

Improvement of the mechanical properties of PLA/coffee residue biocomposites from the liquor industry

Enrique Terroba Delicado¹, Luis Quiles Carrillo¹, Juan Ivorra Martínez¹, Néstor Montañés Muñoz¹, Lourdes Sánchez Nácher¹

¹ Instituto de Tecnología de Materiales. Universitat Politècnica de València

Abstract

This work deals with the revaluation of coffee bean residues from the coffee liquor industry with the aim of developing eco-efficient composite materials with a polymeric matrix of polylactic acid (PLA). The coffee residue is incorporated in a proportion of 20% to the PLA by extrusion. After a grinding process, they are processed by injection to obtain standardized test pieces for their characterization. In order to improve the mechanical properties, as well as the toughness and compatibility between the biopolyester and the lignocellulosic particles of the coffee residue, two oligomers of lactic acid (OLA2 and OLA2mal functionalized with maleic anhydride) are added, together with the particles of the coffee residue during the extrusion process. These "Green composites" show that the incorporation of coffee residue particles from the manufacture of coffee liquor considerably increases the ductility of the samples analyzed by practically 280% due to their high content of oils present in the lignocellulosic residue. In addition, the incorporation of the OLA2 and OLA2mal oligomers contribute to improve the tensile strength of the composite materials studied, by 35% and 60%, respectively. These interesting results show the wide possibilities of this eco-efficient and sustainable material made of PLA and coffee residue. These are biodegradable materials, respectful of the environment and that allow the revaluation of coffee bean residues from the agri-food industry such as coffee liquor.

OPEN ACCESS

Published: 18/07/2022

Accepted: 20/06/2022

DOI: 10.23967/r.matcomp.2022.07.043

Keywords:

Composite
Reinforcement
Coffee
Fracture
PLA

1 Introducción

La concienciación de la sociedad actual sobre la protección medioambiental y la sostenibilidad es cada vez más notoria. Esta circunstancia requiere el estudio, desarrollo, optimización y utilización de nuevos materiales al servicio de la sociedad de carácter más ecoeficiente, sostenibles, reciclables, biodegradables, etc. En los últimos años, hay un interés científico a este respecto en el campo de los materiales compuestos de matriz polimérica. Se han llevado a cabo importantes estudios y desarrollos de materiales compuestos con muy distintas matrices poliméricas y cargas/refuerzos naturales, procedentes de residuos agroalimentarios, que por su procedencia natural y por tratarse de un residuo, no encarecen el producto final, revalorizan un sector productivo y mantienen un interesante carácter ecoeficiente. Algunas investigaciones en el campo de los materiales compuestos naturales o "green composites" utilizan biopolímeros como matrices, precisamente por su carácter biodegradable y/o biobasado. [1-4, 10].

En este trabajo se ha tenido en cuenta que, dentro de este ámbito, el sector de fabricación de licor de café genera un alto volumen de residuo que actualmente se desecha. Se estudia la incorporación de este residuo natural lignocelulósico a una matriz de biopolímero de ácido poliláctico, PLA. Hay que tener en cuenta que se trata de un biopolíéster, obtenido mediante fermentación bacteriana a partir de materias primas naturales ricas en almidón (maíz, caña de azúcar, melaza, etc) [5,6]. El PLA es un termoplástico lineal que presenta un buen comportamiento mecánico y estabilidad térmica, buena transparencia, pero cierto carácter frágil. Este biopolíéster muestra un gran interés de aplicación en el envasado de

alimentos [7,8], sin embargo, a pesar de ello, el uso de artículos a base de PLA en aplicaciones a gran escala sigue estando limitado por su escasa tenacidad y su comportamiento frágil, su baja resistencia termomecánica y su coste relativamente elevado [9].

En cuanto a la incorporación de residuo de café al biocompuesto, otros investigadores utilizan el procedente de bebida de café, que antes de generarse ha sido sometido a presión y vapor de agua en la extracción [11]. En el caso de la industria licorera, el grano de café entero, se macera en alcohol y se filtra, por lo que las condiciones iniciales del residuo lignocelulósico son distintas, por lo que el objetivo de este trabajo es obtener un material compuesto ecoeficiente que revalorice este tipo de residuo.

2 Experimental

El PLA utilizado ha sido suministrado por Corbion (Gorinchem, Países Bajos) con el grado comercial PURAPOL L130 y basado en isómero L en un 99%. Presenta una densidad de 1,24 g.cm⁻³ y un índice de fluidez de 16 g/10 min (210 °C y 2,16 kg). Se trata de un grado de PLA adecuado para aplicaciones en contacto con los alimentos, y a su vez, es adecuado tanto para el moldeo por inyección como para la hilatura de fibras. Por otro lado, cumple con la norma de compostabilidad EN 13432.

Los granos de café usados fueron suministrados por Licores Sinc. S.A. (Alcoy, España), que se obtiene como subproducto de la producción del denominado "café licor". En este proceso, los granos de café se tuestan primero de forma natural y luego se maceran durante 10 días en alcohol para obtener la bebida espirituosa de café tras colarlo. Antes del procesado, este

residuo se lavó con agua, se secó en estufa durante una semana a 60°C, y se trituró en un molino centrífugo a 12.000 rpm (ZM 200 de Retsch (Düsseldorf, Alemania) para obtener tamaños de partícula de alrededor de 250 µm.

Los oligómeros empleados, Glyplast OLA2 y OLA2_{mal} fueron suministrados por Condensia Química Inc. (Barcelona, Spain). Glyplast OLA2 es un oligómero del ácido láctico con un peso molecular entre 500–600 g·mol⁻¹, presenta una viscosidad de 90 mPa.s a 40 °C y una densidad de 1,10 g·cm⁻³. El oligómero OLA2_{mal} es un derivado del anterior con anhídrido maleico injertado con contenido en este entre el 3 y el 4% en peso.

Antes del procesado de los biocompuestos, todas las materias primas anteriores se someten a secado para eliminar toda la humedad presente en las mismas. Se utiliza una estufa de secado a 60°C durante 48h. Las composiciones propuestas en este trabajo son las representadas en la tabla 1.

Tabla 1. Composiciones de los materiales caracterizados.

Muestra	PLA (%)	SCG (%)	OLA2 (%)	OLA2 _{mal} (%)
PLA	100	0	0	0
PLA+SCG	80	20	0	0
PLA+OLA2	90	0	10	0
PLA+OLA2 _{mal}	90	0	0	10
PLA+OLA2+SCG	70	20	10	0
PLA+OLA2 _{mal} +SCG	70	20	0	10

*SCG: Partículas de Residuo de Café

Una vez pesadas las proporciones de cada muestra, se utilizó una extrusora corrotante de doble husillo (Dupra, S.L. Alicante, España) aplicando un perfil de temperaturas de 180-185-190-195°C a 22 rpm. Los materiales obtenidos se peletizaron con un molino triturador para poder proceder a su inyección. Para ello se utilizó una inyectora Meteore 270/75 de Mateu & Solé (Barcelona, España) de 75 t, con un molde de probetas normalizadas para ensayos de tracción e impacto Charpy.

La caracterización mecánica de las muestras obtenidas se realizó, en primer lugar, mediante ensayo de tracción normalizado ISO 527-1:2012. Para ello se utilizó un equipo ELIB 50 de S.A.E. Ibertest (Madrid, España), con una célula de carga de 5 kN y una velocidad de aplicación de cargas de 5 mm·min⁻¹. La cuantificación de la dureza en escala Shore se determinó según las indicaciones de la norma ISO 868:2003, utilizando la escala D de un durómetro 676-D de J. Bot Instruments (Barcelona, España). Finalmente, la resistencia al impacto se cuantificó con el uso de un péndulo Charpy de Metrotec S.A. (San Sebastián, España) sobre muestras entalladas, siguiendo las especificaciones de la norma ISO 179-1:2010, con un péndulo de 1J. Todos los ensayos mecánicos se realizaron a temperatura ambiente y se ensayaron 6 muestras de cada material y se promediaron los valores correspondientes.

La morfología de las superficies de fractura de las muestras sometidas al ensayo de impacto Charpy, se estudió mediante microscopía electrónica de emisión de campo FESEM, concretamente en un equipo ZEISS ULTRA 55 de Oxford Instruments (Abingdon, UK). Previamente, las superficies se recubrieron de una capa de oro-paladio en un equipo de sputtering EMITECH SC7620 de Quorum Technologies, Ltd. (Laughton, UK).

3 Resultados y discusión

3.1 Efectos de la adición de partículas de residuo de café sobre el comportamiento mecánico de los biocompuestos de PLA.

La figura 1 muestra los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras analizadas mediante el ensayo de tracción. Si se compara la muestra de biopolímero PLA puro con la muestra del biocompuesto PLA y 20% de partículas lignocelulósicas de café, tanto los valores del módulo elástico, E, como de la tensión de rotura, σ_{max} , disminuyen. Este efecto de la adición de cargas naturales a la matriz polimérica está relacionado con la dispersión de las partículas en la matriz, disminuyendo su continuidad, como ya se ha reportado en otros trabajos con biocompuestos. No obstante, es muy interesante el valor obtenido en el alargamiento a la rotura. El PLA puro, al ser un polímero de carácter rígido y algo frágil, presenta un valor de 10,4% y al añadirle un 20% en peso de partículas de residuo de café, aumenta hasta un 39,6%. Este incremento es más del triple del valor inicial, el biocompuesto PLA/Partícula de café es mucho más dúctil. [12].

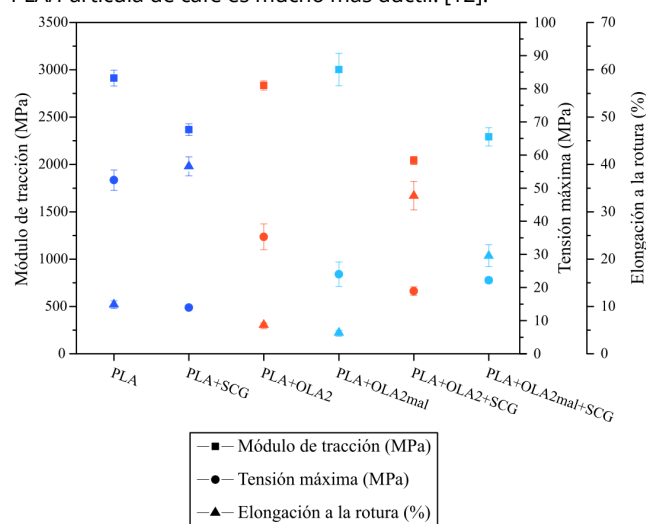


Figura 1. Resumen de la caracterización mecánica de los materiales tras el ensayo de tracción.

De la misma forma, si se comparan los resultados en las muestras PLA+OLA2 y PLA+OLA2+SCG, se concluye que la adición de solo el oligómero, no muestra efecto de plastificación del PLA puro. Disminuye tanto la respuesta mecánica como dúctil del biopolímero. Ahora bien, con la adición del 20% de partículas de café los parámetros resistentes disminuyen. El módulo elástico desciende de 2835 MPa de la muestra PLA+OLA2 a 2042 MPa para la muestra con partículas de residuo de café. Respecto a la tensión de rotura también disminuye desde 35,3 MPa a 18,9 MPa, respectivamente. En cuanto al valor obtenido en el alargamiento a la rotura se observa un importante aumento. La muestra sin residuo de café presenta un 6,1% de alargamiento, y con residuo de café PLA+OLA2+SCG su valor es del 33,4%, prácticamente se quintuplica el valor. De nuevo, el biocomposite con partículas lignocelulósicas de café presenta un comportamiento mucho más dúctil.

La pareja de muestras con adiciones de OLA2 con anhídrido maleico, también presentan el mismo comportamiento como puede observarse en la gráfica. La respuesta mecánica resistente disminuye en el biocompuesto con residuo de café, mientras que los valores de alargamiento a la rotura aumentan desde 4,3 % de la muestra PLA+OLA2_{mal} hasta 20,7% para la muestra PLA+OLA2_{mal}+SCG.

Este importante aumento del comportamiento dúctil de los biocomposites de PLA con residuo de café procedente de un proceso de maceración, pone de manifiesto que hay un efecto de plastificación de la matriz polimérica. Este efecto sugiere que el residuo de café procedente de este proceso de maceración alcohólica, contiene importantes cantidades de lípidos y de compuestos orgánicos, como ácidos grasos que favorecen la plastificación del PLA [17]. Hay que tener en cuenta que estudios sobre los componentes presentes en los granos de café indican altos contenidos en aceites de alrededor del 11% en peso, del cual el 46% es linoleico. Debido a que este residuo de café no ha sido sometido a alta temperatura (ebullición del agua) ni a condiciones de presión (cafeteras) como el residuo tradicional generado en la bebida de café o en cafés solubles, el contenido en lípidos que contiene es elevado. La propia naturaleza química de estos ácidos grasos permite la plastificación del PLA, obteniendo mayor respuesta dúctil en los biocompuestos analizados con residuo de café procedente de este sector concreto.

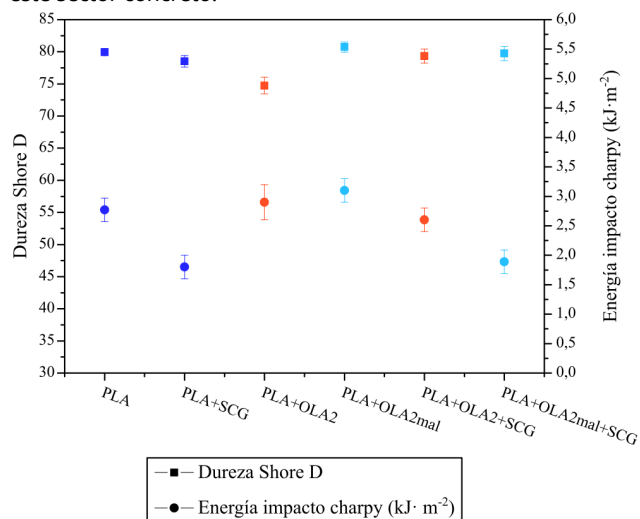


Figura 2. Resultados de los ensayos de dureza e impacto Charpy de las muestras analizadas.

En la figura 2 se observan los resultados obtenidos para todas las muestras analizadas, en los ensayos de dureza y de resistencia al impacto Charpy. Respecto a los valores de dureza Shore, no se ha observado una variación importante de los mismos en las muestras. Al tratarse de un ensayo de dureza superficial, hay muy poca dispersión manteniéndose valores entorno a 80 HS_D. Sin embargo, la resistencia a impacto sí que presenta diferencias significativas entre los distintos materiales. Hay que tener en cuenta, que el PLA puro tan sólo presenta 2,8 kJ·m⁻² de energía absorbida en la rotura por impacto, lo que indica el carácter frágil de este biopolímero, mientras que las muestras con contenidos en oligómeros, OLA2 y OLA2_{mal}, presentan mejor resistencia al impacto. De esta forma, los biocompuestos con presencia de oligómeros OLA2 indican que éstos aditivos actúan como modificadores de impacto, más que como compatibilizantes.[13-16]

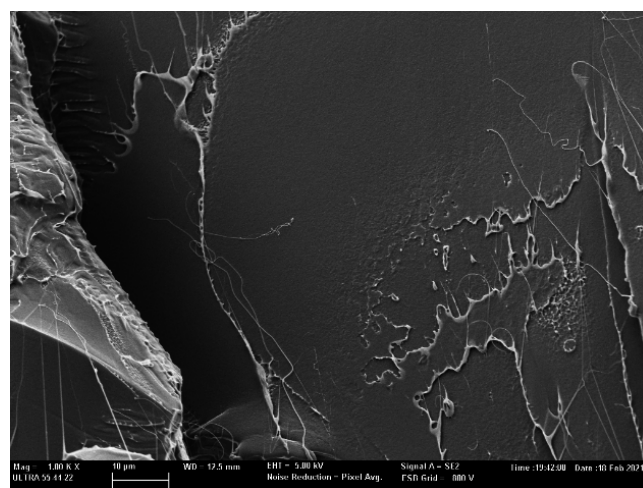
3.2 Morfología de los biocompuestos de PLA/partículas de residuo de café.

La morfología de las superficies de fractura resultantes del impacto Charpy permite estudiar la estructura interna de los materiales ensayados. En las micrografías de la figura 3, se observa con detalle para la imagen (a) una superficie lisa y homogénea correspondiente a una rotura de tipo frágil, y que en este caso corresponde a la muestra de PLA puro. Este tipo de

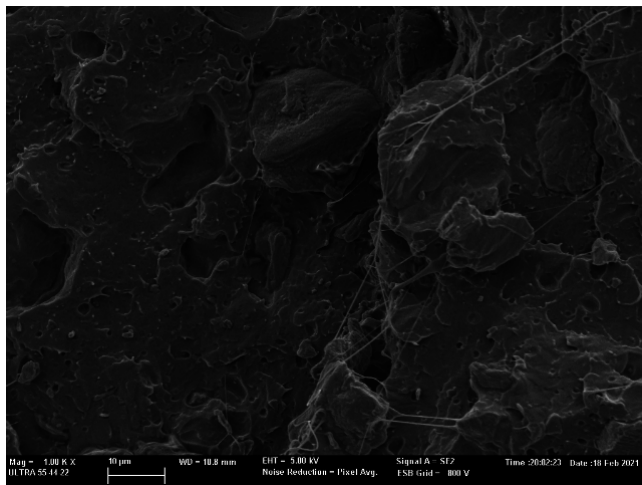
topografía corrobora los resultados de la cuantificación mecánica de los apartados anteriores, y típica del biopolímero PLA como así lo demuestran otros estudios.

En el caso de las micrografías b, c y d, se corresponden con las formulaciones de los biocompuestos PLA/ partículas de café. Estas partículas quedan dispersas en la matriz polimérica y son fácilmente visibles por tamaños relativamente grandes. Además, destaca cómo al analizar con detalle estas estructuras internas, en todos los biocompuestos se observa un microhueco en la periferia de la partícula lignocelulósica. Este hueco es indicativo de la falta de adhesión o intercara entre la matriz polimérica y la partícula de residuo de café. La falta de interacción e incluso falta de continuidad en el material, es la responsable de cierta "fragilización" o pérdida de respuesta mecánica de los biocompuestos, ya que se genera el fenómeno de acumulación de tensiones en estas zonas, propiciando la rotura del material compuesto.

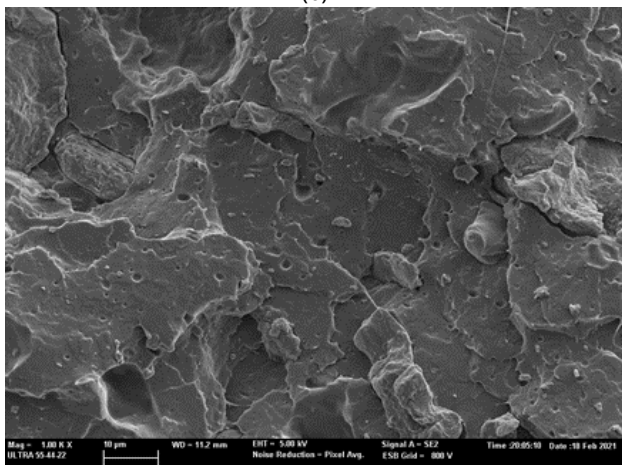
Este fenómeno se aprecia en las muestras del biocompuesto sin adición de oligómero, PLA+SCG, y en las muestras con adiciones de OLA2 y OLA2_{mal}. En el estudio llevado a cabo con formulaciones de PLA y partículas de residuo de café, la incorporación de OLAs no ha supuesto un efecto compatibilizante entre la partícula lignocelulósica de carácter polar, y la matriz polimérica de carácter apolar. No se observa una formación de intercara que indique la mejora en la adhesión partícula/matriz. Aunque si se comparan las muestras con OLAs, la muestra PLA+OLA2_{mal}+SCG parece presentar menores tamaños de microhueco entre la periferia de las partículas de carga añadidas a la matriz de PLA. La naturaleza química del oligómero injertado con anhídrido maleico genera puentes de unión química entre las zonas apolares y polares presentes en la estructura interna del material.



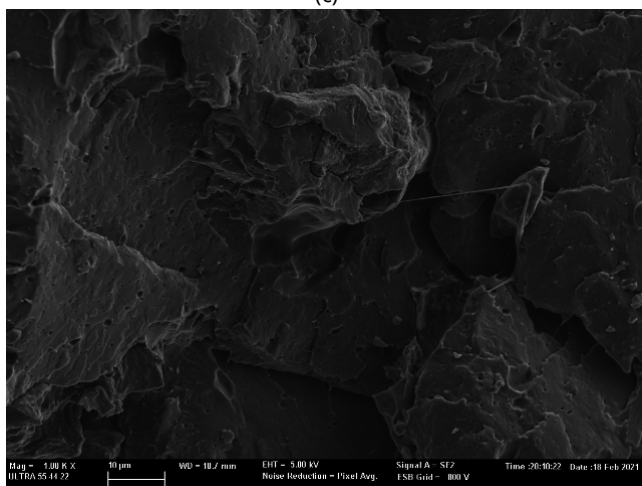
(a)



(a)



(b)



(c)

Figura 3. Morfología de las superficies de fractura por impacto a 1000 aumentos de las muestras: (a) PLA; (b) PLA+SCG; (c) PLA+OLA2+SCG y (d) PLA+OLA2_{mal}+SCG.

4 Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo ponen de manifiesto el potencial que presenta el uso del residuo de café procedente de la industria licorera para la fabricación de biocompuestos con matriz de biopolímero PLA. El uso de estas cargas lignocelulósicas permitió obtener materiales de PLA con una mayor ductilidad y un coste potencialmente menor debido a la

utilización de un residuo de bajo valor económico. Además, la adición simultánea de OLAs, particularmente el oligómero funcionalizado con múltiples grupos MAH, contribuyó a mejorar la resistencia al impacto y, más notablemente, la resistencia a la tracción.

Agradecimientos

This research is a part of the grant PID2020-116496RB-C22 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033, and the grant AICO/2021/025 funded by Generalitat Valenciana-GVA.

Referencias

- [1] Quiles-Carrillo L, Montanes N, Boronat T, Balart R, Torres-Giner S. Evaluation of the engineering performance of different bio-based aliphatic homopolyamide tube prepared by profile extrusion. *Polymer Testing* 61:421-9 (2017)
- [2] Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Progress in polymer science* 37(11):1552-96 (2012)
- [3] Puglia D, Biagiotti J, Kenny J. A review on natural fibre-based composites—Part II: Application of natural reinforcements in composite materials for automotive industry *Journal of natural fibers* (3):23-65 (2005)
- [4] Zinge C, Kandasubramanian B. Nanocellulose based biodegradable polymers *European Polymer Journal* 133:109758 (2020)
- [5] Dijkstra PJ, Du H, Feijen J. Single site catalysts for stereoselective ring-opening polymerization of lactides. *Polymer Chemistry* 2(3):520-7 (2011)
- [6] Sessini V, Palenzuela M, Damián J, Mosquera ME. Bio-based polyether from limonene oxide catalytic ROP as green polymeric plasticizer for PLA. *Polymer* 210:123003 (2020)
- [7] Quiles-Carrillo L, Montanes N, Lagaron JM, Balart R, Torres-Giner S. Bioactive multilayer polylactide films with controlled release capacity of gallic acid 852 accomplished by incorporating electrospun nanostructured coatings and interlayers. *Applied Sciences* 9(3):533 (2019)
- [8] Scarfato P, Di Maio L, Incarnato L. Recent advances and migration issues in biodegradable polymers from renewable sources for food packaging. *Journal of Applied Polymer Science* 132(48) (2015)
- [9] Valerio O, Pin JM, Misra M, Mohanty AK. Synthesis of glycerol-based biopolyesters as toughness enhancers for polylactic acid bioplastic through reactive extrusion. *ACS omega* 1(6):1284-95 (2016)
- [10] Liu R, Peng Y, Cao J, Chen Y, Technology. Comparison on properties of lignocellulosic flour/polymer composites by using wood, cellulose, and lignin flours as fillers. *Composites Science and Technology* 103:1-7 (2014)
- [11] Mussatto SI, Machado EM, Martins S, Teixeira J. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food and Bioprocess Technology* 4(5):661-72 (2011)
- [12] Agüero A, Morcillo MdC, Quiles-Carrillo L, Balart R, Boronat T, Lascano D, et al. Study of the influence of the reprocessing cycles on the final properties of polylactide pieces obtained by injection molding. *Polymers* 11(12):1908 (2019)
- [13] Lascano D, Moraga G, Ivorra-Martinez J, Rojas-Lema S, Torres-Giner S, Balart R, et al. Development of injection-molded

polylactide pieces with high toughness by the addition of lactic acid oligomer and characterization of their shape memory behavior. *Polymers* 11(12):2099 (2019)

[14] Burgos N, Martino VP, Jiménez AJ. Characterization and ageing study of poly (lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. *98(2):651-8* (2013)

[15] Lascano D, Moraga G, Ivorra-Martinez J, Rojas-Lema S, Torres-Giner S, Balart R, et al. Development of injection-molded polylactide pieces with high toughness by the addition of lactic acid oligomer and characterization of their shape memory behavior. *Polymers* 11(12):2099 (2019)

[16] da Silva AP, Pereira MdP, Passador FR, Montagna LS. PLA/Coffee Grounds Composites: A Study of Photodegradation and Biodegradation in Soil. *Macromolecular Symposia; Macromolecular Symposia* 394(1):2000091 (2020)

[17] Faludi, G.; Dora, G.; Imre, B.; Renner, K.; Móczó, J.; Pukánszky, B. PLA/lignocellulosic fiber composites: Particle characteristics, interfacial adhesion, and failure mechanism. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, 131.