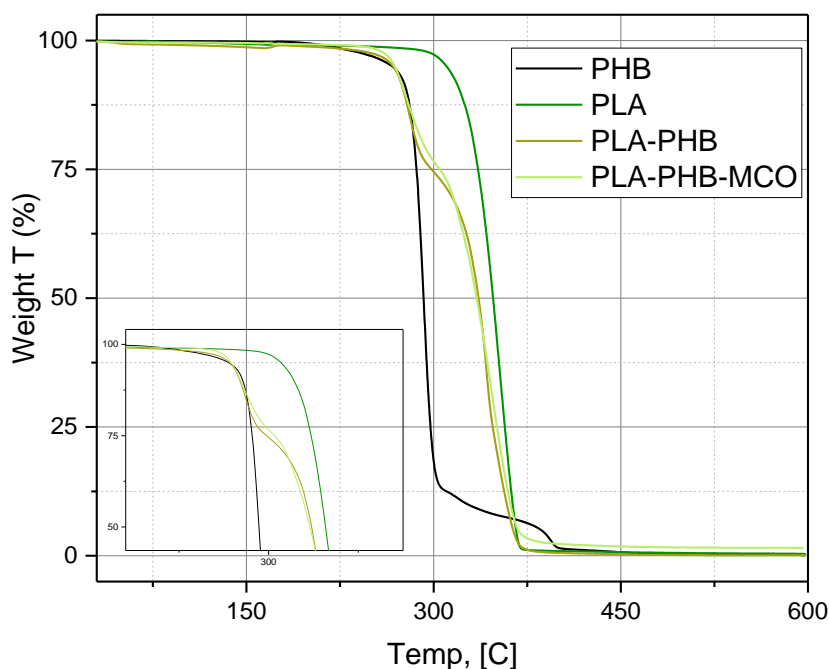


Figura 82. Curvas de TGA, para formulaciones iniciales.

En la Figura 82 se observa la incorporación de PHB a la matriz de PLA que varía la curva de degradación, consiguiendo una estabilidad térmica de degradación.

Las curvas obtenidas en el ensayo de TGA para las formulaciones con un 1 phr de nanocargas representadas en la Figura 83. A partir de las cuales se obtendrán los valores más representativos. Además, en la gráfica se observa un zoom de la parte más representativa de estas, donde se observa un cambio en la masa de las muestras.

V. Resultados y discusión

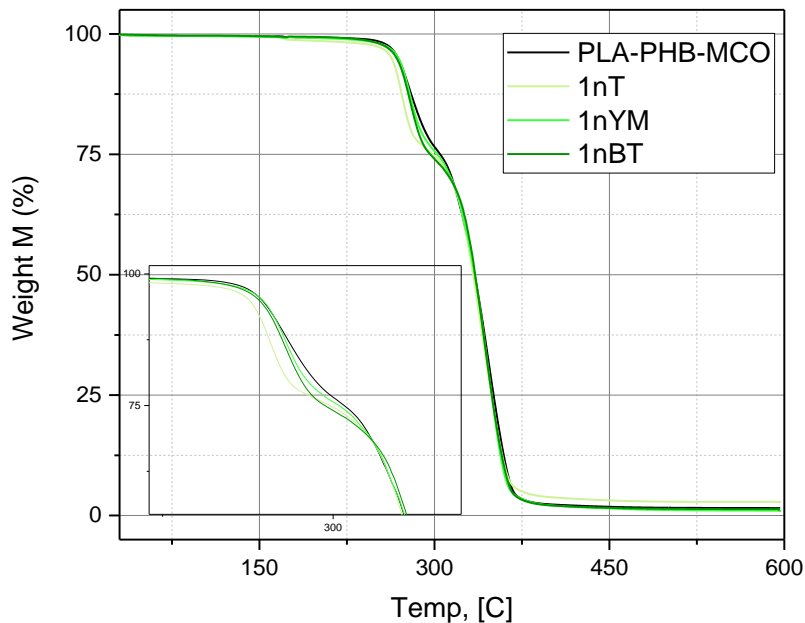
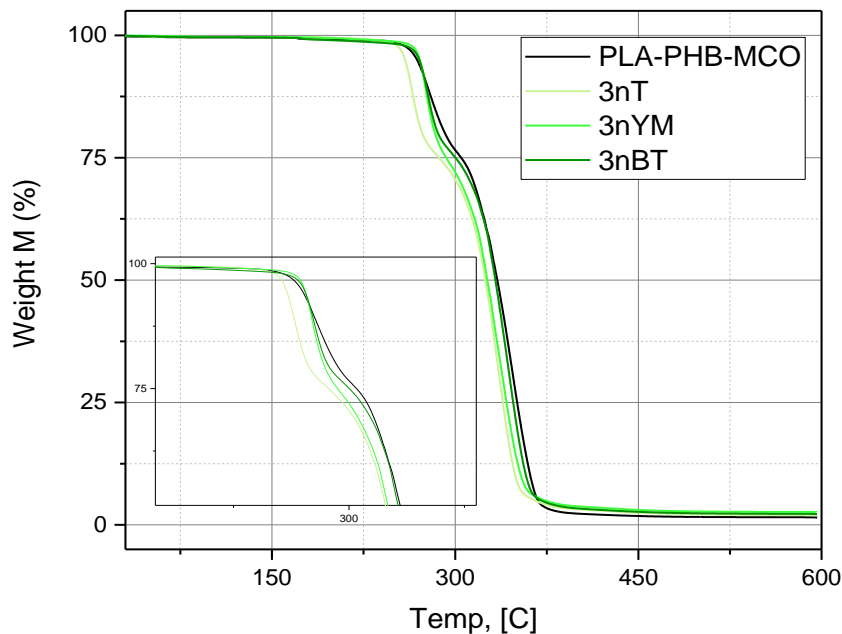


Figura 83. Curvas de TGA, para formulaciones con 1 phr de nanocargas.

En la Figura 83 se observa que la incorporación de 1 phr de nanocargas consigue valores similares para los tres tipos de diferentes partículas. Los resultados observados muestran una similitud con la formulación con solo plastificante.

Las curvas obtenidas en el ensayo de TGA para las formulaciones con un 3 phr de nanocargas representadas en la Figura 84. A partir de las cuales se obtendrán los valores más representativos. Además, en la gráfica se observa un zoom de la parte más representativa de estas, donde se observa un cambio en la masa de las muestras.



V. Resultados y discusión

Figura 84. Curvas de TGA, para formulaciones con 3 phr de nanocargas.

En la Figura 84 se observa que la incorporación de 3 phr de nanocargas consigue unos valores ligeramente inferiores a la temperatura donde se pierde una alta cantidad de peso por degradación por temperatura. Los valores de nanopartículas obtenidas de tomillo muestran los valores más dispares.

En este ensayo los datos de más interés son (Tabla 23); $T_{5\%}$ temperatura para la pérdida de un 5% en peso de la muestra, $T_{90\%}$ temperatura para la pérdida de un 90% en peso de la muestra, T_{max} temperatura a la cual se degrada más rápidamente la muestra y $W_{600^\circ C}$ porcentaje de muestra a los 600 °C.

Tabla 23. Resultados obtenidos en TGA

Formulaciones	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	$T_{90\%}$ (°C)	$W_{600^\circ C}$ (%)
PLA	266,5	355,8	327,1	0,3
PLA-PHB	267,9	294,9	358,6	0,03
PLA-PHB-MCO	268,6	349,2	361,5	1,5
PLA-PHB-MCO-1nT	263,1	344,7	360,5	2,8
PLA-PHB-MCO-3nT	258,8	333,4	349,2	1,9
PLA-PHB-MCO-1nBT	267,4	341,3	359,8	1,3
PLA-PHB-MCO-3nBT	270,5	343,4	358,0	2,2
PLA-PHB-MCO-1nYM	269,1	350,1	358,4	0,9
PLA-PHB-MCO-3nYM	271,0	337,9	353,8	2,6

La incorporación de PHB a la matriz de PLA aumenta ligeramente los valores de $T_{5\%}$. De la misma manera ocurre al incorporar un 2,5 phr de MCO como plastificante. La incorporación de 1 phr de nT provoca una reducción en la temperatura a la cual se degrada un 5% de la masa de la muestra. Al aumentar el porcentaje en peso de nanocargas obtenidas a partir de tomillo en la formulación reduce la temperatura a la cual se degrada un 5%. Al añadir nanocargas obtenidas a partir de té negro a la formulación aumenta la temperatura a la cual se degrada un 5% para ambos porcentajes. De la misma manera ocurre al incorporar nanocargas obtenidas a partir de yerba mate, aumenta la temperatura a la cual se degrada un 5% para ambos porcentajes.

El PLA consigue unos valores más altos de temperatura a la cual se degrada la masa más rápido. Al incorporar PHB, se observa una reducción de la T_{Max} , siendo la formulación con menores valores. Al incorporar un 2,5 phr de MCO a la formulación, los valores de T_{Max} aumentan. La incorporación de nanocargas a la formulación reduce los valores de T_{Max} . Al aumentar el porcentaje de nanocargas se reducen los valores de T_{Max} en comparación con la formulación con solo plastificante. Al incorporar nanocargas obtenidas a partir de té negro se observa una reducción de la T_{Max} , ambos porcentajes consiguen valores similares. Para el caso de las nanocargas obtenidas a partir de yerba mate, con 1 phr se observa una ligera variación de la T_{Max} , consiguiendo valores similares a los obtenidos por las formulaciones iniciales. Al aumentar el porcentaje de nanocargas obtenidas a partir de yerba mate se observa una alta reducción de la T_{Max} .

V. Resultados y discusión

Para el caso de temperatura a la cual se ha perdido un T_{90%} de la masa de la muestra, y el PLA consigue la temperatura más baja. Al incorporar PHB y un 2,5 phr de MCO, esta temperatura aumenta para ambas formulaciones. Para la formulación con 1 phr de nT se observan valores similares a los obtenidos por la formulación con solo plastificante. Al aumentar porcentaje de nanocargas obtenidas a partir de tomillo en la formulación se observa una alta reducción en la T_{90%}. Para las formulaciones con porcentajes de nanocargas obtenidas a partir de té negro, se observa una ligera reducción de la T_{90%}. En este caso ambas formulaciones consiguen valores similares. Finalmente, la formulación con 1 phr de nYM consigue valores similares a los obtenidos por las demás formulaciones con 1 phr para T_{90%}. Al incorporar un 3 phr de nYM se consigue una mayor reducción de los valores de T_{90%}.

La incorporación de nanocargas varía la temperatura a la cual no degrada un 5% de la muestra. Las nanocargas consiguen una reducción de la temperatura a la cual se degrada más rápidamente la masa de la muestra. De la misma manera también se reduce la temperatura a la cual se degrada un 90% de la masa de la muestra.

V.2.4. Colorimetría

Las diferentes películas producidas se colocaron sobre un sustrato estándar blanco y se midieron los parámetros L*, a* y b*. Las dimensiones de las muestras analizadas es de entre 40 a 60 micras. Se obtuvieron tres medidas en posiciones arbitrarias en cada una de las películas. La diferencia de color total ΔE* entre los sistemas se evaluó mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Tabla 24. Resultados de colorimetría

Formulaciones	ΔL	Δa	Δb	ΔE
PLA	0,1 ± 0,01	0,003 ± 0,01	-0,09 ± 0,01	-
PLA-PHB	-0,4 ± 0,06	-4,6E-18 ± 0,01	0,2 ± 0,02	0,4 ± 0,07
PLA-PHB-MCO	-0,6 ± 0,03	-0,06 ± 0,01	0,4 ± 0,03	0,7 ± 0,04
PLA-PHB-MCO-1nT	-2,0 ± 0,2	0,01 ± 0,01	3,5 ± 0,3	4,0 ± 0,4
PLA-PHB-MCO-3nT	-5,8 ± 0,2	0,5 ± 0,06	10,4 ± 0,4	11,9 ± 0,4
PLA-PHB-MCO-1nBT	-2,7 ± 0,1	0,4 ± 0,03	3,8 ± 0,2	4,7 ± 0,2
PLA-PHB-MCO-3nBT	-4,7 ± 0,2	1,0 ± 0,04	6,2 ± 0,2	7,8 ± 0,3
PLA-PHB-MCO-1nYM	-2,1 ± 0,05	-0,3 ± 0,02	3,8 ± 0,1	4,4 ± 0,1
PLA-PHB-MCO-3nYM	-5,2 ± 0,1	-0,5 ± 0,01	10,2 ± 0,1	11,5 ± 0,2

V. Resultados y discusión

El PLA consigue una luminosidad típica de un material transparente, con valores cercanos a 0. Para los valores de coordenadas a se observan resultados cercanos a 0 debido a la translúcida de las muestras. Algo similar ocurre con los valores de b ya que se obtienen resultados cercanos al 0. Para la formulación con una incorporación de PHB, se obtienen valores de luminosidad bajos típicos de un material transparente, cercanos a 0. En las coordenadas tipo a se obtienen valores muy cercanos a 0 debido a las muestras translúcidas. Para los valores de coordenadas b ocurre algo similar, ya que se obtienen valores muy cercanos a 0, debido a la transparencia de los films. La diferencia de color entre las muestras de PLA y PLA-PHB es muy baja, ya que en ambos casos se han obtenido muestras transparentes sin un tono definido.

De la misma manera ocurre con las muestras con 2,5 phr de MCO, obteniendo valores de baja luminosidad debido a la transparencia de las muestras. Los valores de coordenadas a y b obtienen valores cercanos a 0, ya que las muestras son claras y transparentes. La diferencia de color es muy baja, ya que en ambos casos se han obtenido muestras transparentes.

Para la formulación con 1 phr de nT de nanocargas, la luminosidad de las muestras se aleja de valores cercanos a 0, es decir, las nanocargas empiezan a modificar el tono de la superficie y la transparencia. Los valores de coordenadas a se obtienen valores cercanos a 0, ya que la tonalidad medida por este rango de coordenadas no coincide con el tono del film. Los valores de coordenadas b muestran unos valores positivos, es decir, de una tonalidad amarilla. Las muestras empiezan a dejar de ser muestras claras y translúcidas. La diferencia de color total de la muestra con 1 phr de nT con la original de PLA, muestra valores que ya pasan la unidad debido a la ligera pérdida de la transparencia, y la aparición de una tonalidad marrón.

El incremento del porcentaje en peso de las nanocargas con 3 phr de nT repercute en una variación de la luminosidad, esto es debido a la pérdida de la transparencia de los films procesados. En los valores de coordenadas a se obtienen valores cercanos a 0 por la alta transparencia de los films. Las coordenadas b muestran han aumentado los valores positivos en relación a la otra formulación con un 1 phr de nT, es decir, las muestras con dichos porcentajes consiguen unos valores de tonalidad amarilla. La diferencia de color total conseguida con un 3 phr, varía la superficie de los films procesados, perdiendo transparencia y ganando una tonalidad más amarilleada, marrón claro.

Para la formulación con 1 phr de nBT de nanocargas, los valores de luminosidad se alejan de valores cercanos a 0, es decir, la incorporación de nanocargas modifica la transparencia de los films procesados. Los valores que corresponden a las coordenadas a muestran valores cercanos a 0 debido a que la tonalidad de los films se encuentran dentro del rango de coordenadas a . Los valores que corresponden a las coordenadas b muestran valores positivos alejados a la unidad, representados de una tonalidad amarilla. La diferencia de color total para los films con un 1 phr de nBT, varía la tonalidad de la superficie perdiendo ligeramente la transparencia y teniendo una ligera tonalidad de marrón claro.

V. Resultados y discusión

Con una mayor cantidad de nanocargas obtenidas de té negro se observa un incremento en la variación de la luminosidad debido a la pérdida de la transparencia de los films procesados. Los valores de las coordenadas a obtienen valores cercanos a la unidad en positivo, es decir, se obtienen un ligero tono rojizo. Los valores de las coordenadas b muestran valores positivos alejados de la unidad, representantes de una tonalidad amarilla. La combinación da como resultado un tono de calor marrón oscuro. La diferencia de color total para los films con un 3 phr de nBT es más alta, ya que varía la superficie de los films procesados, perdiendo la transparencia y consiguiendo una tonalidad de marrón oscuro.

Para la formulación con 1 phr de nYM de nanocargas, los valores de luminosidad conseguidos se alejan de los valores cercanos a 0, es decir, la incorporación de nanocargas modifica la transparencia de los films procesados. Los valores que corresponde a las coordenadas a muestran valores cercanos a 0, aunque la tonalidad de los films se encuentra dentro del rango de coordenada a . Los valores que corresponden a las coordenadas b muestran valores alejados de la unidad, representativos de una tonalidad amarillo claro. La diferencia de color total para los films con un 1 phr de nYM, se observa una variación de la tonalidad de la superficie perdiendo ligeramente la transparencia, y teniendo una ligera tonalidad de amarillo claro.

Al aumentar el porcentaje en peso de nanocargas obtenidas a partir de yerba mate se observa un incremento en la variación de la luminosidad debido a la pérdida de la transparencia de los films procesados. Los valores que corresponde a las coordenadas a muestran valores cercanos a 0, aunque la tonalidad de los films se encuentra dentro del rango de coordenada a . Los valores que corresponden a las coordenadas b muestran valores positivos alejados de la unidad, representativos de una tonalidad amarilla. La diferencia de color total para los films con un 3 phr de nYM es muy elevado ya que la superficie de los films procesados varía perdiendo la transparencia y consiguiendo una tonalidad amarilla.

V. Resultados y discusión

V.2.5. Apariencia visual

Las condiciones de procesado utilizadas aquí permitieron obtener films homogéneas y transparentes homogéneas y transparentes. La Figura 85 muestra el aspecto visual de los films obtenidos con diferentes composiciones.

En todos los films se han obtenido unas superficies homogéneas y transparentes. La distribución de los diferentes componentes que forman los films se han distribuido de manera uniforme, según la superficie observada (Figura 85).

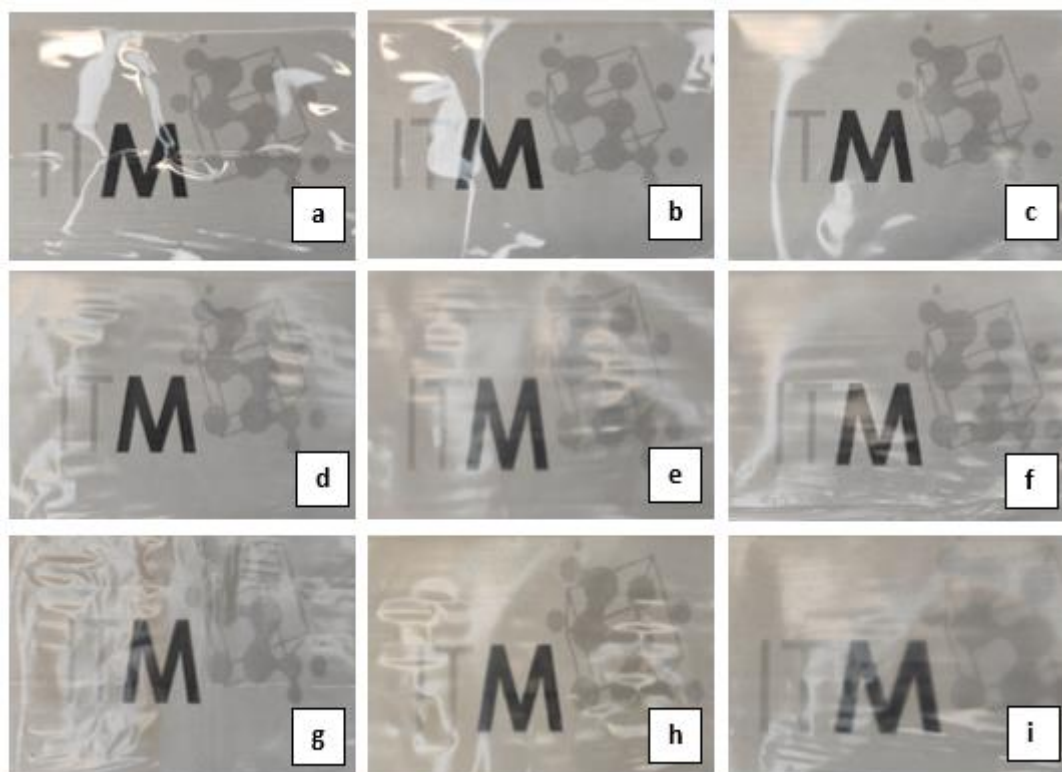


Figura 85. Apariencia visual de los films obtenidos.

Para el film formado de PLA, se observa un film claro y translúcido (Figura 85.a). El film procesado con PLA-PHB, obtiene una superficie similar a la obtenida por la de PLA, un film claro y translúcido (Figura 85.b). Al incorporar un 2,5 phr de MCO, se obtiene un film similar a los de las formulaciones comentadas anteriormente (Figura 85.c), un film claro y translúcido.

Para los films con un contenido en 1 phr de nanocargas se observan unos films translúcidos, con una tonalidad más oscura, con un tono marrón oscuro. En la Figura 46 se observa mejor tonalidad de los films, para el caso de films con 1 phr BTNs (Figura 85.d) se obtiene un tono marrón claro, para el caso de 1 phr de TNs (Figura 85.e) también se obtiene un tono marrón claro. Para el caso de films de 1 phr de YMNs (Figura 85.f) se obtiene un film con un tono entre amarillo y marrón más claro que para las demás nanopartículas.

V. Resultados y discusión

Para los films con composiciones con un 3 phr de nanocargas se obtienen films translucidos, de la misma manera que las formulaciones de 1 phr se observan la aparición de un tono más oscuro. Al observar la Figura 46, se observa que la formulación de 3 phr de BTNs (Figura 85.g) obtiene un tono marrón oscuro, siendo la formulación que obtiene un tono más oscuro. Para el caso de 3 phr de TNs (Figura 85.h), se obtiene un tono marrón, con una tonalidad más oscura que las obtenidas por las formulaciones de 1 phr de nanocargas. Finalmente, la formulación de 3 phr de YMNs (Figura 85.i) que obtiene un tono marrón amarilleado.

V.2.6. Velocidad de transmisión de oxígeno (OTR)

Una vez analizadas las propiedades mecánicas se decidió analizar la OTR de los films con un 1% de nanopartículas, ya que presentan mejores propiedades dúctiles que los films con un 3% de nanopartículas, y las muestras de referencia PLA, PLA-PHB y PLA-PHB-MCO para comparar la evolución de esta propiedad.

Como se puede observar en la Figura 86 la adición de las nanocargas provoca una disminución de la OTR. Sin embargo, al tener films de diferente espesor se ha normalizado el valor de la OTR a films de 1 mm y los resultados se pueden observar en la Tabla 25; el PLA presenta una OTR de $17,3 \text{ cm}^3 \text{ mm m}^{-2} \text{ day}^{-1}$, siendo la muestra con más tasa de transmisión de oxígeno, al realizar el *blend* con un 25% de PHB el OTR disminuye hasta $10,6 \text{ cm}^3 \text{ mm m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ y la adición del MCO al *blend* provoca un ligero aumento de este valor [71-73].

Por otro lado, la incorporación de nanopartículas obtenidas de residuos de infusiones provoca una disminución de los valores de OTR respecto de la matriz PLA-PHB-MCO, situando las muestras con un 1% de nT y nBT las que presentan valores de OTR más bajos, menos de $9 \text{ cm}^3 \text{ mm m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ [71-73].

V. Resultados y discusión

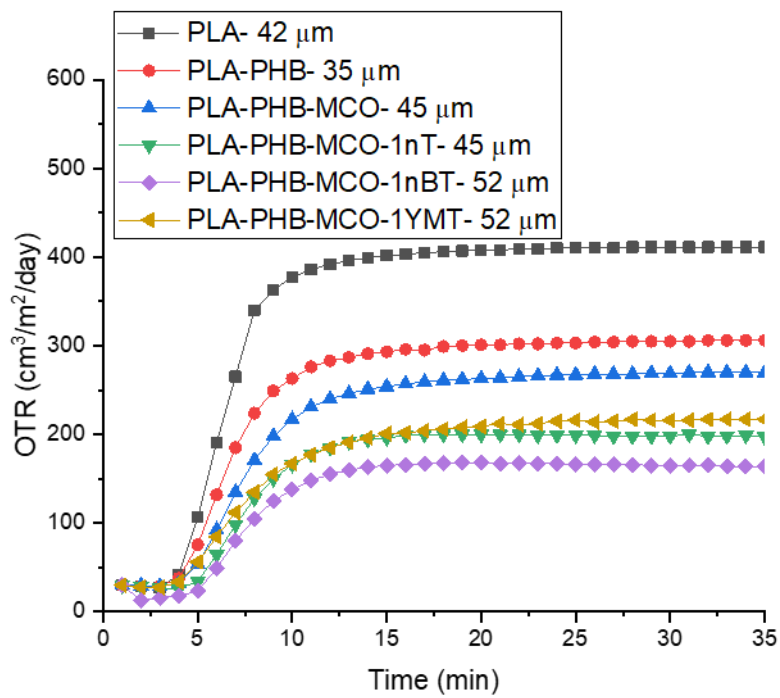


Figura 86. Representación de los datos obtenidos por OTR de los diferentes films procesados.

Tabla 25. Resultados OTR de las muestras PLA, PLA-PHB, PLA-PHB-MCO y PLA-PHB-MCO con nanocargas.

Formulaciones	OTR ($\text{cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ día}$)	e (μm)	$OTR \cdot e$ ($\text{cm}^3 \text{ mm m}^{-2} \text{ day}^{-1}$)
PLA	412	42	17,3
PLA-PHB	303	35	10,6
PLA-PHB-MCO	271	45	12,2
PLA-PHB-MCO-1nT	197	45	8,9
PLA-PHB-MCO-1nBT	162	52	8,4
PLA-PHB-MCO-1nYM	220	52	11,4

VI. CONCLUSIONES
CONCLUSIONES

VI. Conclusión

VI.1. Conclusión

En el presente trabajo se ha realizado un proceso de extracción de nanopartículas, provenientes de diferentes residuos vegetales. Posteriormente se han utilizado como nanocargas para incorporarlas en una mezcla de biopolímeros con el objetivo de modificar las propiedades de estos.

Después de realizar la obtención y caracterización de *blend* con base PLA (75%) - PHB (25%) con aceite de maíz modificado se eligió la formulación con un 2,5 phr de MCO como base para incorporar los diferentes tipos de nanocargas.

Para conocer la composición química y la morfología de las partículas se realizó una caracterización de las nanopartículas obtenidas en forma de polvo. Con los resultados obtenidos durante la caracterización se concluyó que el proceso de obtención realizado para la obtención de las nanopartículas a partir de residuos lignocelulósicos de diferentes infusiones se ha realizado con éxito y se han obtenido partículas de tamaño nanométrico como se ha podido comprobar mediante TEM. Además, las nanopartículas han sido analizadas químicamente mediante FTIR y térmicamente mediante TGA, para anticiparse a las posibles propiedades modificadas al incorporarlas a la formulación base.

En relación a las propiedades mecánicas, la incorporación de nanocargas a la formulación ha reducido los valores de resistencia máxima de la formulación con respecto a la formulación base. Con respecto al alargamiento a la rotura la incorporación de nanocargas reduce los valores, con respecto a la formulación solamente plastificada. La incorporación de las nanopartículas aumenta las propiedades dúctiles del PLA, aunque se consiguen mayores valores de ductilidad para la formulación base, sin nanocargas.

Desde el punto de vista de propiedades térmicas, la incorporación de nanocargas reduce ligeramente los valores de las temperaturas más relevantes, de igual manera ocurre con la entalpía, el aporte de energía necesario se reduce ligeramente. Las formulaciones con nanocargas se observa que los valores obtenidos en la caracterización térmica mediante DSC no varían significativamente. Los resultados obtenidos por las nanocargas, pueden ser positivos, ya que el PLA de por sí ya tienen unas buenas propiedades térmicas y tiene un buen comportamiento en su procesado. La incorporación de nanocargas, por lo tanto, no afecta negativamente a las propiedades térmicas del PLA. El comportamiento de los materiales a altas temperaturas es similar al obtenido por la formulación base, la incorporación de nanocargas no influye significativamente en las propiedades térmicas a altas temperaturas de la formulación base.

En lo referente a la apariencia visual, la incorporación de nanocargas modifica la transparencia y el tono de color de los films. Con cada nanocarga se obtiene un tono ligeramente diferente, para el caso de nanopartículas obtenidas a partir de tomillo un color marrón claro, para obtenidas a partir de té negro un tono marrón oscuro rojizo y para las obtenidas a partir de yerba mate marrón claro amarilleado. La velocidad de transmisión de oxígeno muestra que la incorporación nanocargas reduce los valores de OTR, característica importante para su posible uso en films para aplicaciones en el sector de envases y embalajes.

VI. Conclusión

Finalmente, con los datos obtenidos por los films procesados con la formulación de PLA-PHB-MCO-1nT, presenta un equilibrio de las propiedades resistentes y dúctiles, así como unas propiedades barrera al oxígeno que resultan interesantes para su posible aplicación uso en envase en el sector alimentario.

VII. APÉNDICES

APÉNDICES

VII. Apéndices

VII.1. Referencias

- [1]. Gupta G, Kumar A, Tyagi R, Kumar S (2016) *Application and future of composite materials: a review. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*
- [2]. Kahar, Nik Nur Farisha Nik Md Noordin ; Osman, Azlin Fazlina ; Alosime, Eid ; Arsat, Najihah ; Azman, Nurul Aida Mohammad ; Syamsir, Agusril ; Itam, Zarina ; Hamid, Zuratul Ain Abdul *The versatility of polymeric materials as self-healing agents for various types of applications: A review. | BASEL: MDPI Polymers.*
- [3]. Ji, Deyang ; Li, Tao ; Hu, Wenping ; Fuchs, Harald *Recent Progress in Aromatic Polyimide Dielectrics for Organic Electronic Devices and Circuits. | WEINHEIM: WILEY-V C H VERLAG GMBH Advanced materials (Weinheim).*
- [4]. Tiwari, Naveen; Ho, Fanny; Ankit, Ankit; Mathews, Nripan *A rapid low temperature self-healable polymeric composite for flexible electronic devices. | CAMBRIDGE: ROYAL SOC CHEMISTRY Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability.*
- [5]. Dingler, Carsten; Dirnberger, Klaus; Ludwigs, Sabine *Semiconducting Polymer Spherulites—From Fundamentals to Polymer Electronics | WEINHEIM: WILEY-V C H VERLAG GMBH Macromolecular rapid communications.*
- [6]. La Verde, L., Fenga, D., Spinelli, M.S., Campo, F.R., Florio, M., and Rosa, M.A., *Catastrophic metallosis after tumoral knee prosthesis failure: A case report. International Journal of Surgery Case Reports.*
- [7]. Ferri, J.M., Molina, J.M., and Louis, E., *Fabrication of Mg foams for biomedical applications by means of a replica method based upon spherical carbon particles. Biomedical Physics & Engineering Express,*
- [8]. Sachin Karki, Moucham Borpatra Gohain, Diksha Yadav, Pravin G. Ingole., *Nanocomposite and bio-nanocomposite polymeric materials/membranes development in energy and medical sector: A review. International Journal of Biological Macromolecules.*
- [9]. Trinath Biswal, Sushant Kumar BadJena, Debadrata Pradhan., *Synthesis of polymer composite materials and their biomedical applications. Materials Today-Proceedings.*
- [10]. Singh, Neha; Agarwal, Swati; Jain, Avni; Khan, Suphiya *3-Dimensional cross linked hydrophilic polymeric network "hydrogels": An agriculture boom ISSN: 0378-3774 , 1873-2283; DOI: 10.1016/j.agwat.2021.106939 Agricultural water management.*
- [11]. Correa, J.P., Bacigalupe, A., Maggi, J., and Eisenberg, P., *Biodegradable PLA/PBAT/Clay Nanocomposites: Morphological, Rheological and Thermomechanical Behavior. Journal of Renewable Materials.*
- [12]. Marina Patricia ARRIETA | López Martínez, Juan | Hernández, Alberto | Rayón Encinas, Emilio *Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. | Universitat Politècnica de València. Instituto de Tecnología de Materiales - Institut de Tecnologia de Materials*

VII. Apéndices

- [13]. Arrieta, Marina Patricia | López Martínez, Juan | Ferrándiz Bou, Santiago | Peltzer, Mercedes Ana *Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications.* / Elsevier / Universitat Politècnica de València. Instituto de Tecnología de Materiales - Institut de Tecnologia de Materials.
- [14]. **Plastics – the Facts 2020.** *An analysis of European plastics production, demand and waste data – Plastics Europe – Association of Plastics Manufacturers.* Disponible en: “<https://www.plasticseurope.org>” [Consulta: 20 de Marzo de 2022].
- [15]. **Página web Verde y azul,** <https://verdeyazul.diarioinformacion.com/descubren-que-la-vida-surge-en-las-islas-de-plastico-en-mar-abierto.html>. [Consulta 21 de Abril de 2022]
- [16]. **Página web Vista al mar,** <https://www.vistaalmar.es/medio-ambiente/contaminacion/10596-plastico-creando-nuevas-comunidades-vida-alta-mar.html>. [Consulta 21 de Abril de 2022]
- [17]. Geyer, B; Lorenz, G; Kandelbauer *Recycling of poly(ethylene terephthalate) - A review focusing on chemical methods,* A.Express Polymer Letters; Budapest.
- [18]. **Página web Greepecace** <https://es.greenpeace.org/> [Consulta 14 de Julio de 2022]
- [19]. **European Bioplastics,** *bioplastics market development update 2021* “<https://www.european-bioplastics.org/>” [Consulta 3 de Abril de 2022].
- [20]. José Miguel Ferri Azor *Desarrollo de formulaciones derivadas de ácido poliláctico (PLA), mediante plastificación e incorporación de aditivos de origen natural.*
- [21]. Daniel García García. *Desarrollo y optimización de formulaciones industriales basadas en poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) mediante sistemas de mezclado y plastificación.*
- [22]. *Apuntes de la mención: Ingeniería de materiales Poliméricos.*
Tema 1. Los materiales poliméricos en ingeniería página 15.
Tema 3. Estructura interna del sólido polimérico página 20-21-22.
Tema 7. Mezclas y aleaciones página 6-7.
- [23]. Arora A, Padua GW. *Review: Nanocomposites in food packaging.* *Journal of Food Science.* 2010;75(1):R43-R49.
- [24]. Chivrac F, Pollet E, Avérous L. *Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays.* *Materials Science and Engineering: R: Reports.*
- [25]. Avérous L, Pollet E. *Green Nano-Biocomposites.*
- [26]. Raquez JM, Habibi Y, Murariu M, Dubois P. *Poly(lactide (PLA))-based nanocomposites.* *Progress in Polymer Science.*
- [27]. Eichhorn SJ, Dufresne A, Aranguren M, Marcovich NE, Capadona JR, Rowan SJ, et al. *Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites.* *Journal of Materials Science.*
- [28]. Zhou, C.-H., Xia, X., Lin, C.-X., Tong, D.-S., Beltramini, J., 2011. *Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels.* *Chem. Soc.*

VII. Apéndices

- [29]. Fortunati, E., Luzi, F., Puglia, D., Torre, L., 2016. *Chapter 1 – Extraction of Lignocellulosic Materials from Waste Products, Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements*. William Andrew Publishing,pp
- [30]. Kumar, P., Barrett, D.M., Delwiche, M.J., Stroeve, P., 2009. *Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production*. *Ind. Eng. Chem. Res.*
- [31]. Gómez Caturla Jaume, *Desarrollo, compatibilización y caracterización de plásticos que imitan la madera con matriz de biopolietileno y harina de cáscara de argán*.
- [32]. Berglund, L., Noël, M., Aitomäki, Y., Öman, T., Oksman, K., 2016. *Production potential of cellulose nanofibers from industrial residues: efficiency and nanofiber characteristics*. *Ind. Crop. Prod.*
- [33]. Arrieta Marina Patricia. *Films de PLA- PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación*.
- [34]. Fernandes EM, Pires RA, Mano JF, Reis RL. *Bionanocomposites from lignocellulosic resources: Properties, applications and future trends for their use in the biomedical field*. *Progress in Polymer Science*.
- [35]. Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, Bras J. *Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review*. *Carbohydrate Polymers*.
- [36]. Azizi Samir MAS, Alloin F, Dufresne A. *Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field*. *Biomacromolecules*.
- [37]. Rayón E, Ferrandiz S, Rico MI, López J, Arrieta MP. *Microstructure, mechanical and thermogravimetric characterization of cellulosic by-products obtained from the biomass seeds*. *International Journal of Food Properties*.
- [38]. Deladino, L., Teixeira, A.S., Navarro, A.S., Alvarez, I., Molina-García, A.D., Martino, M., 2015. *Corn starch systems as carriers for yerba mate (Ilex paraguariensis) antioxidants*. *Food Bioprod. Process.*
- [39]. Schneider Teixeira, A., Deladino, L., Zaritzky, N., 2016. *Yerba mate (Ilex paraguariensis) waste and alginate as a matrix for the encapsulation of N fertilizer*. *ACS Sustain. Chem. Eng.*
- [40]. Deladino, L., Anbinder, P.S., Navarro, A.S., Martino, M.N., 2008. *Encapsulation of natural antioxidants extracted from Ilex paraguariensis*. *Carbohydr. Polym.*
- [41]. Pagliosa, C.M., de Simas, K.N., Amboni, R.D.M.C., Murakami, A.N.N., Petkowicz, C.L.O., Medeiros, J.d.D., Rodrigues, A.C., Amante, E.R., 2010. *Characterization of the bark from residues from mate tree harvesting (Ilex paraguariensis St. Hil.)*. *Ind. Crop. Prod.*
- [42]. <https://argv.com.ar/nota/2036/historia-de-la-yerba-mate> (Consulta 22 de Abril de 2022).
- [43]. Shital R. Lanjewar, Pravin S. Bari, Dharmesh P. Hansora and Satyendra Mishra; *Preparation and analysis of polypropylene composites with maleated tea dust particles*. *ERLIN: De Gruyter Science and engineering of composite materials*.

VII. Apéndice

- [44]. <https://www.botanical-online.com/plantas-medicinales/te-negro-tipos> (Consulta 22 de Abril de 2022).
- [45]. Montanes, Nestor | Garcia-Sanoguera, David | Segui Llinares, Vicente Jesús | Fenollar, Octavio | Boronat, Teodomiro *Processing and Characterization of Environmentally Friendly Composites from Biobased Polyethylene and Natural Fillers from Thyme Herbs*; | Springer-Verlag | Universitat Politècnica de València.
- [46]. Ruiz-Navajas, Y., et al., *Chemical characterization and antibacterial activity of Thymus moroderi and Thymus piperella essential oils, two Thymus endemic species from southeast of Spain. Food Control.*
- [47]. Ruiz-Navajas, Y., et al., *In vitro antibacterial and antioxidant properties of chitosan edible films incorporated with Thymus moroderi or Thymus piperella essential oils. Food Control.*
- [48]. Boutoia, K., et al., *Effect of feeding goats with distilled and non-distilled thyme leaves (Thymus zygis subsp. gracilis) on milk and cheese properties. Journal of dairy research.*
- [49]. <https://www.eldiariomontanes.es/cantabria-mesa/aromatico-digestivo-botiquin-20210109184343-ntvo.html> (Consulta 22 de Abril de 2022).
- [50]. Alfredo Carbonell-Verdu *PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil*
- [51]. Perez-Nakai, Aina; Lerma-Canto, Alejandro ; Dominguez-Candela, Ivan ; Garcia-Garcia, Daniel ; Ferri, Jose Miguel ; Fombuena, Vicent | *Comparative Study of the Properties of Plasticized Polylactic Acid with Maleinized Hemp Seed Oil and a Novel Maleinized Brazil Nut Seed Oil.*
- [52]. Arrieta, M. P., Samper, M. D., Aldas, M., & López, J. (2017). *On the use of PLA-PHB blends for sustainable food packaging applications. Materials.*
- [53]. Zhang, M., & Thomas, N. L. (2011). *Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties. Advances in Polymer Technology.*
- [54]. Ferri, J. M., Garcia-Garcia, D., Montanes, N., Fenollar, O., & Balart, R. (2017). *The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly (lactic acid)-based formulations. Polymer International.*
- [55]. *Ficha técnica del ácido poli láctico Corbion Purac, Luminy L130.*
- [56]. *Ficha técnica del Poli-b-hidroxibutirato Biomer P226E.*
- [57]. Roberta Motta Neves, Lucas Dall Agnol, Heitor Luiz Ornaghi JR. *A survey of thermal degradation behavior based on chemical composition of post-consumed coffee and yerba mate.*
- [58]. Tong Zhao, Zhongzheng Chen, Xiaorong Lin, Zhongyang Ren, Bin Li, Yuanyuan Zhang. *Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) from tea waste.*
- [59]. *CONCENTRACIÓN DE LOS COMPONENTES QUÍMICOS PERSONIFICADORES DE LA MADERA DE PLANTACIONES DE Simarouba amara (Aubí) "marupa" y Cedrelinga*

VII. Apéndices

cateniformis (Oucke) "tomillo" DE DIFERENTES EDADES EN PUERTO ALMENDRA, IQUITOS-PERU

[60]. -Alfredo Carbonell-Verdu. *PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil*

[61]. M.P. Arrieta, L. Peponi, D. López, M. Fernández-García. *Recovery of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) residue for the development of PLA-based bionanocomposite films.*

[62]. Medina Jaramillo, C., Gutiérrez, T.J., Goyanes, S., Bernal, C., Famá, L., 2016. *Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. Carbohydr. Polym..*

[63]. Imagen de colorimetría: (Consulta 23/05/2022) <https://www.sony.es/electronics/support/about-color-management>

[64]. Mohammed;Al-Bayati. (2009). "Isolation and identification of antibacterial compounds from *Thymus kotschyanus* aerial parts and *Dianthus caryophyllus* flower buds". *Phytomedicine*.

[65]. Hammud;Raouf;Al-Sammarrie;Neema. (2016). "New chemically prepared-waste cooked tea based activated carbon: FTIR, XRD, AFM, and SEM spectroscopic studies". *Int J Res Pharm Chem*.

[66]. Marcelo;Pozebon;Ferrão. (2015). "Authentication of yerba mate according to the country of origin by using Fourier transform infrared (FTIR) associated with chemometrics". *Food Additives & Contaminants: Part A*.

[67]. Roberta Motta Neves, Lucas Dall Agnol; Heitor Luiz Ornaghi JR. "A survey of thermal degradation behaviour based on chemical composition of post-consumed coffee and yerba mate. "

[68]. M.P. Arrieta, L.Peponi, D.López, M. Fernández-García: *Recovery of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) residue for the development of PLA-based bionanocomposite films. Industrial Crops & Products.*

[69]. Yong Peng, Yan Wu, Yunfei Li: "Development of tea extracts and chitosan composite films for active packaging materials". *International Journal of Biological Macromolecules*.

[70]. Tong Zhao, Zhongzheng Chen, Xiaorong Lin, Zhongyang Ren, Bin Li, Yuanyuan Zhang. "Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) from tea waste. " *Carbohydrate Polymers*.

[71]. Kurniawan Yuniarto, Bruce A. Welt, ARIS PURWANTO, Hadi Karia Purwadaria, Ayman Abdellatif; *Effect of Plasticizer on Oxygen Permeability of Cast Polylactic acid (PLA) Films Determined using Dynamic Accumulation Method.*

[72]. A. Carbonell-Verdu, D. Garcia-Garcia, F. Dominici, L. Torre, L. Sanchez-Nacher, R. Balart. "PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil"

[73]. Francesca Luzi; Franco Dominici; Ilaria Armentano; Elena Fortunati; Nuria Burgos; Stefano Fiori; Alfonso Jimenez; José M Kenny; Luigi Torre; *Combined effect of cellulose nanocrystals, carvacrol and oligomeric lactic acid in PLA-PHB polymeric films*

VII. Apéndices

VII.1. Normativa

- [1]. *Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales.* UNE-EN ISO 527-1:2012
- [2]. *Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión.* UNE-EN ISO 527-2:2012
- [3]. *Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 3: Condiciones de ensayo de plásticos para películas y hojas.* UNE-EN ISO 527-3:2012
- [4]. *Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 4: Condiciones de ensayo para plásticos compuestos isotrópicos y ortotrópicos reforzados con fibras.* UNE-EN ISO 527-4:2012
- [5]. *Plásticos. Determinación de las propiedades de flexión.* UNE-EN ISO 178:2020
- [6]. *Plásticos. Determinación de las propiedades al impacto Charpy. Parte 1: Ensayo de impacto no instrumentado.* UNE-EN ISO 179-1:2011
- [7]. *Plásticos y ebonita. Determinación de la dureza de indentación por medio de un durómetro (dureza Shore).* UNE-EN ISO 868:2003
- [8]. *Plásticos. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).* UNE-EN ISO 11357:2021
- [9]. *Plásticos. Determinación de la temperatura de flexión bajo carga. Parte 2: Plásticos y ebonita.* UNE-EN ISO 75-2:2013
- [10]. *Plásticos. Materiales termoplásticos. Determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST).* UNE-EN ISO 306:2015
- [11]. *Plásticos. Determinación del grado de desintegración de materiales plásticos bajo condiciones de compostaje simuladas en un ensayo de laboratorio.* UNE-EN ISO 20200:2016
- [12]. *Colorimetría. Parte 4: Espacio cromático $L^*a^*b^*$ CIE 1976.* UNE-EN ISO 11664-4:2011
- [13]. *Aceites y grasas de origen animal y vegetal. Determinación del índice de acidez y de la acidez.* UNE-EN ISO 660:2010.
- [14]. *Método de prueba estándar para el contenido de epoxi de las resinas epoxi.* ASTM D1652-97.
- [15]. *Aceites y grasas de origen animal y vegetal. Determinación del índice de yodo.* UNE-EN ISO 3961:2012