



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

***Nuevo material
biodegradable para
uso en jardinería
basado en ácido
poliláctico reforzado
con gluten y aceite
de linaza epoxidado
como plastificante.***

MEMORIA PRESENTADA POR:

Julio Pascual Insa

GRADO DE *Ingeniería Mecánica*

Convocatoria de defensa: Julio de 2016



Nuevo material biodegradable para uso en jardinería basado en ácido poliláctico reforzado con gluten y aceite de linaza epoxidado como plastificante.

Autor: Julio Pascual Insa

Director: Vicent Fombuena Borràs

Co-Director: Octavio Fenollar Gimeno

Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales

Universitat Politècnica de València

INDICE

I.	INTRODUCCIÓN.....	5
1.	RESUMEN.....	5
2.	MATERIALES POLIMÉRICOS EN INGENIERÍA.....	8
2.1.	Definición.	8
2.2.	Tipos de polímeros.....	8
2.3.	Componentes de materiales compuestos.....	9
2.4.	Aplicaciones de materiales compuestos.....	14
2.5.	Tipologías de materiales compuestos.....	15
2.6.	Procesos de fabricación de materiales compuestos.....	16
3.	MATRICES POLIMÉRICAS DE ORIGEN RENOVABLE.....	20
3.1.	Definición.....	20
3.2.	Materiales poliméricos ecológicos.....	21
3.3.	Ácido poliláctico.....	27
4.	PLASTIFICANTES DE ORIGEN PETROQUÍMICO Y NATURAL.....	33
4.1.	Aceites vegetales epoxidados.....	34
4.2.	Estructura de aceites vegetales y su epoxidación.....	34
4.3.	Usos y aplicaciones de los aceites vegetales epoxidados.....	38
II.	PLANIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	39
5.	OBJETIVOS.....	39
6.	PLANIFICACIÓN.....	41
III.	EXPERIMENTAL.....	44
7.	MATERIALES.....	44
7.1.	PLA.....	44
7.2.	Gluten.....	46
7.3.	Aceite de linaza (ELO).....	46
7.4.	Dióxido de titanio.....	49
8.	PROCEDIMIENTO OPERATIVO DE PREPARACIÓN.....	50
8.1.	Mezcla y extrusión de los materiales con gluten.....	50
8.2.	Inyección de los materiales.....	53
9.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	54
9.1.	Cálculo de la densidad.....	54
9.2.	Ensayo de dureza.....	54

9.3.	Ensayos de flexión.	56
9.4.	Ensayos de tracción.....	57
9.5.	Índice de fluidez (IFM).	59
9.6.	Desintegración del material bajo condiciones de compostaje simuladas. ..	60
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
10.	PROPIEDADES MECÁNICAS	65
10.1.	Evaluación de la influencia del contenido en gluten.	65
10.2.	Evaluación de la influencia del contenido en gluten y aceite de linaza. ..	74
11.	SIMULACIÓN DE INYECCIÓN (MODFLOW)	82
12.	ESTUDIO DEL PROCESO DE BIODEGRADABILIDAD	100
V.	PRESUPUESTO ECONÓMICO	107
13.1.	CALCULO DEL PRECIO DEL MOLDE PARA INYECCIÓN:	107
13.2.	CALCULO DEL PRECIO DE UNA MACETA:.....	109
VI.	CONCLUSIONES.....	110
13.	CONCLUSIONES.....	110
VII.	ANEXOS	111
14.	REFERENCIAS	111
15.	ÍNDICE DE FIGURAS.....	112
16.	ÍNDICE DE TABLAS	115

I. INTRODUCCIÓN

1. RESUMEN

El reciclaje y el origen BIO están cada vez más presentes en nuestro ámbito social. Por lo tanto, en este trabajo vamos a estudiar la posibilidad de usar un material biodegradable para una aplicación de uso común en nuestra sociedad.

Básicamente, en este TFG se ha llevado a cabo un estudio sobre la posible utilización de un subproducto alimentario, el gluten (WG), como carga en matrices poliméricas de ácido poliláctico (PLA). La elección del gluten se debe a que cada día se detectan más personas alérgicas a dicha proteína y las industrias alimentarias se ven obligadas a extraer esta proteína del alimento en concreto.

Además, la obtención de un material biodegradable mediante el gluten nos plantea el reto de estudiar su degradación para la utilización en jardinería, donde por ejemplo, a la hora de cultivar/sembrar una planta o árbol, con sus respectivas macetas, no fuera necesaria la retirada del recipiente durante el trasplante de éstas para así evitar daños a las raíces.

Con la práctica de algunas técnicas de ensayo y caracterización, hemos podido observar los parámetros y características de las diferentes mezclas empleadas para mejorar la finalidad de este proyecto. Dichas características mecánicas han de asemejarse dentro de lo posible a las que poseen las macetas convencionales de PP (polipropileno), que en definitiva es el material a sustituir.

Con los resultados plasmados en las tablas y gráficas hemos decidido optar por un nuevo material biodegradable formado por PLA + 45 phr GLUTEN + 20 phr ELO + 1% TiO₂.

También, cabe destacar que la adición de un 45 phr de gluten no repercute un aumento de las propiedades mecánicas, pero garantiza una biodegradabilidad más rápida y eficiente. Además, la posterior adición de aceite de linaza epoxidado, como plastificante, tiene como finalidad aumentar la plasticidad de las muestras, sin utilizar los plastificantes petroquímicos comunes en la industria. Por ejemplo, una muestra con 45 phr de gluten y un 20 phr de ELO posee un alargamiento un 6,5% superior al de una muestra de PLA sin aditivar. Esto repercute, por una parte, en una reducción de la fragilidad, así como en un aumento de la difusión de las cargas de gluten y la interacción con la matriz de PLA.

En definitiva, este proyecto nos ha facilitado poder contrastar varios tipos de mezcla para el PLA y tener un estudio de la degradación del material. Como hemos comentado anteriormente será adecuado, por una parte, para evitar daños en las raíces y, por otra parte, para tener un material biodegradable con el medio ambiente sin contaminar los sustratos de la tierra donde quedará enterrado.

RESUM (VALENCIÀ)

El reciclatge i l'origen BIO estan cada vegada més presents en el nostre àmbit social. Per tant, en aquest treball estudiarem la possibilitat d'utilitzar un material biodegradable per a una aplicació d'ús comú en la nostra societat.

Bàsicament, en aquest TFG s'ha dut a terme un estudi sobre la possible utilització d'un subproducte alimentari, el gluten (WG), com a càrrega en matrius polimèriques d'àcid polilàctic (PLA). L'elecció del gluten es deu al fet que cada dia es detecten més persones al·lèrgiques a aquesta proteïna i les indústries alimentàries es veuen obligades a extreure aquesta proteïna de l'aliment en concret.

A més, l'obtenció d'un material biodegradable mitjançant el gluten ens planteja el repte d'estudiar la seua degradació per a la utilització en jardineria, on per exemple, a l'hora de conrear / sembrar una planta o arbre, amb les seues respectives testos, no fos necessària la retirada del recipient durant el trasplantament d'aquestes per així evitar danys a les arrels.

Amb la pràctica d'algunes tècniques d'assaig i caracterització, hem pogut observar els paràmetres i característiques de les diferents mescules emprades per millorar la finalitat d'aquest projecte. Aquestes característiques mecàniques han d'assemblar-se la mesura del possible a les que posseeixen els testos convencionals de PP (polipropilè), que en definitiva és el material a substituir.

Amb els resultats plasmats en les taules i gràfiques hem decidit optar per un nou material biodegradable format per PLA + 45 PHR GLUTEN + 20 PHR ELO + 1% TiO₂.

També, cal destacar que l'addició d'un 45 PHR de gluten no repercuteix un augment de les propietats mecàniques, però garanteix una biodegradabilitat més ràpida i eficient. A més, la posterior addició d'oli de llinosa epoxidat, com a plastificant, té com a finalitat augmentar la plasticitat de les mostres. Per exemple, una mostra amb 45 PHR de gluten i un 20 PHR d'ELO posseeix un allargament un 6,5% superior al d'una mostra de PLA sense additivar. Això repercuteix, per una banda, en una reducció de la fragilitat, així com en un augment de la difusió de les càrregues de gluten i la interacció amb la matriu de PLA.

En definitiva, aquest projecte ens ha facilitat poder contrastar diversos tipus de barreja per al PLA i tenir un estudi de la degradació del material. Com hem comentat anteriorment serà adequat, d'una banda, per evitar danys en les arrels i, d'altra banda, per tenir un material biodegradable amb el medi ambient sense contaminar els substrats de la terra on quedarà enterrat.

ABSTRACT

Nowadays, recycling is more frequent in our lives. For this reason, we studied here the possibility of using a biodegradable material for a common use such as gardening. The use of a biodegradable flower pot would avoid any root damage since the removal of the flower pot would not be necessary during transplantation.

The research in this TFG studied the possible use of gluten (WG), a food “subproduct”, as charger in a polymeric matrix of polylactic acid (PLA). We have focused our research on gluten because the increase in gluten intolerance among the population is forcing the industry to produce gluten-free food.

We run different assays to characterize this material. The mechanical properties of the new material should resemble the properties of the conventional flower pots made with polypropylene (PP). We tested different mixtures in order to find the material with the most suitable properties. Based on the results shown in the graphs and tables in this project we proposed a new biodegradable material composed of PLA + 45phr Gluten + 20phr ELO + 1% TiO₂.

The addition of 45phr gluten did not affect the mechanical properties of the material although the biodegradation was faster and more efficient. Moreover, the subsequent addition of epoxidized linseed oil used to laminate increased the plasticity of the samples. For example, a sample containing 45phr gluten and 20phr ELO showed a 6.5% increase in plasticity compared to a PLA sample with no additives. This resulted in a decreased fragility but also an increased diffusion of the gluten charges and the interaction with the PLA matrix.

In conclusion, in this project we developed an environmental friendly material based on gluten that would not contaminate the soil . The use of this material in gardening would avoid plant damage during transplantation.

2. MATERIALES POLIMÉRICOS EN INGENIERÍA.

2.1. Definición.

En la ciencia que estudia los materiales reciben el nombre de materiales compuestos aquellos que se forman por la unión de varios componentes para conseguir una combinación de propiedades.

Estos elementos pueden seleccionarse para lograr niveles poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a alta temperatura, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad.

Pueden fabricarse mezclando los distintos materiales de tal forma que la dispersión de un material en el otro pueda hacerse de manera controlada para alcanzar unas propiedades óptimas y superiores a las de los componentes por separado. Esto es lo que impulsa a científicos e investigadores a crear y construir nuevos compuestos.

2.2. Tipos de polímeros.

Para clasificar los polímeros una de las formas empíricas más sencillas consiste en calentarlos por encima de cierta temperatura. Según su comportamiento se diferencian tres tipos

Termoplásticos.

Estos polímeros requieren calor para ser conformados y tras el enfriamiento mantienen la forma. Se ablandan al calentarse hasta que funden y al solidificar se endurecen, siendo procesos reversibles que por tanto se pueden repetir. Son termoplásticos polímeros como el PE, PP; PVC, etc.

Termoestables.

Son materiales que no pueden ser refundidos o re-procesados ya que al ser calentados se endurecen y degradan o descomponen. Al iniciar el calentamiento se dan entrecruzamientos covalentes entre las cadenas, y estos enlaces dificultan los movimientos de vibración y rotación. Estos polímeros son generalmente más duros, más resistentes, pero también más frágiles que los termoplásticos pero tienen mayor resistencia dimensional. Entre estos destacan por ejemplo las resinas epoxi, fenólicos, poliésteres insaturados, etc.

Elastómeros.

Los elastómeros (o gomas) son materiales poliméricos que a temperatura ambiente se alargan mucho elásticamente bajo una pequeña tensión (o esfuerzo) y por tanto recuperan rápidamente la forma original cuando cesa el esfuerzo. Dentro de este grupo se encuentran algunos cauchos, siliconas etc.

También hay un grupo importante de polímeros que son los adhesivos por su capacidad de unir de forma temporal o permanente todo tipo de materiales como por ejemplo el cianocrilato, poliuretano, etc.

La gran utilidad de los polímeros actuales se debe a que se puede sintetizar el polímero que cumpla una serie de propiedades que se necesiten (dureza, plasticidad, densidad, etc.). Esto se consigue mediante la elección del monómero pero principalmente controlando:

a) Grado de polimerización: según las condiciones de síntesis se pueden obtener longitudes de las cadenas moleculares de diferente tamaño y por tanto con propiedades ligeramente diferentes.

b) Entramado "branching": consiste en crear uniones entre diferentes cadenas del mismo polímero para aumentar su dureza y punto de fusión.

c) Uniones puente "cross-linking": Un ejemplo clásico en la vulcanización del caucho usando azufre. El caucho natural es el cis-poliisopreno (que es un polímero insaturado) y cuando se añade azufre entre 1-5 % se producen puentes de azufre entre diferentes cadenas poliméricas lo que se conoce como vulcanizado y aumenta mucho la dureza y resistencia al desgaste. El producto de vulcanización completa (40 %) es la ebonita y es un sólido duro y rígido.

2.3. Componentes de materiales compuestos.

Los materiales compuestos están formados como su nombre indica, por dos o más componentes distinguibles físicamente y separables químicamente.

Aunque existe una gran variedad de materiales compuestos, en todos se pueden distinguir dos partes:

A. Matriz:

Componente que actúa como ligante y se presenta en forma continua pudiendo distinguirse a simple vista.

Es el elemento donde se encuentra alojado el refuerzo y proporciona la capacidad de resistir los esfuerzos de compresión que las fibras, por separado,

no son capaces de soportar. Su principal función en el material compuesto es, además de proteger las fibras contra agentes externos, permitir la transferencia de tensiones entre ellas y mantenerlas alineadas para que actúen en unas direcciones determinadas. La matriz es la encargada, por tanto, de dar coherencia y estabilidad al compuesto. Se pueden clasificar principalmente en matrices:

- **Metálicas:**

Consisten en metales o aleaciones reforzados con fibras de altas prestaciones capaces de soportar altas temperaturas sin reducir notablemente sus prestaciones. La mayor complejidad de estos compuestos es su procesado, ya que las altas temperaturas de fusión de algunos metales y aleaciones es capaz de degradar las fibras. Se emplean fundamentalmente aluminio y sus aleaciones, aleaciones de titanio, magnesio, cobre, níquel y aceros inoxidables.

- **Cerámicas:**

Se utilizan matrices cerámicas con elevada estabilidad a altas temperaturas. Presentan densidades intermedias y baja resistencia a los impactos. Las más empleadas son las de sílice, alúmina, carburo de silicio y nitruro de silicio.

- **Poliméricas:**

Son matrices de elevada procesabilidad a temperaturas bajas o moderadas. Destaca su amplio rango de propiedades y su compatibilidad con las fibras. Las más utilizadas en este proceso son de tipo orgánico termoestable ya que en general, poseen una buena estabilidad dimensional, estabilidad térmica, resistencia química y propiedades eléctricas. Suele tratarse de resinas bicomponente que se procesan a temperatura ambiente como las resinas epoxi, poliéster, viniléster y fenólicas. Estas matrices son las de mayor interés en aplicaciones de materiales compuestos convencionales y por tanto en las cuales nos centraremos en este proyecto.

B. Fibras de refuerzo:

Componente que se presenta en forma discontinua y que actúa como elemento resistente.

Las fibras de refuerzo son materiales que presentan excelente resistencia mecánica, a flexión y a tracción. También se caracterizan por su elevada rigidez mecánica y su ligereza.

El comportamiento de éstas será altamente anisotrópico, ya que será distinto en las diversas direcciones que se consideren. No obstante, este problema se puede solucionar empleando estructuras laminadas donde se superponen una serie de capas con fibras orientadas en varias direcciones.

El principal inconveniente reside en la imposibilidad de mantener la forma que se ha definido y precisan de una matriz que actúe como soporte de las mismas permitiendo su utilización en la industria. Se clasifican según su naturaleza en fibras:

- Inorgánicas:

Las fibras inorgánicas se caracterizan por una elevada resistencia mecánica y rigidez, una estabilidad térmica y resistencia al calor superiores a fibras tradicionales. Además presentan un comportamiento excelente en ambientes corrosivos y de altas temperaturas.

Dentro de este bloque destacan:

- Cerámicas

- :

Son fibras de comportamiento refractario y se emplean en aplicaciones que exigen condiciones térmicas extremas. Se emplean para la fabricación de composites de altas prestaciones y su precio es elevado.

- De vidrio:

Se caracterizan por su excesiva flexibilidad pero fragilidad frente a impacto. Son fibras con un bajo coste.

- De boro:

Estas fibras destacan por su excelente resistencia a tracción, compresión y flexión y suelen emplearse como refuerzo de matrices metálicas de altas prestaciones.

- De carburo de silicio:
Su principal ventaja es que pueden trabajar a elevada temperatura durante un largo periodo de tiempo sin perder prácticamente sus propiedades.
- Metálicas:
Poseen elevada densidad así como elevada resistencia mecánica, además de una excelente conductividad térmica y eléctrica. Se emplean ampliamente en el refuerzo de caucho y en materiales sometidos a mucho desgaste.
- Orgánicas:
Son fibras de elevada resistencia y alto módulo de elasticidad, creadas a partir de una perfecta alineación de polímeros.
Se clasifican según su naturaleza en fibras:
 - Aramidas:
También llamadas fibras de poliamida aromática, son las fibras orgánicas más comunes en el mercado. Se fabrican cortando una solución del polímero a través de una hiladora. Esto produce una fibra con una estabilidad térmica alta, una alta resistencia y una alta rigidez debido a uniones fuertemente organizadas del polímero semicristalino.
 - De polietileno:
Son fibras con excelente resistencia química a ácidos y disolventes, alta resistencia a la luz UV y un buen comportamiento frente a fatiga por flexión.
Su resistencia al corte es incluso superior a las aramidas pero poseen propiedades térmicas inferiores.
 - De carbono:
Sus principales ventajas son las excelentes prestaciones mecánicas, ya que son las fibras que ofrecen una mayor rigidez. Por otro lado cabe destacar que su precio es elevado y son fibras quebradizas lo cual dificulta el procesado.

Finalmente cabe destacar que en la industria se utilizan diferentes productos que pueden ser incorporados, en el caso de materiales compuestos fibra-resina, para aportar al material unas características particulares o reducir el coste del mismo.

C. Cargas.

Se utilizan principalmente para conseguir una disminución del coste global del composite. Podemos dividir las cargas en dos grandes grupos:

- Cargas reforzantes:
Las más utilizadas son las microesferas de vidrio, cuyo interés principal reside en su geometría. Estas se encargan de repartir regularmente los esfuerzos en las piezas evitando de esta forma concentración de tensiones.
- Cargas no reforzantes:
Las más utilizadas son en general de origen mineral y se incorporan a la resina en proporciones compatibles con las características buscadas y el precio, que generalmente es bajo, debido a que estas cargas son simplemente extractos de rocas o minerales.
Hay además otra serie de cargas que aportan propiedades ignífugas o conductoras (de electricidad o de calor).

D. Aditivos.

Además de los sistemas catalíticos, necesarios para conseguir el endurecimiento de las resinas termoestables, es necesario utilizar una serie de productos, siempre en menores cantidades que las cargas.

- Lubricantes:
El lubricante interno modifica las fuerzas de cohesión intermoleculares, disminuyendo la viscosidad de la resina sin alterar sus propiedades mientras que el lubricante externo aflora a la superficie de la resina para reducir su tendencia a pegarse a los moldes.
- Pigmentos:
Preparados a partir de productos insolubles, en forma sólida, de origen mineral u orgánico.
- Colorantes:
Compuestos solubles en agua o disolvente orgánico.
- Pastas colorantes:
Son dispersiones de pigmentos en un soporte pastoso de fácil incorporación y dispersión en la resina.
- Agentes anti-reacción:
Se utilizan para conseguir mejores calidades de acabado superficial, sobre todo en piezas moldeadas en caliente.

- Aditivos ultra-violeta:
Su función es la de proteger el material compuesto de las acciones de rayos UV que deterioran el material.

Para la utilización de éstos, deberá tenerse en cuenta principalmente las propiedades de la resina, la compatibilidad con ésta y el coste.

2.4. Aplicaciones de materiales compuestos.

En los últimos años, ha habido un rápido crecimiento de los materiales compuestos, los cuales han ido reemplazando a otros materiales, en especial a los metales. Uno de los principales motivos es que estos materiales permiten una destacada disminución del peso, lo cual es muy importante en industrias como las de transporte en las cuales esto supone un incremento de rendimiento y un ahorro de energía.

Son varios los campos de aplicación en nuestra sociedad, por tanto, indicamos los principales a continuación:

- Aeronáutica: Durante los últimos 50 años, la tecnología aeronáutica ha evolucionado, concediendo a los materiales compuestos un papel muy importante dentro de este campo. La ligereza de éstos permite proteger el combustible ante diferencias de presión ambiental.
- Transporte: Para los automóviles y camiones de hoy, los materiales compuestos ofrecen una amplia variedad de beneficios, incluyendo durabilidad, resistencia a la corrosión y ligereza.
- Ocio: La amplia gama de propiedades disponibles en estos materiales, los ha hecho formar parte de todo tipo de deportes y equipos acuáticos, terrestres y actividades aéreas.
- Electrónica: La mayoría de equipos eléctricos y electrónicos que se utilizan actualmente no serían práctica ni económicamente posibles sin materiales compuestos.
- Construcción: Permiten una facilidad de montaje y durabilidad que hace que, dentro de este campo, cada vez se encuentren más aplicaciones.
- Otros mercados: Los materiales compuestos forman parte de todos los mercados gracias a la gran diversidad de propiedades que pueden aportar, como en el caso de instalaciones eléctricas en las cuales se precisa de una elevada capacidad de aislamiento o en la industria química donde se requiere evitar la corrosión o soportar elevados niveles de presión.

En la siguiente tabla se pueden observar una serie de ejemplos de utilización para cada una de las industrias.

Tabla 1. Aplicaciones de los materiales compuestos en los diversos sectores.

INDUSTRIA	EJEMPLOS
Náutica	Cubiertas y mástiles
Automóviles	Parachoques, frontales de parrilla, guías de asiento, paneles de tapizados
Aeronáutica	Alas, fuselajes, tren de aterrizaje, interiores
Eléctrica	Aislantes, interruptores, conductores
Deportes	Pesca, golf, esquí, baseball
Mobiliario	Sillas, mesas, cuberterías, estanterías

2.5. Tipologías de materiales compuestos.

Los materiales compuestos estructurales están formados tanto por composites como por materiales sencillos y sus propiedades dependen fundamentalmente de la geometría y de su diseño. Los más abundantes son los laminares y los llamados paneles sándwich.

- **Laminares:**
Están formados por una serie de láminas unidos entre sí por algún tipo de adhesivo u otra unión. Lo más usual es que cada lámina esté reforzada con fibras. De esta manera obtenemos un material con un comportamiento isotrópico combinando las diversas capas marcadamente anisotrópicas, es decir, que varía según la dirección seguida por las fibras, mejorando así su resistencia a los esfuerzos.
- **Paneles tipo sándwich:**
Consisten en dos láminas (o combinación de ellas) exteriores de elevada dureza y resistencia separadas por un núcleo de material menos denso y menos resistente como es el caso de polímeros espumosos, cauchos sintéticos o madera de balsa.

2.6. Procesos de fabricación de materiales compuestos.

Los procesos de fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica pueden dividirse en dos grandes bloques:

A. Molde abierto.

- Bobinado:

Es un proceso en el que se enrollan refuerzos continuos a grandes velocidades de forma precisa sobre un mandril que rota en torno a su eje de giro.

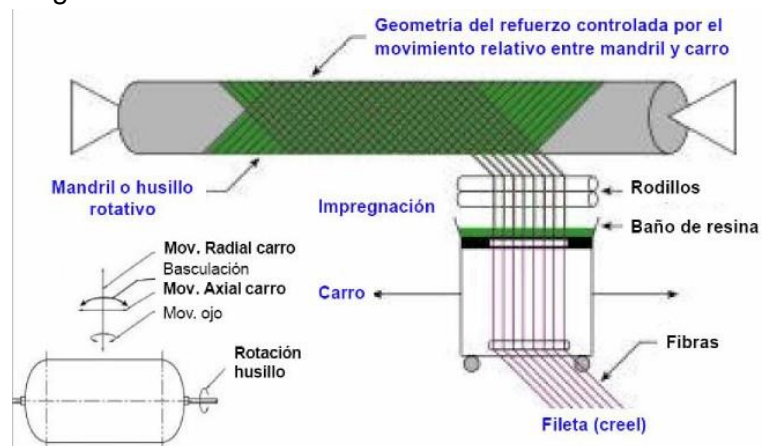


Figura 1. Esquema de proceso de bobinado.

- Proceso en autoclave:

Este proceso se lleva a cabo en un autoclave, un recipiente metálico y hermético que permite trabajar a alta presión utilizado para consolidar y curar componentes realizados con materiales compuestos poliméricos mediante el uso de temperatura y presión.

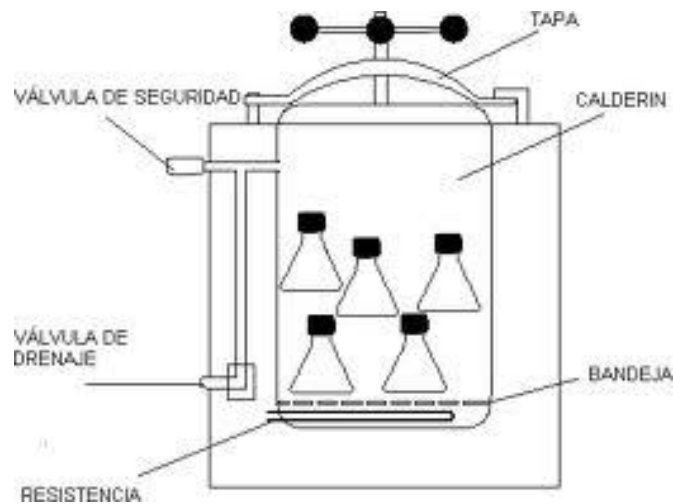


Figura 2. Esquema de proceso en autoclave.

- Moldeo por colocación manual:

Es un proceso lento en el cual, la etapa de colocación manual de las láminas consume entorno a la mitad del tiempo total del proceso.

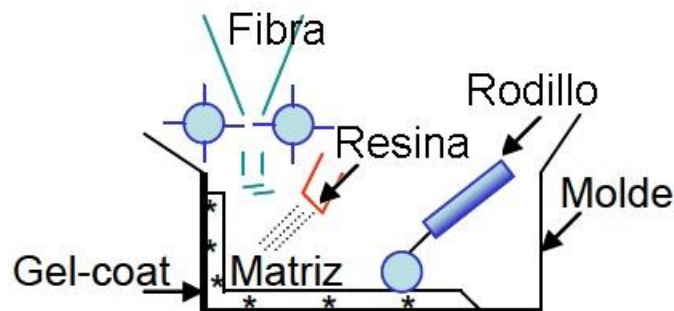


Figura 3. Esquema de moldeo por colocación manual.

B. Molde cerrado.

- SMC (Sheet moulding compounds):

El moldeo por compresión de preimpregnados consiste en el moldeo de una resina termoestable reforzada generalmente con fibra de vidrio presentada en forma de hilos cortados o continuos, obteniendo la pieza

final a través de la polimerización de la resina mediante un proceso combinado de presión y temperatura.

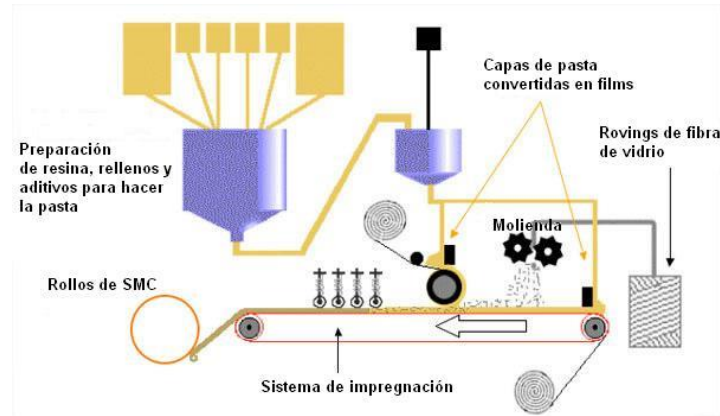


Figura 4. Esquema del proceso SMC.

- Inyección:

La fabricación de materiales compuesto por inyección, utiliza la misma tecnología que la inyección de plásticos tradicional con la diferencia de que en el molde se introduce el polímero más un refuerzo.

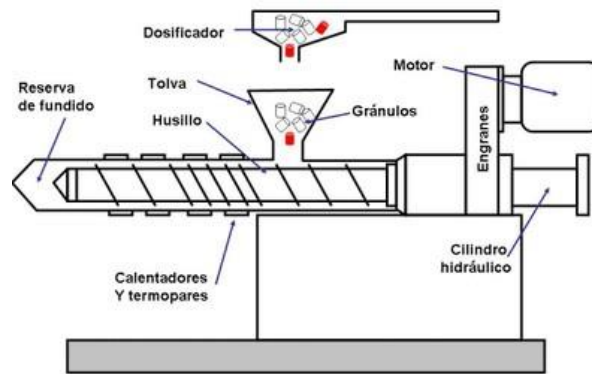


Figura 5. Esquema del equipo de inyección.

- Pultrusión:

Se trata de un proceso automático mediante el cual se obtienen perfiles de sección constante. Se utiliza una fibra de refuerzo que va embebida en una resina termoestable. Una vez reacciona la resina con la aplicación de calor se tira de la mezcla para evitar roturas y desalineamiento de fibras.

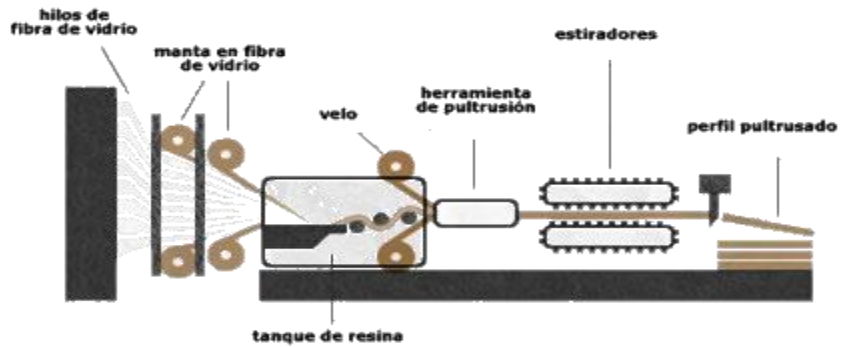


Figura 6. Esquema de pultrusión.

- RTM (Resin transfer moulding):

Se trata de un moldeo por transferencia de resina en el cual se coloca el refuerzo en el molde y una vez cerrado se procede a la inyección de resina mediante la ayuda de una bomba. Una vez curado el material se procede a la apertura y desmoldeo de la pieza final.

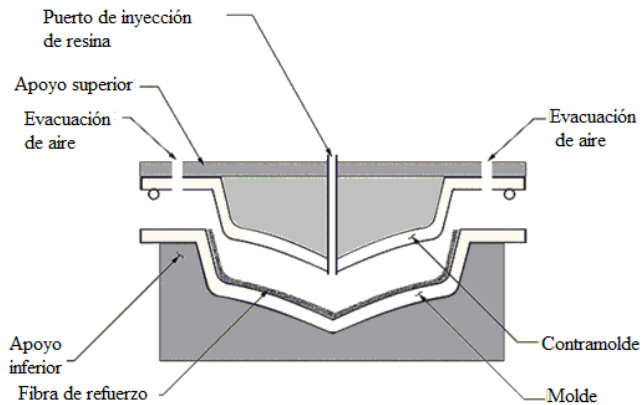


Figura 7. Esquema de RTM.

3. MATRICES POLIMÉRICAS DE ORIGEN RENOVABLE

3.1. Definición.

En la actualidad el uso de materiales ecológicos y biodegradables ha aumentado significativamente debido a la creciente preocupación por la preservación del medio ambiente. Esto viene acompañado de una serie de regulaciones legales que obligan a la disminución de contaminación.

Sin embargo, muchos de estos materiales presentan limitaciones en sus propiedades mecánicas y en su elevado coste para el desarrollo de mayores aplicaciones.

Para ello se está investigando la creación de “biocomposites” o “Greencomposites”. Éstos se definen como materiales formados a partir de una matriz habitualmente de polímero biodegradable y fibras de refuerzo naturales cuya combinación consigue una mejora importante de sus propiedades mecánicas.

Los polímeros biodegradables, tienen una ventaja frente a los plásticos elaborados a base de petróleo, ya que su degradación se consigue en un corto periodo de tiempo disminuyendo así los desechos contaminantes. Por otro lado, las fibras naturales también se degradan con mayor facilidad que las fibras sintéticas, poseen baja densidad y bajo peso.

Todo esto contribuye a la disminución del uso de recursos no renovables y por tanto plantea unas mejores condiciones de vida en el futuro.

Los polímeros biodegradables se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Polímeros extraídos o removidos directamente de la biomasa: polisacáridos como almidón y celulosa. Proteínas como caseína, queratina, y colágeno.
- Polímeros producidos por síntesis química clásica utilizando monómeros biológicos de fuentes renovables.
- Polímeros producidos por microorganismos, bacterias productoras nativas o modificadas genéticamente.

Dentro de la última categoría se hallan los plásticos biodegradables producidos por bacterias, en este grupo encontramos a los PHAs y al ácido poliláctico (PLA). Los PHAs debido a su origen de fuentes renovables y por el hecho de ser biodegradables, se denominan “polímeros doblemente verdes”. El PLA, es un monómero natural producido por vías fermentativas, a partir de elementos ricos en azúcares, celulosa y almidón, y este es polimerizado por el hombre. Los bioplásticos presentan propiedades fisicoquímicas y termoplásticas iguales a las de los polímeros fabricados a partir del petróleo, pero una vez depositados en condiciones favorables, se biodegradan.

3.2. Materiales poliméricos ecológicos

3.2.1. PLA.

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero termoplástico, amorfo o semicristalino, de alta resistencia mecánica, de plasticidad térmica, maleable, biodegradable, útil en: la liberación controlada de fármacos, en la industria alimenticia para la elaboración de plástico.

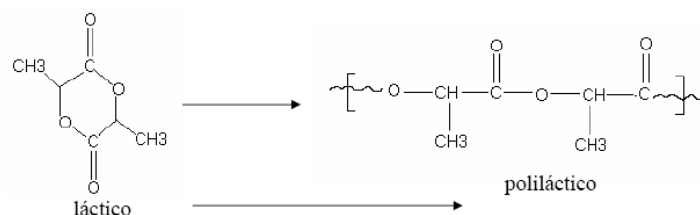


Figura 8. Estructura química del ácido poliláctico.

Es un polímero que reemplaza a los basados en hidrocarburos y tiene un alto valor de fuerza mecánica y plasticidad térmica. Además es fácilmente manejable. El PLA es uno de los polímeros aprobados por la FDA desde 1995, y su principal ventaja, sobre los implantes metálicos en ortopedia, es que los primeros transfieren las cargas al área dañada con el tiempo, permiten la reparación del tejido evitando una segunda cirugía para retirar el implante.

Se utiliza también en materiales mecánicos como clavos en la unión de ligamentos, en la reparación de meniscos, suturas, tornillos, en la fijación de fracturas y cirugía maxilofacial, cardiovascular y fármacos de lenta liberación por este motivo diversos autores se han dedicado al estudio de mejora de propiedades de los materiales para estas aplicaciones.

El criterio de selección del APL depende de las características deseadas en sus aplicaciones, ya sea una mayor fuerza mecánica como la amorfa (DL-APL) o una biodegradación a largo plazo como la forma semicristalina (L-APL). Los copolímeros de L/DL-APL se usan para conservar tanto las propiedades mecánicas como la velocidad de degradación.

3.2.2. TPS.

El TPS es un material que se obtiene por la disrupción (modificación) estructural que se da dentro del gránulo de almidón cuando este es procesado con un bajo contenido

de agua y la acción de fuerzas térmicas y mecánicas en presencia de plastificantes que no se evaporan fácilmente durante el procesamiento.

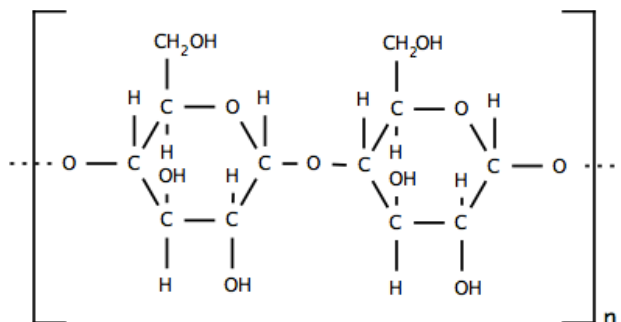


Figura 9. Molécula de almidón.

El TPS es compatible con el medio ambiente, es un material renovable y puede incorporarse al suelo como abono orgánico. La acumulación de materiales plásticos puede contribuir en cierta medida a la contaminación ambiental, aunque la mayoría de los materiales plásticos tradicionales son recalcitrantes (inertes al ataque microbiano), la contaminación que producen es fundamentalmente visual, es por ello que el interés hoy en día se ha dirigido al desarrollo de polímeros biodegradables obtenidos de recursos naturales renovables.

En la actualidad hay mucha investigación básica y aplicada sobre el almidón, por ser un polímero natural barato y abundante. El desarrollo y producción de almidón termoplástico biodegradable (Thermoplastic starch, TPS) se considera importante para reducir la cantidad total de desechos plásticos sintéticos en el mundo.

El TPS presenta varios atributos, además de su biodegradabilidad, es un material renovable, flexible y se puede acondicionar muy fácilmente a diferentes procesos de termoplastificación usando equipos estándar utilizados en la fabricación de polímeros sintéticos, tales como inyección por moldeo, extrusión por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, extrusión de película plana y radiación por moldeo.

Sin embargo, el TPS es un material que generalmente presenta poca estabilidad cuando las condiciones de humedad son muy altas.

Uno de los problemas con el uso del TPS en bioplásticos es su naturaleza frágil, causada relativamente por su baja temperatura de transición vítrea T_g y la falta de relajación de la sub- T_g debido al encadenamiento molecular del almidón [Kenshi, 1999].

Para aumentar la flexibilidad del TPS, se han utilizado una gran variedad de plastificantes como azúcar, polialcoholes, aminoácidos, lípidos, sorbatos y fosfatos.

3.2.3. PHB.

El PHB y sus copolímeros con polihidroxivalerato (PHV) son termoplásticos semicristalinos conformables por fusión fabricados por fermentación biológica de carbohidratos renovables. Han sido descritos como "el primer ejemplo verdadero de termoplástico elaborado por biotecnología" y son biodegradables. A pesar de ser bastante estables en condiciones normales, su estructura se degrada lentamente en el cuerpo, en vertederos o en procesos de compostación (la unidad básica del monómero HB es un componente normal de la sangre humana).

Tienen una resistencia química bastante limitada sobre todo frente a los ácidos y álcalis.

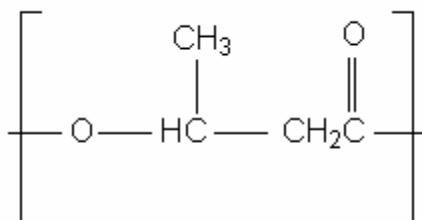


Figura 10. Estructura química del polihidroxibutirato.

El homopolímero PHB es un polímero de alta cristalinidad rígido y bastante quebradizo cuyas propiedades mecánicas no difieren de las del poliestireno, aunque es más sólido y resistente a las temperaturas. Las áreas de predilección para la aplicación del homopolímero se encuentran en los campos de la medicina y biología.

El polihidroxibutirato (PHB) ha suscitado considerable atención en los últimos años como alternativa biodegradable a las aplicaciones de termoplásticos sintéticos. Debido al alto costo del PHB para su uso como termoplástico, algunos autores ya han estudiado la incorporación de materiales como almidón, madera en polvo u otros componentes de bajo costo y fácil degradación.

La limitación de estos compuestos radica, por ejemplo, en la baja adhesión entre los gránulos de algunos agregados y la matriz polimérica. Para reducir este efecto, el compuesto se somete a diferentes ciclos de presión y temperatura, en el proceso de extrusión o de inyección empleado para su fabricación.

3.2.4. PHBV

Se trata de un copolímero de polihidroxibutirato y polihidroxivalerato conocido como polihidroxibutirato-valerato.

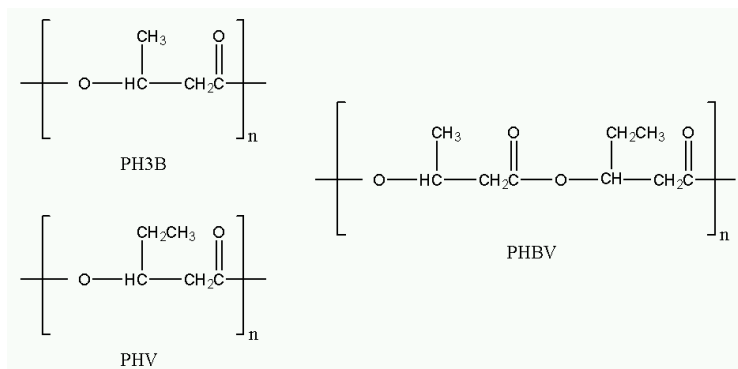


Figura 11. Estructura del copolímero PHBV.

Se encuentra disponible en diferente grado. Los más económicos tienen una pureza del 95-96% y poseen pesos moleculares de 400.000-750.000 g/mol. Éstos pueden procesarse sin necesidad de añadir aditivos, aunque se recomienda el uso de agentes de nucleación, como el nitrato de boro, la mica micronizada o el yeso.

El PHBV es un polímero de gran interés debido a que se sintetiza a partir de materias primas renovables y a que es biodegradable y biocompatible. Por esta razón ha sido propuesto como sustituto de polímeros provenientes de petróleo. Sin embargo, su aplicación ha sido limitada debido a las pobres propiedades mecánicas que presenta. Una de las técnicas que se han empleado para modificar sus propiedades ha sido su mezclado con otros polímeros.

El PHBV es utilizado como material de empaque. Se suele usar en contenedores de aceites, láminas y botellas. El copolímero de PHB con PHV es menos cristalino, más flexible y más fácil de procesar que estos por separado. Un nombre comercial de este copolímero es Biopol.

Una de las aplicaciones más directas del PHBV es usarlo como sustitutivo biodegradable de contenedores de poliolefinas, film plástico y bolsas. Así pues, se está usando en botellas de champú, contenedores de aceite de motor, mangos de cuchillas de afeitar.

Sus propiedades de barrera gaseosa lo hacen ideal para el envasado alimentario. Por ejemplo, puede sustituir al polietileno como protector plástico del cartón. También puede reemplazar el PET en las botellas de bebida.

Las propiedades piezoeléctricas del PHBV lo hacen atractivo para algunas aplicaciones en que se requiere una respuesta independiente de la temperatura.

Finalmente, una de las aplicaciones más interesantes es que puede usarse internamente en el ser humano ya que este no es tóxico y presenta compatibilidad con los tejidos. Así pues, se puede elaborar placas fijadoras para la reparación de huesos con PHBV, con la ventaja de que, al ser biodegradable, es reabsorbida por el cuerpo, de manera que no es necesaria una segunda operación para retirarla.

3.2.5. Estructuras proteicas.

A continuación, se muestran algunas de las estructuras de origen proteico más empleadas en el campo de los composites ecológicos, las cuales dan lugar a la matriz de muchos de estos.

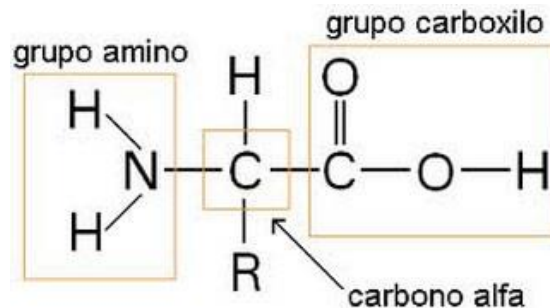


Figura 12. Estructura de las proteínas.

a) Gluten.

El gluten, es un tipo de proteína que se obtiene del trigo u otro tipo de cereales. Es responsable de la elasticidad de la masa de harina, lo que permite que justo con la fermentación el pan obtenga volumen, así como la consistencia elástica y esponjosa de los panes y masas horneadas.

Se trata de una glucoproteína ergástica amorfa que se encuentra en la semilla de muchos cereales combinada con almidón. Representa un 80% de las proteínas de trigo y está compuesta de gliadina y glutenina.



Figura 13. Gluten de harina de trigo.

Al aplicar elementos plastificantes, como puede ser el glicerol, el cual posee en su estructura grupos de alcohol, implica que, en el momento que se aplique temperatura, se produzca un entrecruzamiento de los grupos sulfhídricos (-SH), con los grupos alcohol (OH), dando como resultado un material plastificado.

El propanotriol, glicerol o glicerina, (C₃H₈O₃) (del griego Glykos, dulce) es un líquido viscoso, incoloro, inodoro e higroscópico, se trata de un alcohol con tres grupos hidroxilos (-OH).

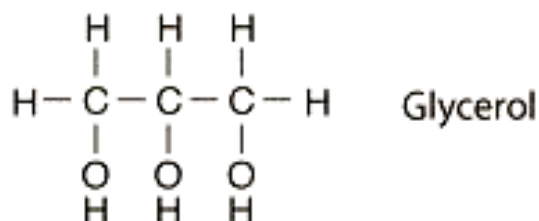


Figura 14. Molécula Glicerol.

El glicerol se puede obtener de dos formas:

- ✓ **Glicerina Sintética:** Subproducto del propileno o etileno.
- ✓ **Glicerina Natural:** Obtenida de glicéridos naturales de grasas y aceites.

b) Caseína.

La caseína, es un grupo de proteínas que constituyen aproximadamente el 80% del total de proteínas de la leche. Son proteínas fosforadas que entran dentro de la definición de globulinas, son solubles y poseen una gran capacidad de retención de agua. La caseína aparece en la leche en forma de sal cálcica.

A diferencia de muchas proteínas, las caseínas no precipitan por acción del calor, sino por la acción de una enzima presente en el estómago de los mamíferos. Si la precipitación se realiza por la acción de ácidos, se llama caseína ácida. La formación de polímeros mediante la caseína, consiste en la acción de un ácido (ácido acético o vinagre) y calor, provocando la pérdida de su estructura funcional y precipitando en un coágulo moldeable a partir del cual se obtiene el polímero.

c) Ovoalbúmina.

La ovoalbúmina es la principal proteína de la clara de huevo y la que le da sus propiedades características.

Al igual que ocurre en las cistinas, aplicar elementos plastificantes, con estructuras formadas por grupos de alcohol, provoca que en el momento que se aplique T^a, un entrecruzamiento de grupos sulfhidrilos (-SH), con los de grupo alcohol (OH), dando como resultado un material plastificado.

3.3. Ácido poliláctico.

El almidón es un polímero natural, un gran hidrato de carbono que las plantas sintetizan durante la fotosíntesis que sirve como reserva de energía. Los cereales como el maíz y trigo contienen gran cantidad de almidón y son la fuente principal para la producción de PLA. Los bioplásticos producidos a partir de este polímero tienen la característica de una resina que puede inyectarse, extruirse y termoformarse.

Hoy en día, el ácido poliláctico (PLA) y sus derivados están recibiendo mucha atención debido a sus aplicaciones versátiles.

La producción de este biopolímero empieza con el almidón que se extrae del maíz, luego los microorganismos lo transforman en una molécula más pequeña de ácido láctico o 2-hidroxipropiónico (monómero), la cual es la materia prima que se polimeriza formando cadenas, con una estructura molecular similar a los productos de origen petroquímico, que se unen entre sí para formar el plástico llamado PLA.

Un impedimento importante en el desarrollo del polímero ha sido el elevado costo de producción. Pero gracias a los avances en la fermentación de la glucosa para obtener ácido láctico, ha experimentado una bajada importante el costo de producción del ácido láctico y, por consiguiente, un interés creciente en el polímero.

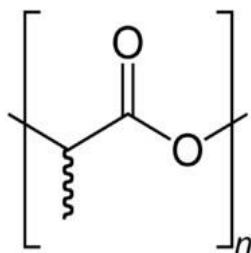


Figura 15. Síntesis y estructura química del ácido poliláctico.

El punto de partida para la obtención del PLA es el ácido láctico. Existen dos procesos básicos de obtención de ácido láctico (LA) que consisten en rutas químicas y biotecnológicas. Actualmente la ruta biotecnológica produce más del 95 % del consumo mundial de LA.

Esta consiste en la fermentación de carbohidratos con bacterias y hongos, aunque industrialmente está más extendida la fermentación vía bacteriana.

Una de las principales ventajas de esta ruta, es obtención de LA en sus formas enantioméricas, y no como mezcla racémica, tal y como ocurre en la vía química. Sus principales desventajas son: largos tiempos de fermentación (6 días), bajas productividades (1,35 g/L/h).

La obtención de LA por vía fermentativa discurre básicamente a través de cuatro etapas.

1-Fermentación

2-Hidrólisis del lactato de calcio

3-Esterificación y destilación

4-Hidrólisis del éster

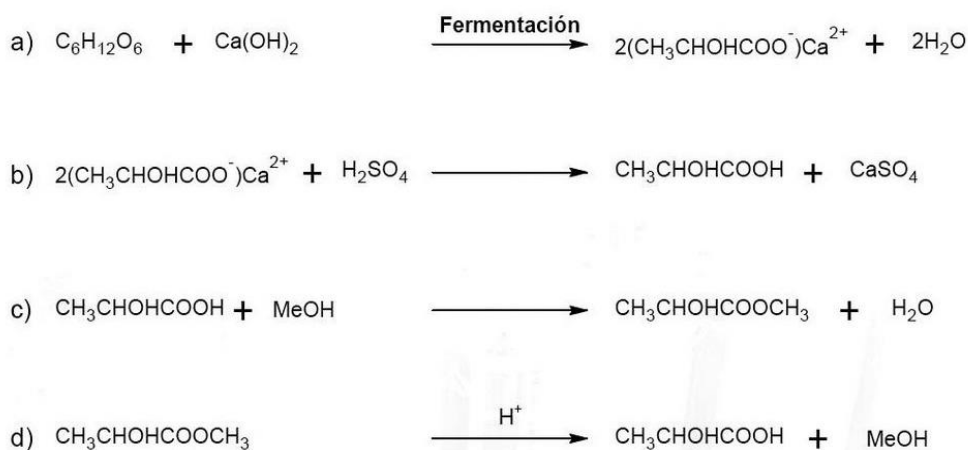


Figura 16. Estadios de la producción del ácido láctico por fermentación bacteriológica.

Algunos de los sustratos más empleados en la fermentación láctica son: sacarosa de caña de azúcar, y de remolacha azucarera, lactosa de lactosueros y dextrosa de almidones hidrolizados.

El ácido láctico es un ácido orgánico con tres carbonos: en un terminal el átomo de carbón es parte del grupo carboxílico; el otro átomo de carbón terminal es parte de un metilo; y el átomo de carbón central está unido a un grupo alcohol. Existen dos esteroisómeros del ácido láctico:

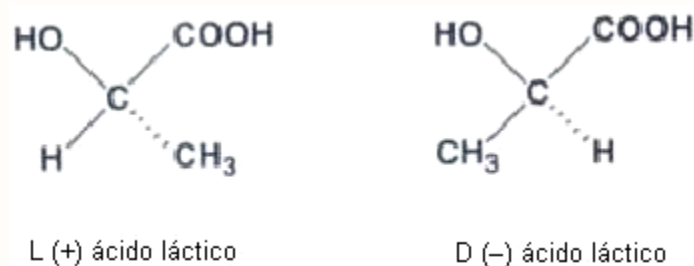


Figura 17. Esteroisómeros del ácido láctico.

El ácido láctico no puede ser directamente polimerizado en un producto útil, ya que cada reacción de polimerización genera una molécula de agua, cuya presencia degrada la formación de la cadena polimérica, hasta el punto que sólo se obtienen pesos moleculares muy bajos. En cambio, dos moléculas de ácido láctico se someten a una esterificación simple y luego catalíticamente se cicla para hacer un éster de dilactato cíclico. A pesar de que la dimerización también genera agua, puede ser separada antes de la polimerización debido a una caída significativa en la polaridad. El PLA de alto peso molecular se produce a partir del éster de dilactato (lactida) por polimerización por apertura de anillo usando por lo general un octoato de estaño como catalizador (a nivel laboratorio se emplea comúnmente cloruro de estaño). Este mecanismo no genera agua adicional, por lo tanto, una amplia gama de pesos moleculares puede obtenerse.

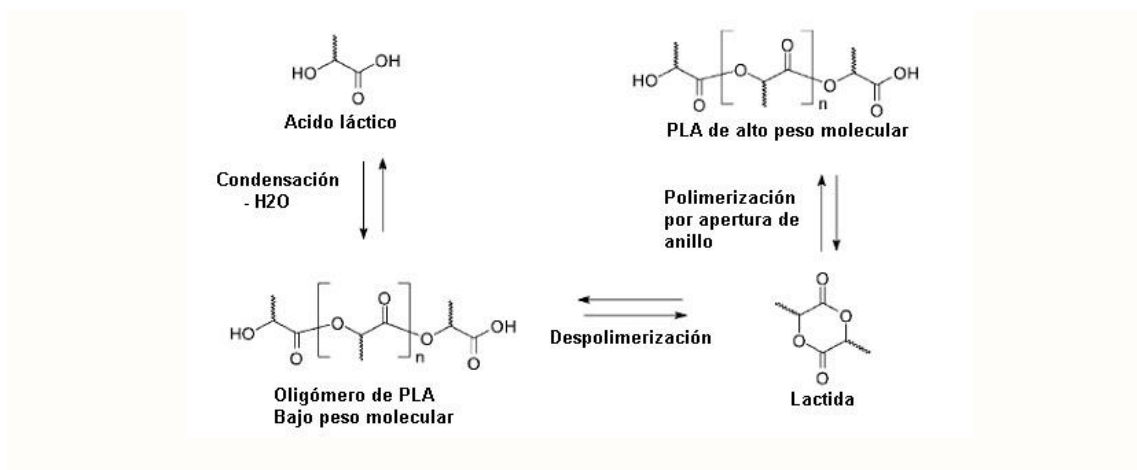


Figura 18. Obtención del PLA.

Propiedades físicas y químicas.

Debido a la naturaleza quiral del ácido láctico, pueden obtenerse distintos tipos de polímero: el poliácido-L-láctico (PLLA) es el producto resultante de la polimerización de ácido L, L-láctico (también conocido como L-láctico). El PLLA tiene una cristalinidad de alrededor del 37%, una temperatura de transición vítrea entre 60-65°C, una temperatura de fusión entre 173-178°C y un módulo de elasticidad entre 2,7 a 16 GPa. Sin embargo, el PLA resistente al calor puede soportar temperaturas de 110°C.

El PLA tiene propiedades mecánicas similares al PET, pero tiene una temperatura máxima de uso continuo significativamente más bajas.

El ácido poliláctico se puede procesar, como la mayoría de los termoplásticos, en fibra (por ejemplo, usando el proceso convencional de hilatura por fusión) y en película. La temperatura de fusión del PLLA se puede aumentar 40-50°C y la temperatura de deflexión al calor puede incrementarse en aproximadamente 60°C hasta 190°C por mezclado físico del polímero con PDLA (poliácido-D-láctico).

La estabilidad de la temperatura se maximiza cuando se utiliza una mezcla 50:50, pero incluso a bajas concentraciones de 3.10% de PDLA, existe una mejora sustancial. En este último caso, el PDLA actúa como un agente de nucleación, lo que aumenta la velocidad de cristalización. La biodegradación de PDLA es más lenta que para el PLLA debido a la mayor cristalinidad del PDLA. El PDLA tiene la útil propiedad de ser ópticamente transparente.

Varias propiedades favorables, tales como alta resistencia y rigidez a temperatura ambiente hacen que sea prometedor como un sustituto de polímeros convencionales, por ejemplo, en el campo de los envases. Sin embargo, su aplicación es limitada debido al alto precio en comparación con poliolefinas, baja temperatura de flexión bajo carga (HDT) y fragilidad.

La fragilidad de PLA se puede mejorar por cualquiera de copolimerización con otros monómeros o la mezcla con otros polímeros. Para mejorar la tenacidad de este se utilizan a menudo polímeros convencionales tales como el poliuretano (PU), polietileno (PE), polimetacrilato de etileno-co-glicidilo (EGMA), polietileno-co-acrilato (TPO) y acetato de etileno-co-vinilo (EVA).

Biodegradación

Una de las características que ha suscitado gran interés en el PLA es su capacidad de biodegradarse bajo condiciones adecuadas a diferencia del resto de los polímeros. Lo que le confiere una gran ventaja desde el punto de vista ecológico. Además es un polímero obtenido de recursos renovables.



Figura 19. Degradación de una muestra de PLA.

Una crítica importante del polímero ocurre durante su fase de interrupción biológica. El PLA lanza dióxido de carbono y metano durante este proceso, sustancias que participan al efecto invernadero. Siendo nulo el balance neto en dióxido de carbono, pues el CO₂ lanzado a la atmósfera es aquel que fue absorbido durante la fotosíntesis de la planta.

Otra crítica es que los combustibles fósiles todavía son necesarios para producir el PLA. Aunque los combustibles fósiles no se utilizan en el polímero sí mismo, son necesarios en los procesos de cosechas y recogida de la planta así como en su producción química. El ácido láctico, y por lo tanto el PLA, también pueden derivar del trigo, de la remolacha y otras cosechas permitiendo adaptarse a los climas específicos de cada región.

El PLA es más costoso que muchos materiales convencionales derivados del petróleo, pero su precio ha ido cayendo a medida que aumenta la producción y aumenta el precio del petróleo.

Es importante resaltar que la tecnología de fabricación del PLA es reciente, frente a los casi 100 años de existencia de la petroquímica del plástico, durante los cuales ha ido mejorando.

Aplicaciones

Mezclas de PDLA y PLLA tienen una amplia gama de aplicaciones, tales como camisas de tejido, bandejas para microondas, las aplicaciones de llenado en caliente, e incluso plásticos de ingeniería (en este caso, el estéreo-complejo se mezcla con un polímero similar al caucho, tales como ABS). Tales mezclas tienen una buena estabilidad y transparencia, que los hace útiles para aplicaciones de embalaje de gama baja.

Las aplicaciones más comunes son vasos desechables biodegradables y compostables para bebidas frías, bolsas y envases tipo almeja para empaque de alimentos, bolsitas de té, platos y cubiertos desechables, etc.

El PLA también se utiliza actualmente en una serie de aplicaciones biomédicas, tales como suturas, stents, medios de diálisis y dispositivos de administración de fármacos. También se están evaluando como material para la ingeniería de tejidos y huesos. El PLDLLA es ampliado con β -TCP (fosfato beta tricálcico). El material cerámico β -TCP es similar a los componentes minerales del tejido óseo. Por este motivo, los tornillos alcanzan resultados extraordinarios en la reabsorción y el reemplazamiento óseo.



Figura 20. PLDLLA / TCP para andamiaje óseo.

Las botellas son la aplicación más novedosa del PLA que ofrece sus mejores prestaciones en aguas, leche y yogur, aceite vegetal y zumos frescos a excepción de bebidas carbónicas, para las cuales su barrera a los gases no es suficiente.

4. PLASTIFICANTES DE ORIGEN PETROQUÍMICO Y NATURAL

Los plastificantes son productos que se añaden a las mezclas de polímeros para conseguir una menor dureza, obtener una mejor dispersión de las cargas y facilitar los procesos de mezclas. Estos aditivos permiten aportar la flexibilidad y durabilidad deseadas.

Los plastificadores trabajan incrustándose entre las cadenas de polímeros espaciándolas (incrementando el "volumen libre"), descendiendo así de forma significativa la temperatura de transición vítrea para el plástico haciéndolo más suave.

Estos pueden ser de origen natural (animal o vegetal), derivados de la hulla o del petróleo. También pueden ser sustancias obtenidas por síntesis.

- **Naturales:** aceites vegetales y animales (de palma, lino, ballena), ácidos (oleico esteárico, palmítico), sales (laurato de cinc, esteratos de Zn, Al, Pb, Ca), esterres de los ácidos oleico y ricinooleico.
- **Derivados de la hulla:** aceites de antraceno, alquitrán, brea.
- **Derivados del petróleo:** aceite parafínicos, aceites nafténicos, aceites aromáticos, parafinas, asfaltos, betunes, resinas de polimerización.
- **De síntesis:** plastificantes esterres, resinas, derivados clorados.

Podemos clasificar los plastificantes según su: eficacia, flexibilidad a diferentes temperaturas, permanencia, dosificación, composición y aplicación. Comúnmente se agrupan en tres apartados:

- **Epoxidados:** Se los considera plastificantes secundarios, debido a su baja dosificación. Confieren sobre todo estabilidad térmica, a la luz y a la hidrólisis ácida respectivamente. Mejoran la eficacia del polímero tanto rígido como flexible.
- **Monoméricos:** Se los considera plastificantes primarios, debido a su gran dosificación y tienen un peso molecular alrededor de 300, su función es la de dar la flexibilidad necesaria.
- **Poliméricos:** Se los considera plastificantes primarios, pues entran en la formulación en cantidades importantes y tienen un peso molecular entre 1.000 y 8.000, su función además de dar flexibilidad es la de dar sus características, dependiendo de su viscosidad y permanencia en el tiempo.

Actualmente, debido a la creciente preocupación por el medio ambiente y la búsqueda de productos obtenidos de forma natural como sustitutivo de los productos bioquímicos, destacan en especial la utilización de aceites de origen vegetal epoxidados

4.1. Aceites vegetales epoxidados.

La palabra aceite es un término genérico para designar numerosos líquidos grasos de orígenes diversos que no se disuelven en el agua y que tiene menor densidad que ésta. Los aceites, así como las grasas, son triglicéridos de glicerol.

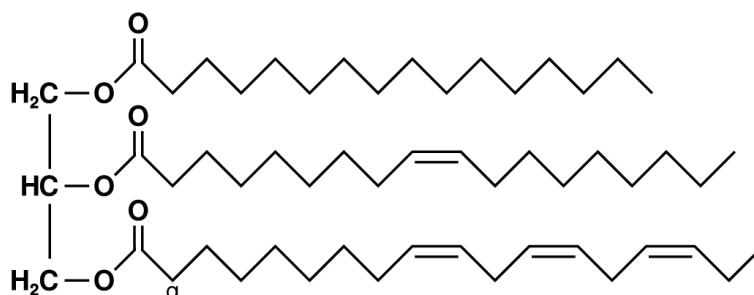


Figura 21. Triglicérido de glicerol.

Los aceites vegetales epoxidados son aceites, generalmente, semisecantes, que han sido sometidos a un proceso de oxidación, dirigido a la formación de epoxi derivados. La concentración en estos compuestos se expresa por su contenido en oxígeno oxirano, determinado por titulación directa de los grupos epoxi con bromuro de hidrógeno.

Los principales aceites vegetales epoxidados empleados en la actualidad son los extraídos de la soja (ESBO), de la linaza (ELO), del girasol (ESO) y de ricino (ECO).

La dureza de los epoxis es superior a la de las resinas de poliéster y por ello pueden operar a temperaturas más altas. Tienen buena adherencia a muchos sustratos, baja concentración durante la polimerización y son especialmente resistentes a los ataques de álcali. Esto permite moldeos de alta calidad, con buena tolerancia dimensional para ser fabricado.

Las resinas obtenidas mediante estos aceites se caracterizan por tener una baja retracción, un buen comportamiento a temperatura elevada, hasta 180°C y una buena resistencia a los agentes químicos, resinas competitivas con las de origen petroquímico.

4.2. Estructura de aceites vegetales y su epoxidación.

Los aceites vegetales epoxidados, son empleados como sustitutos de las resinas epoxis industriales con una composición basada en derivados petroquímicos con anillos epoxi y cuya estructura posee la siguiente forma:

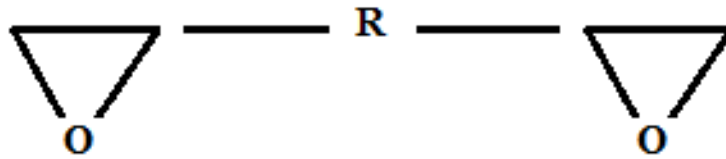


Figura 22. Estructura química de una resina epoxi.

Los aceites vegetales están formados por un triglicérido, el cual posee una estructura similar al de la glicerina pero en lugar de grupos hidroxilo, posee ensamblados tres ácidos grasos como se observa en la siguiente figura:

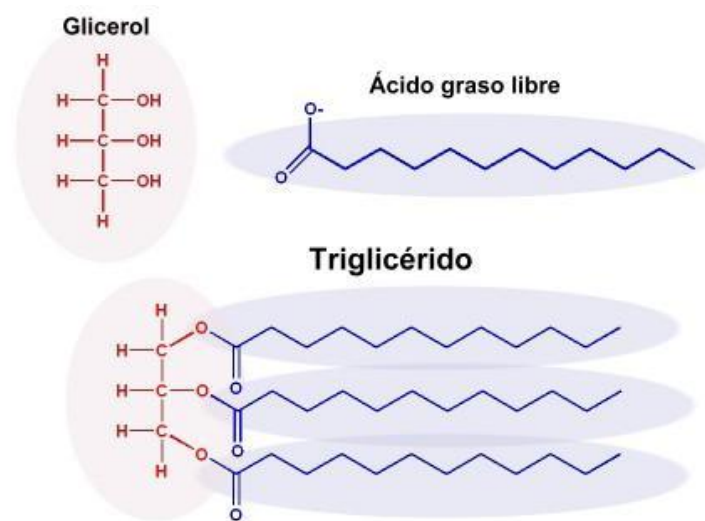


Figura 23. Estructura de un triglicérido.

Los ácidos grasos son componentes de lípidos de reserva y lípidos de membrana. Los ácidos grasos naturales no son ramificados y poseen generalmente un número par de átomos de C (C16, C18, etc.). Si son saturados no llevan ningún doble enlace en su cadena carbonatada

En cambio, los ácidos grasos insaturados poseen dobles enlaces C=C pudiendo poseer una o más insaturaciones.

A continuación, se muestra una tabla con ejemplos de ácidos grasos insaturados y saturados.

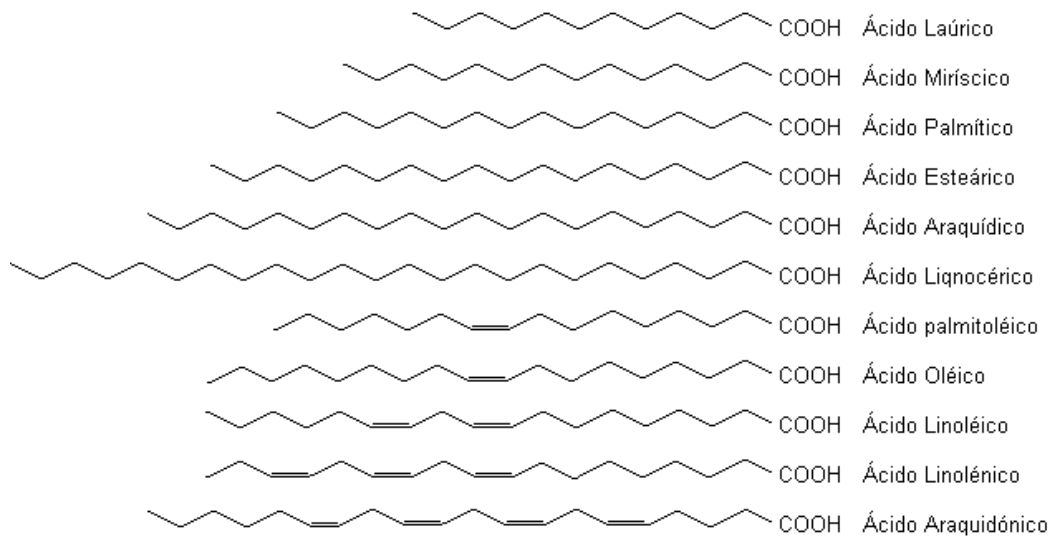


Figura 24. Estructura ácidos grasos saturados e insaturados.

Para convertir este aceite en un producto utilizable, se precisará de ácidos grasos insaturados, cuyos dobles enlaces serán susceptibles de ser epoxidados y, en consecuencia, es posible obtener una resina de tipo epoxi derivada del aceite vegetal con interesantes aplicaciones como plastificantes, resinas termoestables de curado, antioxidantes, etc.

Los ácidos grasos poliinsaturados son fácilmente oxidables, tanto más cuanto mayor sea el número de dobles enlaces. A partir de tres insaturaciones, son francamente inestables, y las grasas en las que abundan solamente pueden utilizarse en buenas condiciones en la industria alimentaria tras su hidrogenación.

Mediante un proceso de epoxidación, normalmente llevada a cabo con el empleo de agua oxigenada (H_2O_2) se obtendrá una estructura con grupos epóxido, convirtiendo un producto natural (aceite vegetal) en una resina capaz de competir con resinas epoxi de origen petroquímico.

Los aceites vegetales son utilizados para introducir los grupos epoxi (enlaces no saturados) en ácidos grasos como el oleico, linoleico y linolénico.

Como ya hemos mencionado, existen diversos tipos de aceites, pero nosotros nos centraremos en el aceite de soja epoxidado empleado en este proyecto.

El aceite de soya es un aceite vegetal de color amarillo claro que procede del prensado de la soya (*Glycine max*), el cual es considerado como uno de los más abundantes en ácidos grasos poliinsaturados que pueden ser convertidos a los ácidos grasos epoxi.

El aceite vegetal a base de materiales epoxi, además de ser una buena alternativa a las resinas convencionales, respetan el medio ambiente siendo sostenibles, renovables.

Su buena resistencia al agua y aceite permite obtener unos productos finales con buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

En la industria de la química orgánica un epóxido es un radical formado por un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono, que a su vez están unidos entre sí mediante un solo enlace covalente.

El epoxidado de soja es un triglicérido mixto epóxico que pertenece a la familia de los esteres epóxicos; su nombre genérico es aceite epoxidado de soja y en inglés es conocido como ESBO (epoxidized soybean oil).

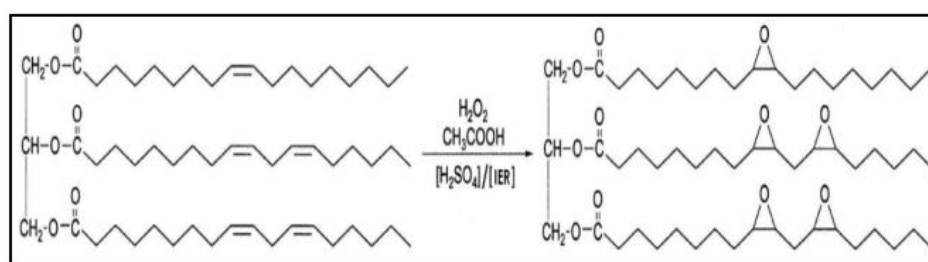


Figura 25. Epoxidación del aceite de soja.

A escala industrial, la epoxidación de aceites vegetales se realiza mediante la reacción de Prileschajewl, en la que el aceite insaturado reacciona con un ácido percarboxílico, obtenido a partir de la reacción del ácido correspondiente con peróxido de hidrógeno.

La producción de epóxidos suele realizarse utilizando como catalizador un ácido mineral fuerte, como el ácido sulfúrico teniendo en cuenta su bajo costo y excelente actividad catalítica.

El aceite epoxidado de soja se obtiene por medio de un proceso por lotes, el cual se lleva a cabo a presión atmosférica. Durante la reacción la carga de los reactivos se realiza aplicando vacío, a excepción del peróxido de hidrógeno, el cual se dosifica por gravedad al interior del reactor, por lo que se cargan en primer lugar con vacío el aceite de soja, heptano y ácido fórmico.

Después, por medio de un serpentín se aplica vapor para calentar los reactivos a 50 grados centígrados, se detiene el calentamiento y por gravedad se inicia la dosificación del peróxido de hidrógeno lentamente, ya que la reacción es exotérmica. La temperatura se controla al alimentar agua de enfriamiento al serpentín.

Al término de la dosificación se inicia la verificación del avance de la reacción por medio de análisis químicos periódicos hasta que el índice de yodo indica la finalización de la reacción, se enfría el sistema, se elimina la fase acuosa y se neutraliza la acidez del producto.

La eliminación de humedad y solvente se lleva a cabo mediante calentamiento y aplicación de vacío al sistema.

4.3. Usos y aplicaciones de los aceites vegetales epoxidados.

Los aceites vegetales epoxidados forman la base de la naciente industria de los biopolímeros termoestables. La utilización de estos aceites y su combinación con acrilato, isocianato y anhídridos de ácido policarboxílico ha sido desarrollada y comercializados para la obtención de resinas termoestables y recubrimientos. Los nuevos polímeros termoestables y adhesivos procedentes del aceite de soja, están siendo evaluados en aplicaciones como equipos agrícolas, componentes del automóvil, infraestructura civil, estructuras marinas, infraestructura ferroviaria y en la industria de la construcción.

La adhesión entre las fibras vegetales y la matriz polimérica sigue siendo uno de los temas preocupantes en el desarrollo de materiales compuestos. En efecto celulosa, el principal constituyente de las fibras vegetales, no es compatible en general con matrices termoplásticas, por esta razón muchos autores se centran en la mejora de estas propiedades, en particular por medios de tratamientos físicos o químicos de fibras.

La epoxidación aumenta la polaridad y la estabilidad de los aceites vegetales mejorando su compatibilidad con polímeros. Por este motivo, estas resinas obtenidas se utilizan en numerosas aplicaciones de la industria de plásticos como agente plastificante, dispersante o enmascarante en formulaciones o compuestos de policloruro de vinilo (PVC), pigmentos o tintes.

En los últimos años, algunas resinas de alto contenido renovables epoxi, derivados de aceites vegetales, se han desarrollado a escala industrial y están ahora disponibles comercialmente, los cuales pueden competir con las resinas a base de petróleo como matrices para materiales compuestos termoestables. Sin embargo, debido al coste relativamente alto en comparación con las resinas a base de petróleo, su uso todavía está restringido a aplicaciones con un consumo relativamente bajo volumen tales como la fabricación de moldes, componentes de ajuste, elementos del sector náutico, efectos especiales, esculturas al aire libre, etc.

II. PLANIFICACIÓN Y OBJETIVOS

5. OBJETIVOS

En el año 2013, se produjeron más de 300 millones de toneladas de polímeros a nivel mundial, de los cuales más de un 20% corresponden a la producción europea. Este volumen se incrementa una media anual de un 3.9% según los últimos informes. El sector industrial de mayor consumo de polímeros a nivel mundial es el sector del envase y el embalaje. Dicho sector consume más del 39% de la producción. Si además le sumamos los usos agrícolas dichos consumos son superiores a los 65 millones de toneladas anuales. Estos dos sectores consumen grandes cantidades de polímeros como el polipropileno (19%) y polietileno de alta y baja densidad (18%).

Según los últimos datos disponibles, en el año 2013 únicamente un 26% de estos polímeros fueron reciclados, y un 36% llegaron a un proceso de recuperación de la energía tras su ciclo de vida. Inevitablemente debemos pensar que el 38% restante, lo que supone que más de 115 millones de toneladas acabaron en el medio ambiente o en vertederos. Este hecho repercute en grandes problemas medioambientales como la acumulación de residuos de origen plástico en océanos o incluso en medios terrestres, lo que ha llevado a algunos países al extremo de prohibir la entrada de bolsas de plástico en sus fronteras.

Como consecuencia a esta problemática, la comunidad científica ha centrado sus investigaciones en el desarrollo de materiales biodegradables y/o de origen bio. Principalmente estos materiales presentan ciertas ventajas medioambientales como la no dependencia de los recursos fósiles.

Dentro del amplio grupo de materiales biodegradables se encuentran los denominados poliésteres alifáticos que pueden producirse a través de organismos vivos, como es el caso del polihidroxibutirato (PHB) o a través de la síntesis de monómeros naturales como el ácido poliláctico (PLA). El PLA es uno de los más utilizados hoy en día debido a su buen equilibrio entre propiedades mecánicas, transparencia, biodegradabilidad, biocompatibilidad y precio.

Uno de los inconvenientes que posee el PLA es su elevada fragilidad. La opción más económica para aumentar su plasticidad es la incorporación de plastificantes. Los plastificantes de origen natural son una buena alternativa a los plastificantes de origen petroquímico, que en muchas ocasiones son tóxicos. Dentro del grupo de los plastificantes naturales, los aceites vegetales pueden ser atractivos desde el punto de vista económico y técnico. Muchos de estos aceites, como el aceite de linaza (OL), aceite de soja (OS), aceite de ricino (OR) pueden ser modificados químicamente aumentando su reactividad con las matrices poliméricas. El proceso de modificación química más utilizado es la epoxidación, proceso por el cual se añade a los triglicéridos de los aceites grupos oxiránicos en sustitución de los dobles enlaces presentes en ellos.

Sin embargo, materiales como el PLA, a día de hoy todavía no son competitivos económicamente comparados como polímeros como el polipropileno y polietileno. Una forma de abaratar estos materiales es mediante la adición de cargas. Una opción atractiva es la utilización de polímeros naturales como son proteínas. Algunas de las más comunes son la soja, la caseína, el colágeno y el gluten.

Precisamente el gluten es un subproducto que en muchas ocasiones es eliminado de la industria alimentaria debido al incremento de personas no tolerantes al gluten (celíacos). El gluten, el cual es un polímero natural basado en polipéptidos, puede presentar buena procesabilidad, aceptables propiedades mecánicas, alta resistencia a la luz UV y buenas propiedades barreras para gases como el O₂ y el CO₂. Todo lo comentado anteriormente hacen del gluten un excelente candidato para ser incorporado como carga en matrices poliméricas.

Con todo lo explicado anteriormente, el actual trabajo pretende desarrollar un material compuesto formado por una matriz polimérica de ácido poliláctico cargado con diferentes porcentajes de gluten. El principal objetivo es el desarrollo de una maceta de material biodegradable con el fin de evitar problemáticas en el transplante de plantas, y replantaciones. De esta forma se evita la rotura común de plantas, raíces y bulbos durante el proceso de transplante.

En la primera parte del experimental se optimizará el contenido de gluten y en la segunda parte se estudiará el efecto plastificante del aceite de linaza epoxidado. El compuesto desarrollado sería un material interesante en aplicaciones de jardinería como macetas. Tradicionalmente estos materiales se construyen con polipropileno o polietileno de baja o alta densidad. La sustitución de estos materiales de origen petroquímico por un PLA cargado con hasta un 45 phr de gluten garantiza una mayor biodegradabilidad y no toxicidad. Esto permitiría que en trasplantes de jardinería se pueda plantar sin necesidad de eliminar el recipiente o la maceta, lo que reduce el posible daño provocado a las raíces durante la operación.



Figura 26. Problemática en el transplante de plantas.

6. PLANIFICACIÓN

Para conseguir los objetivos planteados anteriormente ha sido seguida una metodología donde queda definida a continuación.

- ♦ **Fase 1: Obtención y preparación del PLA y PLA + Gluten (WG) (diferentes %)**
- **Fase 2: Optimización del proceso de extrusión-compounding.**
 - **Tarea 2.1:** Pesado y preparación de la mezcla base.
Se preparará PLA con diferentes porcentajes de carga basada en gluten (WG)
 - **Tarea 2.2:** Extrusión de las mezclas.
Se programarán las temperaturas, las revoluciones a las que gire el husillo y la capacidad de la boquilla para la extrusión de la mezcla de PLA-WG.
 - **Tarea 2.3:** Corte del material extruido.
Seguidamente se cortará el material extruido, utilizando tallarina para la obtención de pellet.
- **Fase 3: Inyección de probetas normalizadas para ensayos.**
 - **Tarea 3.1:** Una vez se tenga el pellet de cada material, se procederá a la inyección de estos utilizando un molde de probetas normalizadas para los ensayos de flexión y tracción.
- **Fase 4: Evaluación de la influencia del contenido de WG en composites PLA-WG.**

Finalizado el proceso de fabricación de los composites, se podrá pasar al análisis de sus propiedades en función del porcentaje de gluten introducido.

 - **Tarea 4.1:** Propiedades físicas. Cálculo de la densidad.
Para comprobar una de las características más representativas de un material, el peso, calcularemos la densidad de una muestra de cada material para su comparación.
 - **Tarea 4.2:** Propiedades mecánicas a dureza.
En esta tarea se empleará el equipo de ensayo de dureza Shore D para obtener datos sobre la rigidez y dureza de cada material.
 - **Tarea 4.3:** Propiedades mecánicas a flexión.
Finalmente se analizará las propiedades resistentes del material mediante ensayos de flexión, obteniendo así la fuerza máxima soportada, la resistencia máxima y el módulo a flexión.

- **Fase 5: Mejora de las propiedades mediante el empleo de plastificantes.**

Una vez finalizada la caracterización de los materiales anteriores se tratará de mejorar las propiedades de estos materiales añadiendo un plastificante.

 - **Tarea 5.1:** Optimización del proceso de extrusión-compounding.
Para la extrusión del material, primero se prepararan los porcentajes de PLA, WG y ELO.
 - **Tarea 5.2:** Inyección de probetas normalizadas para ensayos.
Una vez extruidas se procederá a la inyección de estas mezclas empleando los parámetros adecuados.
 - **Tarea 5.3:** Evaluación de la influencia del contenido de plastificante en composites PLA-WG.
Obtenidas las probetas por inyección se realizará una completa caracterización de propiedades mecánicas, térmicas, termo-mecánicas. En este caso se realizarán además de los aplicados al PLA con WG, ensayos a tracción para comprobar el alargamiento conseguido con el plastificante ELO.
 - **Tarea 5.4:** Evaluación de los fenómenos de entrecara.
Para poder comparar el cambio de comportamiento, se analizaran las roturas del ensayo de impacto mediante fotografías empleando una lupa estereoscópica y un microscopio electrónico de barrido.

- **Fase 6: Estudio del proceso de degradación de muestras mediante enterramiento.**

Uno de los procesos a destacar y a su vez importante es la determinación del grado de desintegración en condiciones de compostaje simuladas en un laboratorio.

 - **Tarea 6.1:** Optimización del proceso de extrusión-compounding.
Para la extrusión del material, primero se prepararán los porcentajes de PLA, WG y ELO.
 - **Tarea 6.2:** Inyección de probetas normalizadas para ensayos de desintegración.
Una vez extruidas se procederá a la inyección de estas mezclas empleando los parámetros adecuados.
 - **Tarea 6.3:** Preparación del material de ensayo. Corte de las probetas a las dimensiones de la norma UNE-EN ISO 20200 y posterior preparación del reactor de compostaje junto con sus residuos sólidos sintéticos para la simulación.
 - **Tarea 6.4:** Control del proceso de compostaje como indica la norma anterior.

- **Fase 7: Estudio de simulación de inyección en Moldflow.**

Este programa ayuda a determinar cuál es la mejor distribución de los canales y el balance correcto, esto es un paso determinante en el diseño de un molde de buena calidad, los canales con buen balance no suelen ser los que la lógica dictaría a primera vista.

- **Tarea 7.1:** Dibujar en el programa Solidworks la maceta con las medidas que va a tener para su estudio de inyección en el Moldflow.
- **Tarea 7.2:** Importar el archivo creado de Solidworks a Moldflow e introducir los parámetros requeridos del material para el posterior estudio.

Cada una de las fases anteriores, por tanto, pueden relacionarse con los objetivos propuestos como aparece en la siguiente tabla:

Tabla 2. Planificación de las fases según sus objetivos.

FASE 1		Obtención y preparación del PLA y PLA + Gluten (WG)
FASE 2	TAREA 2.1	Optimización del proceso de extrusión-compounding
	TAREA 2.2	
	TAREA 2.3	
FASE 3	TAREA 3.1	Inyección de probetas normalizadas para ensayos
FASE 4	TAREA 4.1	Evaluación de la influencia del contenido de WG en composites PLA-WG
	TAREA 4.2	
	TAREA 4.3	
FASE 5	TAREA 5.1	Mejora de las propiedades mediante el empleo de plastificantes
	TAREA 5.2	
	TAREA 5.3	
	TAREA 5.4	
FASE 6	TAREA 6.1	Estudio del proceso de degradación de muestras mediante enterramiento.
	TAREA 6.2	
	TAREA 6.3	
	TAREA 6.4	
FASE 7	TAREA 7.1	Estudio de la simulación en Moldflow de la inyección del material.
	TAREA 7.2	

III. EXPERIMENTAL

7. MATERIALES

Para la realización de la parte experimental de este proyecto, se va a emplear una matriz termoplástica de PLA a la cual se añadirá como carga diferentes porcentajes de gluten.

Como las cargas suelen disminuir las propiedades mecánicas de los polímeros con los que son mezclados, se tratará de mejorarlas con el empleo de un aceite de linaza epoxidado (ELO) en diferentes porcentajes para comparar los diferentes comportamientos.

Por tanto, los materiales utilizados junto con sus fichas técnicas son los siguientes:

7.1. PLA.

Como matriz polimérica se ha utilizado un polímero de origen renovable como es el ácido poliláctico (PLA). Concretamente el PLA utilizado ha sido suministrado por NatureWorks, con sede en Minnetonka (EEUU). Este PLA es conocido comercialmente como Ingeo TM Byopolymer de grado 6201D.

El índice de fluidez de dicho polímero de origen natural es de 20 g/10 minutos a una temperatura de 210°C, por lo que es procesable con cualquiera de las técnicas convencionales de transformación de polímeros de origen petroquímico como extrusión, inyección, rotomoldeo, etc.



Figura 27. Pellet de PLA.

Aplicaciones

Las aplicaciones posibles del biopolímero Ingeo 6201D incluye:

- Tejidos planos y de punto 100% de filamento continuo.
- Tejidos planos y de punto íntimos.
- tejidos mixtos de primera necesidad (básicos), incluyendo mezclas con algodón, lana y otras fibras
- Tejidos planos y de punto y mallas (red) para aplicaciones de ingeniería civil.
- Mobiliario para el hogar

Este grado de biopolímero Ingeo se puede usar en los materiales de envasado de alimentos ya que todos los aditivos y coadyuvantes contenidos en la formulación del biopolímero Ingeo cumplen las secciones aplicables de la Ley Federal de Alimentos, Medicamentos y Cosméticos. El polímero acabado está aprobado para todos los tipos de alimentos.

En la siguiente tabla se reúnen las principales propiedades y especificaciones del PLA:

Tabla 3. Especificaciones del PLA.

Propiedades físicas	Ingeo 6201D	Método ASTM
Peso específico	1.24	D792
Viscosidad relativa	3.1	CD Internal Viscotek Method
Índice de fluidez, g/10 min (210°C)	15-30	D1238
Densidad a fusión (230°C)	1.08	
Temperatura de transición vítrea (°C)	55-60	D3417
Temperatura de fusión cristalina (°C)	155-170	D3418

El grado Ingeo 6201D se procesará en hilatura convencional de extrusión y equipos de estirado con una limpieza a fondo ya que el PLA no es compatible con una amplia variedad de polímeros.

Secado

Un secado adecuado es esencial para procesar el biopolímero Ingeo 6201D, el cual se suministra con el contenido de humedad de menos de 0,040% (400 ppm). El contenido de humedad recomendado para evitar la degradación de la viscosidad y pérdida potencial de propiedades es menos de 0,005% (50 ppm).

Las condiciones de secado típicos son 4-6 horas a 80°C, con una tasa de flujo de aire de más de 1,87 m³/h·kg (0,5 cfm/lbs) por hora de rendimiento de la resina. Para evitar

la recuperación de humedad, la resina no debe ser expuesta a condiciones atmosféricas después de secar.

7.2. Gluten

Como carga se ha utilizado un subproducto de la industria alimentaria como es el gluten (WG). Esta proteína de origen vegetal fue suministrada por la empresa Indespan con sede en Valencia (España). El análisis químico llevado a cabo sobre el gluten da lugar a la siguiente composición: 80% proteína, 15% almidón residual, 4% de lípido y el resto posibles impurezas.



Figura 28. Gluten molido.

7.3. Aceite de linaza (ELO).

El aceite de linaza epoxidado (ELO) utilizado como plastificante ha sido suministrado por la empresa Traquisa S. L. con sede en Barcelona (España). Lo más destacado de la utilización como plastificante del ELO es la posibilidad de encontrarse en contacto con alimentos, así como su índice de oxígeno oxiránico. Dicho porcentaje se encuentra entre el 6.6 y el 8% siendo uno de los aceites naturales con mayor proporción de oxígeno oxiránico, lo que repercute en una mayor capacidad de unión química con otras moléculas.



Figura 29. Aceite de linaza.

Características:

Actúa como plastificante secundario, plastificando y estabilizando a la vez las composiciones de PVC y de otros termoplásticos clorados.

Tiene las propiedades de: nula volatilidad con una bajísima tendencia a la migración, con mucha resistencia a la extracción por agentes en un medio acuoso o hidrocarburos.

Actúa como captador de grupos ácidos mediante la degradación catalítica producida por los mismos, consiguiéndose estabilizar el producto final, confiriendo estabilidad a la luz y al calor.

Se puede utilizar junto con los plastificantes primarios y/o poliméricos, para optimizar el coste final, debido a su efecto sinérgico al combinarse con los demás estabilizantes.

Finalmente confiere gran flexibilidad a bajas temperaturas y resistencia al frío.

Legislación

Es un producto atóxico.

Según el Reglamento 10/2011 y el artículo 6, se puede utilizar, por estar incluido en la lista provisional de sustancias permitidas para la fabricación de materiales poliméricos en contacto con alimentos el Núm. ref. 64240.

Así mismo, cumple las siguientes normativas FDA CFR 21 177.1210 (arandelas alimentación), 177.1650 (resinas epoxi) y 178.3740 (plastificante para sustancias poliméricas). El número de pre-registro 05-2114347013-62-0000.

Dosis de aplicación

La ficha técnica incluye la siguiente tabla de composición y especificaciones:

Tabla 4. Composición de los ácidos grasos.

Composición de ácidos grasos:	
Ácido Esteárico	3 – 5
Ácido Palmítico	5 – 7
C18: 2 Ácido Linoléico	14 – 20
C18: 1 Ácido Oléico	18 – 26
C18: 3 Ácido Linolénico	51 – 56

Tabla 5. Especificaciones del ELO.

Especificaciones	Valores
Densidad 20 °C g/cm ³	1,05 – 1,06
Viscosidad 25 °C p.	8 – 11
Índice de acidez mg KOH/g	≤ 1
Índice de refracción a 16 °C	1,475 – 1,477
Índice de Yodo	≤ 5
Color Gardner	≤ 3
Punto Inflamación °C	287
Oxígeno epóxido %	± 8
Solubilidad en agua	Insoluble
Aspecto	Líquido aceitoso
Peso Molecular	1.037 – 1.039
Número CAS	8016-11-03
Número EINECS	232-401-3
Partida arancelaria	150801

7.4. Dióxido de titanio.

Finalmente, a las diferentes muestras se les ha añadido un 1% en peso de dióxido de titanio (TiO_2) como agente blanqueante. El TiO_2 ha sido suministrado por la empresa Sigma Aldrich S. A. con sede en Madrid (España). La elección de este agente blanqueante se debe principalmente a su no toxicidad y a su buena dispersabilidad en componentes orgánicos como serán el PLA, el gluten y el ELO.



Figura 30. Dióxido de titánio.

8. PROCEDIMIENTO OPERATIVO DE PREPARACIÓN

8.1. Mezcla y extrusión de los materiales con gluten.

La primera parte del experimental consiste en la optimización del porcentaje de gluten en la matriz polimérica de PLA. En primer lugar se procede al acondicionamiento de la matriz polimérica de PLA, tal y como recomienda el distribuidor. Dicho acondicionamiento trata de un secado durante un mínimo de 24 horas a 60°C. Una vez las muestras han sido secadas ya son aptas para el mezclado con los diferentes componentes. Para la preparación de las mezclas son pesadas las correspondientes cantidades dentro de una bolsa hermética y agitadas. En la siguiente tabla se resumen los materiales preparados para la primera parte del experimental (optimización de la cantidad de gluten):

Tabla 6. Diferentes mezclas con optimización de porcentaje de gluten.

Material	Referencia
PLA 100% + 1% TiO ₂	PLA
PLA + 15 phr gluten + 1% TiO ₂	PLA-15WG
PLA + 30 phr gluten + 1% TiO ₂	PLA-30WG
PLA + 45 phr gluten + 1% TiO ₂	PLA-45WG

Para ello hemos utilizado una balanza de laboratorio, que es un elemento altamente tecnológico que se caracteriza por tener una gran precisión a la hora de realizar cualquier tipo de pesaje, en especial líquidos o materiales muy pequeños que requieren de un sistema de pesaje muy complejo para obtener su peso. En nuestro caso para pesar exactamente el material que tenemos que formar a partir de la extrusora/inyectora para formar las muestras a ensayar. Las mediciones han sido realizadas con la báscula tarada previamente. En este caso se ha empleado una balanza analítica METTLER TOLEDO AG245 (Barcelona, España) cuya precisión es de 0,01mg y permite trabajar con cargas de hasta 210 g.



Figura 31. Balanza analítica.

Seguidamente para conseguir una mezcla homogénea de estas composiciones se empleará una extrusora de doble husillo corrotatorio a 40 rpm.



Figura 32. Extrusora.

La temperatura empleada es de 190°C teniendo cada zona a la temperatura que se observa en la figura siguiente y utilizando una capacidad de la extrusora de un 60%.



Figura 33. Parámetros de la extrusora.

Una vez realizada la caracterización de los composites basados en PLA y WG, una segunda parte del proyecto consistirá en mejorar las propiedades de estos materiales con el empleo de un plastificante.

Por tanto, también deberá extruirse con los mismos parámetros anteriores las mezclas de las siguientes composiciones:

Tabla 7. Diferentes mezclas con ELO para la optimización como plastificante.

Material	Referencia
PLA 100% + 1% TiO ₂	PLA
PLA + 45 phr gluten + 5 phr ELO + 1% TiO ₂	PLA-45WG+5ELO
PLA + 45 phr gluten + 10 phr ELO + 1% TiO ₂	PLA-45WG+10ELO
PLA + 45 phr gluten + 15 phr ELO + 1% TiO ₂	PLA-45WG+15ELO
PLA + 45 phr gluten + 20 phr ELO + 1% TiO ₂	PLA-45WG+20ELO

9. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

9.1. Cálculo de la densidad.

Los polímeros se distinguen de otros materiales por tener una densidad baja. Esta característica hace que cada vez tengan más aplicaciones en diferentes sectores industriales ya que sus propiedades específicas son muy interesantes en comparación con otros materiales de utilización masiva como los aluminios, aceros, etc.

El rango de densidades de los plásticos se extiende desde $0,9 \text{ g/cm}^3$ hasta aproximadamente $2,3 \text{ g/cm}^3$

El proceso de obtención de la densidad es tan sencillo como obtener el volumen de una probeta y dividirlo por la masa de esta.

Para ello únicamente se requerirá de una probeta normalizada, como la de flexión, ya que su geometría es más sencilla que las de tracción, y una báscula

9.2. Ensayo de dureza.

La dureza Shore es un valor característico de los materiales definido por los estándares DIN 53505 y UNE-EN ISO 868, y son propios de los termoplásticos y elastómeros.

La dureza Shore se calcula mediante una aguja que presiona el material a ensayar. La profundidad de penetración define la dureza del material. Cuanto mayor sea el valor, menor será la profundidad de penetración y consecuentemente mayor dureza

La medida de la dureza tiene solamente interés desde el punto de vista relativo ya que son útiles para comparar distintos materiales, pero no para diseño y cálculo.

Dependiendo del material, se realizan ensayos con diferentes tipos de agujas y fuerzas.

En el ensayo Shore A se utiliza una aguja con punta roma. El ensayo Shore D emplea una aguja no roma y cuyo ángulo de la punta es 30° .

El equipo utilizado es un durómetro Shore de JBA S.A. modelo 673-D (instruments J Bot, S.A., Barcelona) con escalas intercambiables tipo A (para materiales blandos y elastómeros) y D (para materiales duros)



Figura 36. Durómetro Shore de JBA S.A. Modelo 673-D.

En este caso se empleará el ensayo de dureza Shore D debido a que el PLA se considera un material muy rígido.

Se realizarán medidas en 5 puntos de la superficie de cada probeta para poder obtener una media.

9.3. Ensayos de flexión.

Los ensayos de flexión se han realizado con una máquina universal ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) que se observa en la figura 36. El ensayo se lleva a cabo siguiendo las directrices de la normativa “UNE-EN ISO 178: Plástico. determinación de las propiedades de flexión”.



Figura 37. Equipo universal de ensayos.

El ensayo a flexión será en tres puntos, donde la probeta se apoya en dos soportes y se carga de forma céntrica. La distancia entre los soportes se adapta al tamaño de la probeta, en nuestro caso tendrá una distancia constante de 100 mm.

Se utilizará una célula de 5 kN ya que las fuerzas registradas no sobrepasarán este valor.

Para obtener una media de los resultados, se realizarán 5 repeticiones de cada uno de los materiales fabricados.

El módulo de resistencia a flexión equivale a la pendiente en una gráfica de representación de tensión frente a deformación unitaria, ya que su fórmula es:

$$E_{Rf} = \frac{\sigma_{Rf}}{\epsilon_{Rf}}$$

Durante un ensayo a flexión, la pieza está sometida a esfuerzos de compresión (parte superior) y tracción (parte inferior) a la vez.

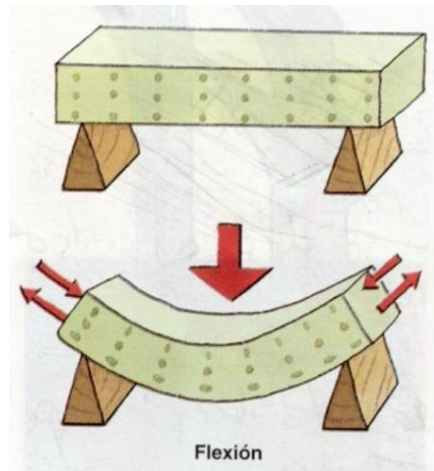


Figura 38. Esfuerzos a flexión.

El que provoca la rotura del material, es en mayor medida, el esfuerzo a tracción que sufre la zona posterior del material.

9.4. Ensayos de tracción.

Los ensayos de tracción se han realizado con máquina universal ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España), la misma utilizada con los ensayos de flexión. El ensayo se lleva a cabo siguiendo la UNE-EN ISO 527-1:1996. Plásticos. determinación de las propiedades en tracción. parte 1: principios generales.

Posee células de carga intercambiables de 5 y 30 kN las cuales disponen de conexión a software, lo que proporciona la posibilidad de registrar los datos y tratarlos. Concretamente en este caso se han realizado con la célula de 5kN.

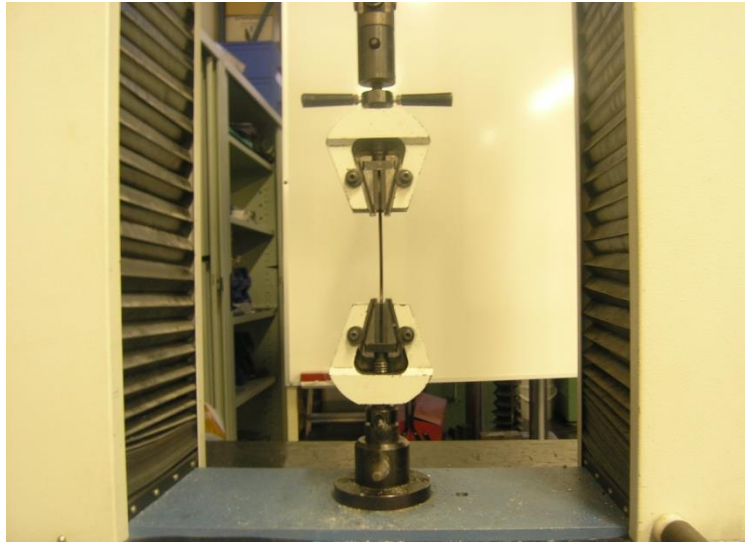


Figura 39. Mordazas de tracción.

Estos permiten evaluar y analizar el comportamiento mecánico de un material cuando está sometido a un esfuerzo axial hasta que alcanza la rotura.

Se realiza un control por carrera, es decir, se establece una velocidad constante de separación de las mordazas y una longitud inicial de las probetas.

Para este proyecto, se ha realizado el control de carrera a una velocidad de separación de mordazas de 10 mm /min y con una longitud inicial de marcas de 100mm, todo ello a temperatura ambiente.

Las mordazas de la máquina que sujetan las probetas se fijan en la máquina de manera que el eje principal de la probeta coincida con la dirección de la línea central de tracción del conjunto del sistema de sujeción, tal como dicta la norma española UNE-EN ISO 527-1, "Plásticos. Determinación de las propiedades de tracción. Parte 1: principios generales".

Las probetas tendrán forma de haltera con una longitud aproximada de 150mm con 10 mm de ancho y 4 de espesor obtenidas por un molde de inyección. Estas se ajustan a la normativa específica del ensayo. UNE-EN ISO 527-2, "Plásticos. Determinación de las propiedades de tracción. Parte 1: condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión".

Mediante el ensayo a tracción se obtiene un diagrama de tensiones-deformaciones unitarias, a partir del cual puede extraerse información sobre los tramos de deformación elástica y plástica, así como algunos parámetros que definen el comportamiento a tracción tales como el módulo elástico, la tensión de rotura y el % de alargamiento a la rotura.

Los valores de los esfuerzos se calculan:

$$\sigma_R = \frac{F}{A}$$

Dónde:

- σ_R es la tensión de tracción soportada por la probeta en el momento de su rotura (MPa).
- F es la fuerza medida correspondiente (N)
- A es el área de la sección transversal inicial de la probeta (mm²)

Las deformaciones se calculan por:

$$\varepsilon(\%) = \Delta L_0 \cdot \frac{100}{L_0}$$

Dónde:

- ε es el valor de la deformación correspondiente expresado en porcentaje.
- ΔL_0 es el incremento de la longitud de la probeta entre las marcas de referencia (mm)
- L_0 es la longitud de referencia de la probeta (mm)

El módulo de elasticidad en tracción viene definido por:

$$E_t = \frac{R_2 - R_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

Dónde:

- E_t es el módulo de elasticidad a tracción (MPa).
- R_1 es el esfuerzo (MPa) medido para una deformación $\varepsilon_1=0,0005$
- R_2 es el esfuerzo (MPa) medido para una deformación $\varepsilon_2=0,0025$

9.5. Índice de fluidez (IFM).

En este ensayo determinamos el índice de fluidez en masa (IFM), de materiales termoplásticos. El índice de fluidez se define como la tasa de flujo másico de polímero

que pasa a través de un capilar en condiciones de temperatura y presión controladas, y se determina a partir de la masa de termoplástico fundido que pasa por el capilar durante un determinado periodo de tiempo. El índice de fluidez es una prueba reológica básica que se realiza para conocer la fluidez de un polímero. Se mide en g/10min.

El ensayo se lleva a cabo según las recomendaciones de la normativa correspondiente. En este caso la norma consultada es la “UNE-EN ISO 1133 plásticos. determinación del índice de fluidez de materiales termoplásticos en masa (IFM) y en volumen (IFV).



Figura 40. Máquina para determinación del índice de fluidez.

Concretamente, para el caso de un material como el PLA, la normativa específica la utilización de una carga de 2,16 kg, así como una temperatura de 210°C. El ensayo consistirá en medir cuanto material pasa a través de la boquilla durante 10 minutos. El ensayo es de suma importancia puesto que puede aportar información sobre el efecto del gluten en la matriz polimérica. El gluten podría dificultar la fluidez del material con lo cual, a la hora del posterior procesado podría requerir de mayores presiones en máquinas inyectoras o extrusoras.

9.6. Desintegración del material bajo condiciones de compostaje simuladas.

El método de ensayo determina el grado de desintegración de materiales plásticos cuando se exponen a un ambiente de compostaje. El proceso se lleva a cabo según la “UNE-EN ISO 20200:2006. Plásticos. Determinación del grado de desintegración de materiales plásticos bajo condiciones de compostaje simuladas en un laboratorio”.

El método es simple y poco costoso, no requiere biorreactores especiales y está adaptado para utilizarse en cualquier laboratorio en general. Requiere el uso de un

residuo sólido sintético normalizado y homogéneo. Los componentes del residuo sintético son productos secos, limpios y seguros que pueden almacenarse en un laboratorio sin olores ni riesgos para la salud. El residuo sintético es de una composición constante y está desprovisto de cualquier material plástico no deseado que se pudiera identificar por error como material de ensayo al final del ensayo, modificando la evaluación final. Los biorreactores son de pequeño tamaño, como es la cantidad de residuo sintético a comportar (aprox. 3 a 1). Con la cantidad limitada del material de ensayo, este método proporciona un procedimiento de ensayo en condiciones de compostaje.

El periodo de incubación termofílico se desarrolla a 58°C para permitir el incremento de microorganismos que crecen a temperatura elevada. Para ello utilizamos el horno de laboratorio.



Figura 41. Horno de compostaje.

Tabla 8. Composición del residuo solido sintético.

Material	Masa seca
	%
Serrín	40
Alimento para conejos	30
Compost maduro	10
Almidón de maíz	10
Sacarosa	5
Aceite de maíz	4
Urea	1
Total	100
NOTA 1	Se debe utilizar serrín de madera no tratada. Es preferible utilizar madera de árboles de hoja caduca. El serrín se debe tamizar en un tamiz de 5 mm, antes de utilizarlo.
NOTA 2	El alimento para conejos debe ser un producto comercial a base de alfalfa (<i>Medicago sativa</i>) y harina vegetal. Si se utiliza un producto con una composición diferente, ésta debe indicarse en el informe del ensayo. El contenido en proteína del alimento para conejos debe ser aproximadamente del 15% y el contenido en celulosa de aproximadamente el 20%.

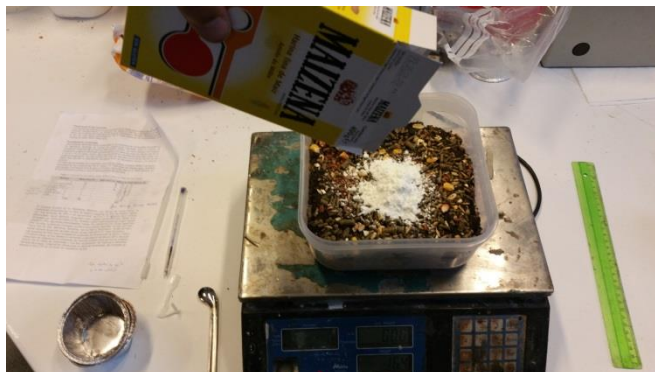


Figura 42. Preparación del reactor de compostaje.

El reactor de compostaje recomendado es una caja de polipropileno u otro material adecuado, con las siguientes medidas: 30 cm x 20 cm x 10 cm (largo, ancho, alto). La caja se debe cubrir con una tapa que asegure la hermeticidad para evitar una evaporación excesiva. Además, cualquier espacio entre la caja y la tapa se puede cerrar con una cinta adhesiva. En el centro de los dos lados de 20 cm y a aproximadamente 6,5 cm del fondo de la caja, se debe realizar un orificio de 5 mm de diámetro. Estos dos orificios facilitan un intercambio de gases entre la atmósfera interior y el entorno exterior y no se deben bloquear.



Figura 43. Reactor.

El material de ensayo se corta para obtener fragmentos de las dimensiones definidas en la tabla 9, en función del espesor del material.

Los fragmentos del material de ensayo se secan en una estufa a 40°C y a vacío durante el tiempo necesario para obtener masa constante. Antes de mezclar los fragmentos del material de ensayo con el residuo sintético, éstos se sumergen en agua destilada durante un tiempo inferior o igual a 30s.

Tabla 9. Dimensiones de los fragmentos del material de ensayo utilizados de desintegración.

Esesor del material de ensayo	Dimensiones de los fragmentos mm
< 5 mm	25 × 25 × espesor original
> 5 mm	15 × 15 × espesor (de 5 mm a 15 mm)

Cada reactor se cierra, se pesa y se introduce en una estufa con circulación de aire mantenida a una temperatura constante de 58°C.

Para garantizar un buen compostaje, es necesario mantener las condiciones medio ambientales adecuadas. Se lleva a cabo el procedimiento descrito en la tabla 10. Este procedimiento permite airear la materia de compostaje mientras se mantenga un contenido suficiente de agua. Al comienzo del proceso de compostaje se determina la masa bruta del reactor lleno con la mezcla. En cada periodo programado, se pesa el reactor y, si fuera necesario, se restituye total o parcialmente la masa inicial añadiendo agua destilada en función de las indicaciones de la tabla 10.

La mezcla de la materia de compostaje se puede llevar a cabo con una espátula de laboratorio o una cuchara corriente. El objetivo de la mezcla es el airear la masa y reincorporar de nuevo el agua, pero es importante evitar cualquier degradación mecánica de los fragmentos del material de ensayo.

Tabla 10. Procedimiento de compostaje.

Duración desde el comienzo del ensayo días	Operación
0	Se registra la masa inicial del reactor
1, 2, 3, 4, 7, 9, 11, 14	Se pesa el reactor y, si fuera necesario, se añade agua para restituir la masa inicial. Se mezcla la materia de compostaje
8, 10, 16, 18, 21, 23, 25, 28	Se pesa el reactor y, si fuera necesario, se añade agua para restituir la masa inicial. No se mezcla la materia de compostaje
30, 45	Se pesa el reactor y, si fuera necesario, se añade agua para restituir la masa al 80% de la masa inicial. Se mezcla la materia de compostaje
Entre 30 y 60, dos veces por semana	Se pesa el reactor y, si fuera necesario, se añade agua para restituir la masa al 80% de la masa inicial. Se mezcla la materia de compostaje
60 y en adelante, dos veces por semana	Se pesa el reactor y, si fuera necesario, se añade agua para restituir la masa al 70% de la masa inicial. Se mezcla la materia de compostaje

El grado de desintegración D se calcula en porcentaje mediante la siguiente ecuación:

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

Donde

- m_i es la masa seca inicial del material de ensayo
- m_r es la masa seca del material de ensayo residual recuperado del tamizado

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

10. PROPIEDADES MECÁNICAS

A la hora de utilizar un material en la industria, es necesario conocer las características mecánicas que este posee frente a esfuerzos a los que podría ser sometido durante su función.

10.1. Evaluación de la influencia del contenido en gluten.

10.1.1. Calculo de la Densidad con Gluten.

La densidad de las muestras con diferentes phr de gluten es muy similar en cuanto a sus valores se refiere, estando estos dentro de los establecidos por los plásticos entre 0,9 g/cm³ hasta aproximadamente 2,3 g/cm³, como dice la norma.

En consecuencia, la adicción de Gluten no influye en su densidad, con lo cual, a la hora de procesado o incluso posterior manipulación del producto final, no repercute en un material más denso, más pesado, pudiéndose manipular de la misma forma que los productos presentes en el mercado actual. En la siguiente gráfica observamos a simple vista sus valores.

Tabla 11. Densidades con adición de Gluten.

Material	Referencia	volumen (cm ³)	masa (mg)	densidad (g/cm ³)
PLA 100% + 1% TiO ₂	PLA	3,2	3979,8	1,238
PLA + 15 phr gluten + 1% TiO ₂	PLA-15WG	3,2	3975,6	1,237
PLA + 30 phr gluten + 1% TiO ₂	PLA-30WG	3,2	3970,4	1,235
PLA + 45 phr gluten + 1% TiO ₂	PLA-45WG	3,2	3965,6	1,234

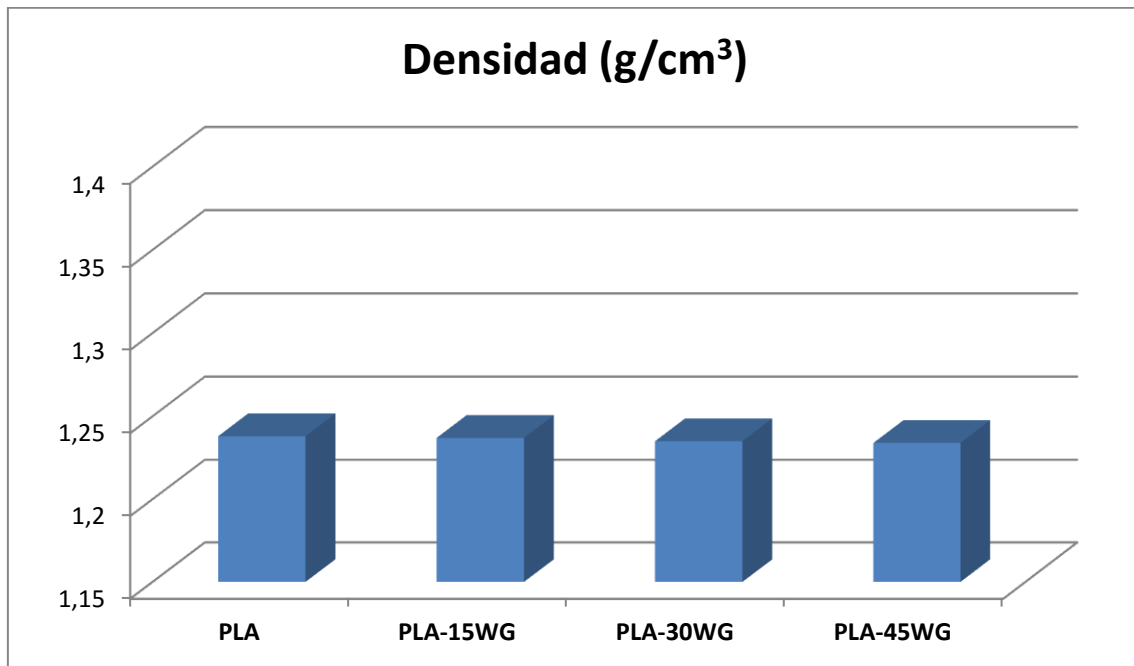


Figura 44. Gráfico de Densidades de PLA con diferentes porcentajes de gluten.

10.1.2. Ensayo de flexión.

Una propiedad mecánica que es interesante evaluar es la resistencia del material a flexión, el ensayo se llevará a cabo mediante una probeta normalizada según la normativa UNE EN ISO 178. Los resultados más relevantes obtenidos serán su módulo de flexión y la resistencia máxima hasta su rotura. Para ello se habrán ensayado muestras de PLA con un 15, 30, 45 phr de gluten.

En la siguiente tabla se resumen las propiedades del módulo de flexión y resistencia máxima, así como sus respectivos errores de medida.

Tabla 12. Características mecánicas a flexión de las diferentes muestras de PLA cargadas con gluten.

Referencia	Modulo Flexión (MPa)	Desv. Estándar	Resistencia Máx. (MPa)	Desv. Estándar
PLA	3311.4	129.1	101.3	1.3
PLA-15WG	3178.9	51.1	49.1	11.8
PLA-30WG	3196.5	108.2	45.2	15.0
PLA-45WG	3345.9	14.5	32.4	6.8

Tal y como se aprecia, el valor del módulo de flexión permanece en valores más o menos constantes sin existir demasiada variación respecto al material tomado como referencia (PLA sin aditivar). No obstante, si se compara el valor de resistencia máxima obtenido en un PLA sin aditivar con las muestras cargadas con gluten si se observa un descenso considerable de las propiedades mecánicas.

El módulo de flexión surge como un cociente entre la resistencia máxima y la deformación de la muestra, por tanto, si desciende la resistencia, pero también lo hace la deformación debido a una fragilización de las muestras, se justifica que el cociente (el módulo de flexión) permanezca en valores prácticamente constantes. La evolución del módulo de flexión se puede observar en la siguiente Figura.

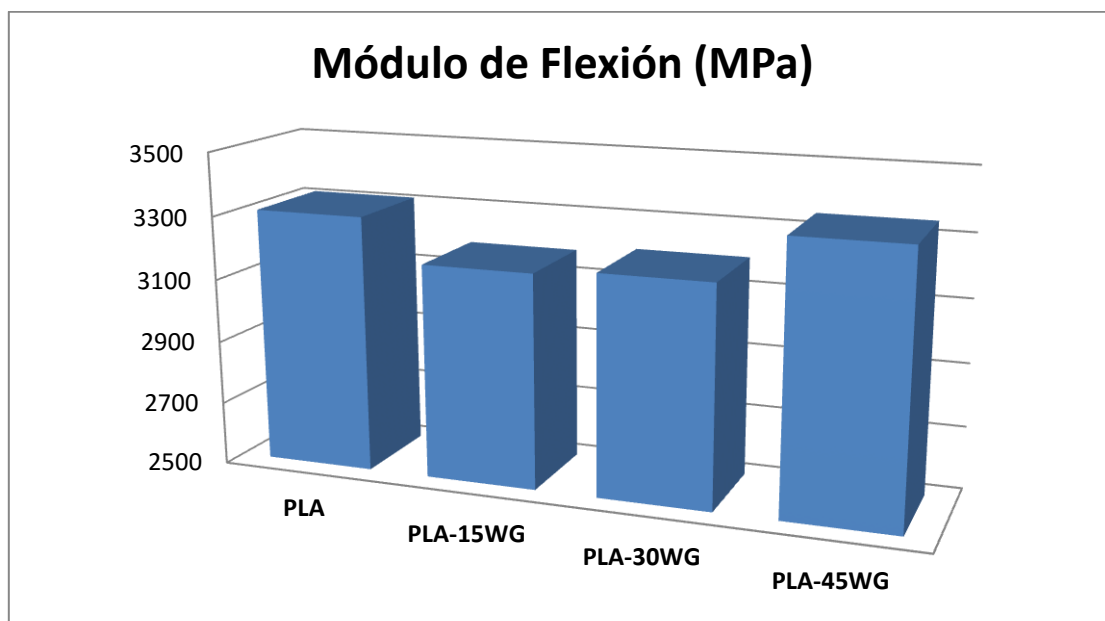


Figura 45. Módulo de flexión de diferentes muestras con gluten.

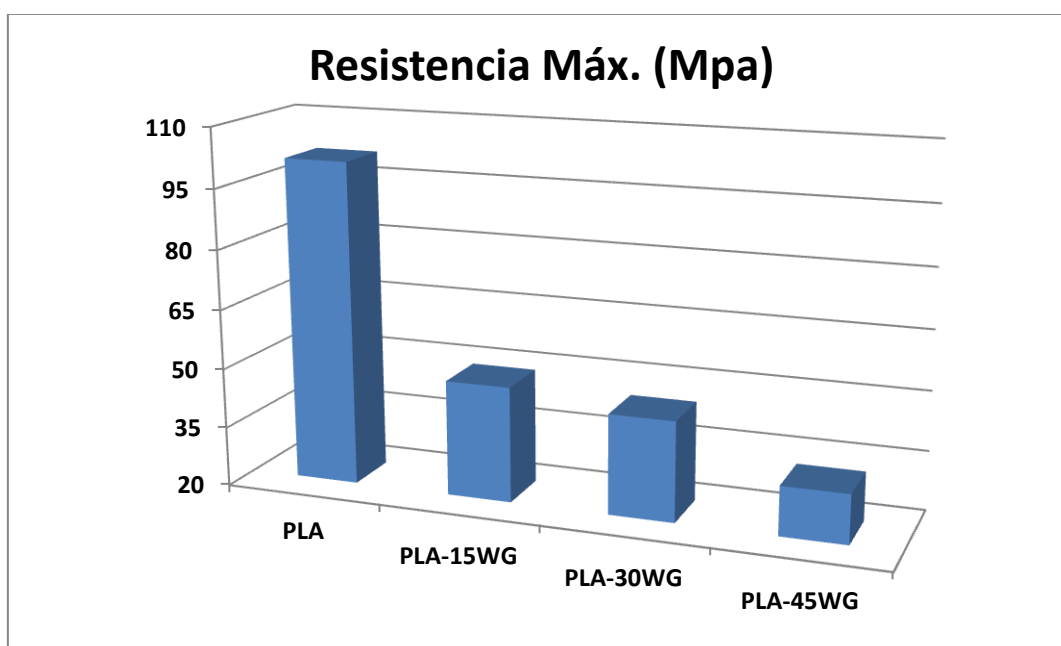


Figura 46. Resistencia Máxima de diferentes Muestras de PLA con gluten.

Por otra parte, si comparamos la resistencia a flexión máxima, vemos que disminuye con el aumento de gluten, en el caso más desfavorable, para una muestra con un 45 phr la resistencia máxima desciende en un 68%. Dicho efecto se debe a que el gluten puede actuar como concentrador de tensiones, existiendo por tanto una pobre interacción entre el gluten y la matriz polimérica de PLA. Dicho efecto se intentará subsanar mediante la adición de ELO como plastificante en la segunda parte del experimental.

10.1.3. Ensayo de tracción.

En la siguiente tabla se resumen los valores obtenidos mediante el ensayo de tracción realizado según la normativa indicada. En la siguiente tabla se muestran los parámetros más representativos del ensayo: Resistencia y % Alargamiento.

Tabla 13. Características mecánicas de diferentes muestras de PLA con gluten.

Referencia	Resistencia Máx. (MPa)	Desv. Estándar	% Alargamiento	Desv. Estándar
PLA	60.6	2.6	7.4	1.7
PLA-15WG	29.6	3.2	3.0	1.5
PLA-30WG	25.4	2.4	2.6	0.9
PLA-45WG	24.2	2.5	2.5	0.5

Respecto a los valores obtenidos mediante tracción, cabe destacar, que al igual que en el ensayo de flexión, las muestras disminuyen sus propiedades mecánicas, tal y como muestra la resistencia máxima. Mientras que un PLA posee una resistencia máxima de 60.6 MPa, una muestra con un 45 phr de Gluten posee un valor un 60% inferior. La evolución de la resistencia máxima se observa en la siguiente figura:

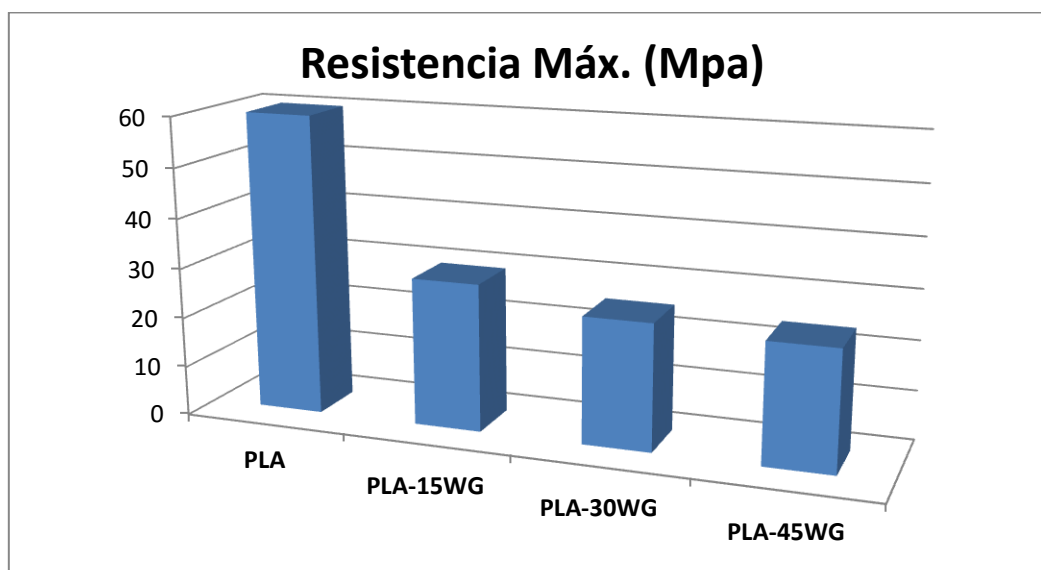


Figura 47. Resistencia Máxima a tracción de diferentes muestras de PLA con gluten.

El efecto rigidizador provocado por la adición de gluten se observa en el % de alargamiento de las muestras, siendo en todas, ligeramente inferior a los valores obtenidos con la muestra de PLA sin aditivar. La reducción de porcentaje de de alargamiento disminuye desde un 7.4% hasta un 2.5% para el compuesto con mayor porcentaje de gluten.

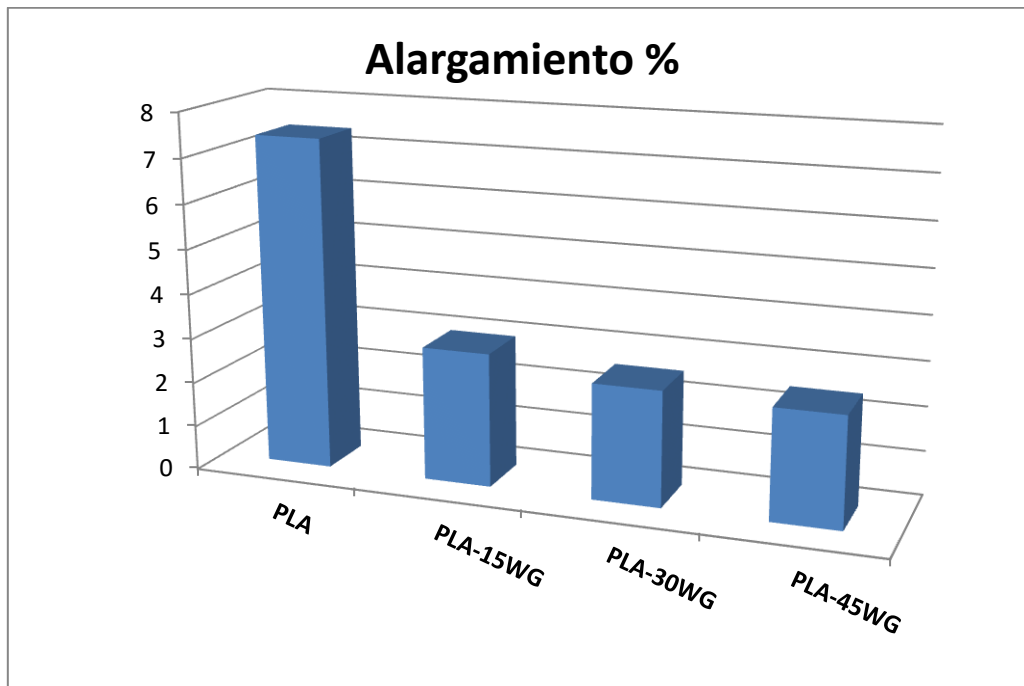


Figura 48. Porcentaje de alargamiento de diferentes muestras de PLA con gluten.

Tal y como se ha comentado en el ensayo de flexión, la baja interacción estimada entre la carga de gluten y la matriz polimérica se intentará mejorar mediante la adición de un plastificante natural como el aceite de linaza epoxidado.

10.1.4. Ensayo de dureza

La dureza es la oposición que presenta un material a ser rayado o penetrado por otro cuerpo sólido. Esta propiedad es una medida de resistencia y deformación, ya que se tiene en cuenta dos fenómenos simultáneamente, la fuerza que se aplica para romperla y el nivel de penetración. Por este motivo, la dureza está muy ligada al módulo de elástico o de flexión del material, de modo que, si aumenta el módulo, aumentará la dureza.

En el caso de los termoplásticos se suele hallar con el ensayo de dureza Shore, en particular empleando la escala D ya que el PLA es un polímero duro. La tabla y representación de los datos obtenidos se adjuntan a continuación.

Tabla 14. Resultados de dureza Shore tipo D de diferentes muestras de PLA con gluten.

DUREZA SHORE TIPO D						Valor Medio	Desv. Estándar
PLA	80	82	80	85	85	82,4	2,5
PLA+10WG	75	80	78	81	84	79,6	3,4
PLA+15WG	85	84	80	85	83	83,4	2,1
PLA+30WG	83	84	85	86	82	84	1,6
PLA+45WG	82	81	81	81	80	81	0,7

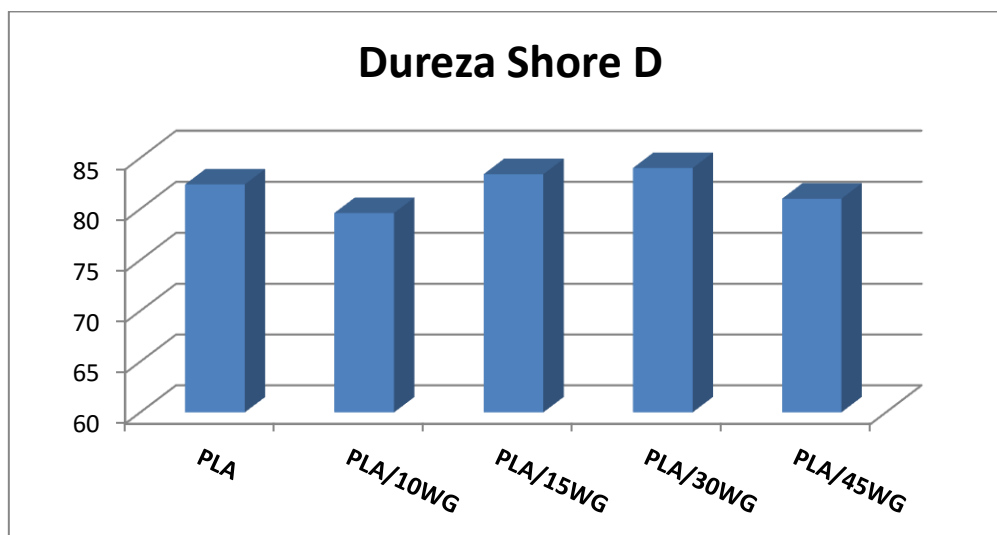


Figura 49. Comparativo de dureza Shore tipo D de diferentes muestras de PLA con gluten.

Mediante la gráfica anterior podemos ver que la dureza ronda los valores de 80, en este caso la adicción de gluten no ha aumentado sus valores. Decir que cuanto mayor es el valor del ensayo mayor será la oposición del material a ser penetrado. La diferencia entre el valor de dureza de un material sin aditivar y la dureza de un material aditivado hasta con un 45 phr de gluten es insignificante. Esto puede ser un aspecto positivo, porque el producto final del material no es necesario que posea una mayor dureza, pero no obstante, si conseguimos reducir significativamente la utilización de una sustancia polimérica como el PLA mediante la adición de un subproducto como el gluten. Por tanto, conseguimos un compuesto biodegradable sin modificar las propiedades mecánicas de dureza del material de partida.

10.1.5. Índice de fluidez

El índice de fluidez, es una medida realizada según la normativa especificada anteriormente. Concretamente nos proporciona el dato de la cantidad de masa de material que ha fluido a través de una boquilla al estar sometido a un peso de 2,16 kg y a una temperatura de 210°C. En total se han realizado tres medidas de cada material y el resultado final surge como promedio de estas tres medidas.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 15. Índice de fluidez de diferentes muestras de PLA con gluten.

IMF (210 °C 2,16Kg)	Prueba 1 (g/10min)	Prueba 2 (g/10min)	Prueba 3 (g/10min)	Valor Medio (g/10min)
PLA	27	25,4	25,8	26,07
PLA + 15WG	23	23,6	23,4	23,33
PLA + 30WG	21,8	22,1	21,9	21,93
PLA + 45WG	18	19,2	19,8	19,00

Con los resultados obtenidos apreciamos que un incremento de gluten hace que el material sea menos fluido debido a las cargas de gluten que impiden en parte el deslizamiento de las moléculas poliméricas a través de la boquilla. Esto implicaría la necesidad de incorporar mayores presiones para el procesado de productos mediante inyección, como es el caso de macetas para jardinería.

Una posible solución para mejorar la compatibilidad entre gluten y matriz y aumentar la fluidez hasta valores similares al del PLA sin aditivar es la adición de aceite de linaza como plastificante. De esta forma se podrá mejorar la fluidez del material a la hora de ser inyectado en un futuro, sin necesidad de modificar equipamiento de procesado.

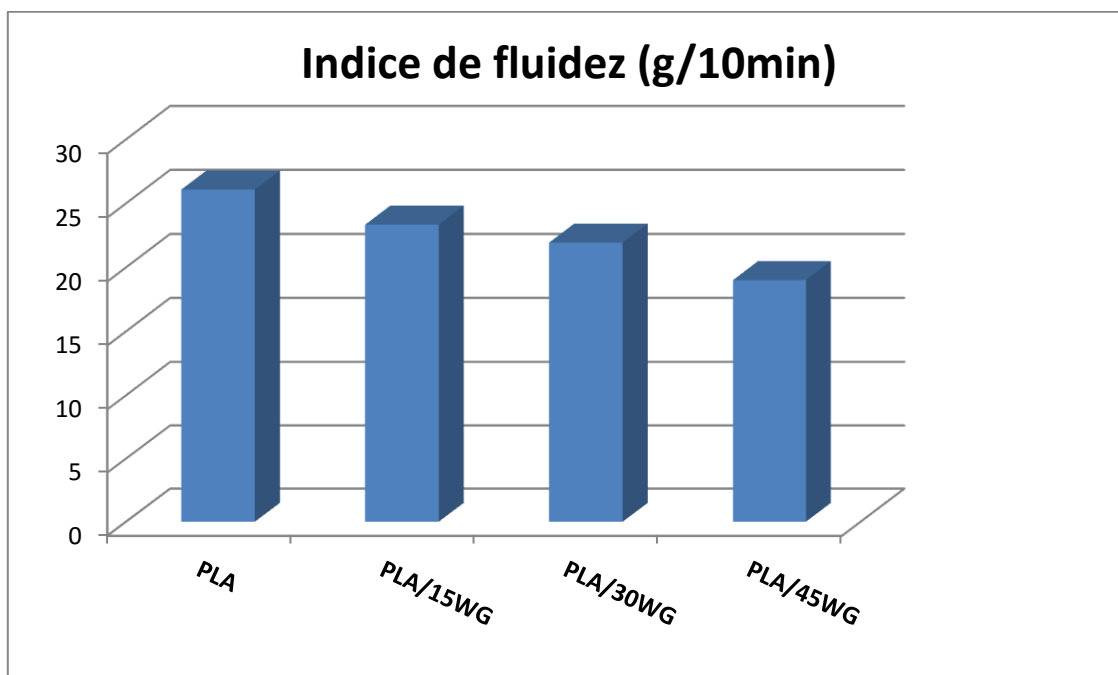


Figura 50. Comparativa de diferentes muestras de PLA con gluten.

Tal y como se ha comprobado, la adición de gluten supone una disminución de las propiedades mecánicas. No obstante, debido a que el desarrollo del material se ha realizado para ser utilizado como posibles macetas para plantas, se trata de una aplicación con bajas sollicitaciones mecánicas. Como consecuencia, la mayor cantidad de gluten garantizará un más rápida biodegradabilidad de recipiente al ser enterrado.

Por esta razón se escoge la muestra con un 45 phr de gluten para la segunda parte del experimental, donde se añadirán diferentes porcentajes de ELO con plastificante.

Por todo lo explicado anteriormente en la batería de ensayos termo-mecánicos, se escoge como material de trabajo el compuesto por un **45 phr de gluten**. Las razones que nos llevan a seleccionar este material es que, desde el punto de vista mecánico, posee unas menores propiedades a tracción y flexión, pero el objetivo final de la adición de un subproducto como el gluten no es el aumento de las propiedades mecánicas, sino la reutilización de un subproductor industrial y el aumento de la biodegradabilidad del polímero mediante la introducción de esta proteína. Además, aspectos importantes como la reducción de la flexibilidad o alargamiento se intentarán mejorar en el siguiente capítulo mediante la adición de un plastificante de aceite de linaza epoxidado. Por otra parte, el material con un 45 phr de gluten no posee un aumento de densidad, lo cual es un aspecto positivo. Su dureza es muy similar a la del material de partida y su fluidez es ligeramente inferior, pero al igual que con las pruebas mecánicas, dicho factor se intentará mejorar mediante la adición del plastificante, con lo cual no será necesario disponer de máquinas de inyección más potentes que las utilizadas con PLA sin aditivar.

10.2. Evaluación de la influencia del contenido en gluten y aceite de linaza.

Para la segunda parte del experimental se ha escogido una muestra con 45 phr de gluten, y se le han añadido diferentes porcentajes de aceite de linaza epoxidado (ELO) como plastificante. Dicho proceso se realiza para intentar mejorar la compatibilidad del gluten con la matriz polimérica e intentar disminuir la rigidez del material.

10.2.1. Calculo de la Densidad con Gluten y ELO.

La incorporación de ELO a las muestras en diferentes phr tampoco influye en la densidad de este respecto con el PLA inicial. Por lo tanto la adición de un plastificante natural no repercute en mayores densidades de un posible producto final. Por tanto, ante el mismo volumen de maceta, el peso final sería muy similar al obtenido con un material sin aditivar pero con la ventaja de tener un 45 phr de gluten y plastificantes naturales.

Tabla 16. Gráfico de la densidad con Gluten y ELO.

Material	Referencia	volumen (cm ³)	masa (mg)	Densidad (g/cm ³)
PLA 100% + 1% TiO2	PLA	3,2	3979,8	1,238
PLA + 45 phr gluten + 5 phr ELO + 1% TiO2	PLA-45WG+5ELO	3,2	3966,8	1,234
PLA + 45 phr gluten + 10 phr ELO + 1% TiO2	PLA-45WG+10ELO	3,2	3967,5	1,234
PLA + 45 phr gluten + 15 phr ELO + 1% TiO2	PLA-45WG+15ELO	3,2	3970,2	1,235
PLA + 45 phr gluten + 20 phr ELO + 1% TiO2	PLA-45WG+20ELO	3,2	3971,2	1,235

Los resultados son comparables en la siguiente figura.

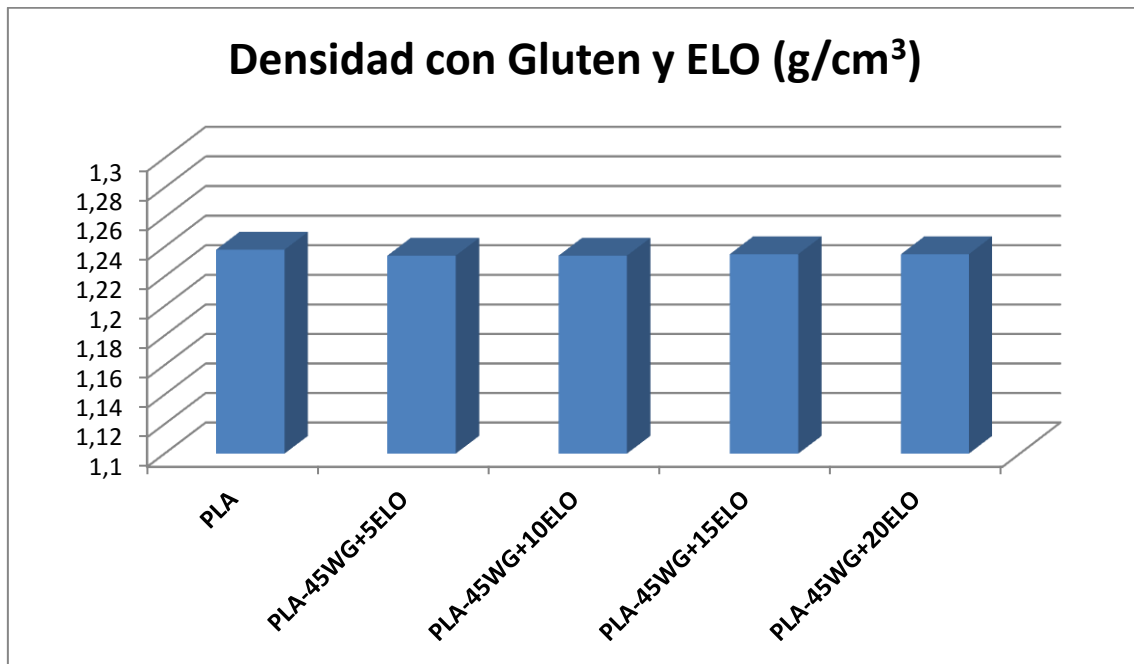


Figura 51. Gráfica de densidad con Gluten y ELO.

10.2.2. Ensayo de flexión

Seguidamente podemos observar las características mecánicas a flexión de las diferentes muestras de PLA cargadas con un 45 phr de gluten y diferentes porcentajes de ELO.

Tabla 17. Características mecánicas a flexión de las diferentes muestras de PLA con 45 phr de gluten y ELO.

Referencia	Modulo Flexión (MPa)	Desv. Estándar	Resistencia Máx. (MPa)	Desv. Estándar
PLA	3311.4	129.1	101.3	1.3
PLA-45WG+5ELO	3182.9	78.6	33.2	2.7
PLA-45WG+10ELO	3174.9	135.0	33.5	5.6
PLA-45WG+15ELO	2716.6	45.6	35.2	1.5
PLA-45WG+20ELO	2807.6	44.6	36.2	1.8

Para estudiar con mayor detalle si el ELO ha actuado correctamente como plastificante se analizarán los resultados del ensayo de tracción, haciendo hincapié en el % de alargamiento de las muestras. Los resultados mostrados en la Tabla 17 muestran como, efectivamente, la adición de ELO como plastificante natural, repercute en un incremento del % de alargamiento.

Tal y como era de esperar, la adición de un plastificante natural como el ELO no repercute en un incremento de las propiedades mecánicas. Al contrario, se observa una disminución de los valores de módulo de flexión y resistencia máxima.

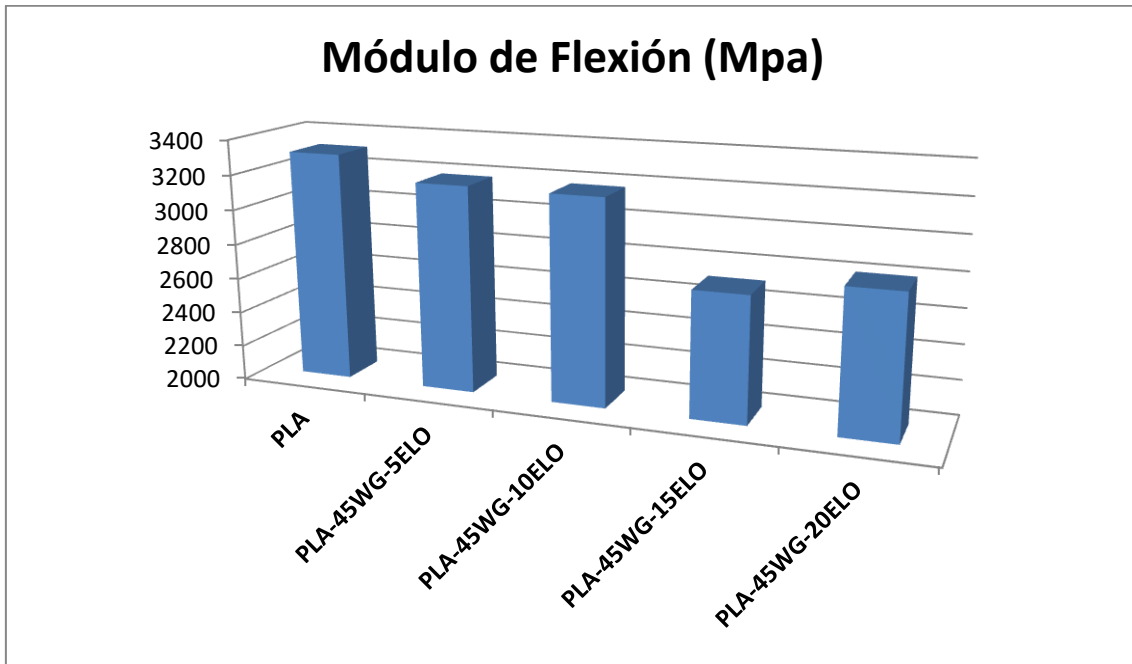


Figura 52. Módulo de flexión de las diferentes muestras de PLA con 45 phr de gluten y ELO.

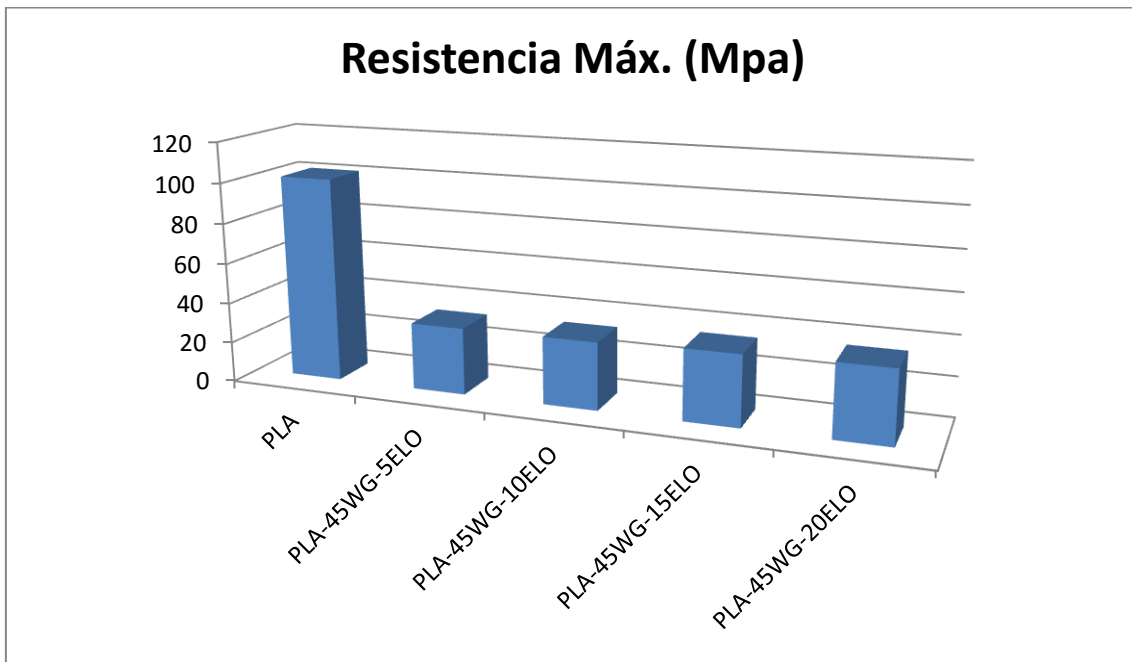


Figura 53. Resistencia Máxima de diferentes muestras de PLA con 45 phr de gluten y ELO.

Por tanto, el ELO actúa aumentando la plasticidad de las muestras, reduciendo su fragilidad de posibles usos como macetas y jardineras. El porcentaje de alargamiento aumenta desde un 2.5% para un PLA con un 45 phr de gluten a más de un 5.3% para la muestra con un 20 phr de ELO.

10.2.3. Ensayo de tracción

En la gráfica siguiente quedan detalladas las características mecánicas a tracción de las diferentes muestras de PLA cargadas con un 45 phr de gluten y diferentes porcentajes de ELO.

Tabla 18. Características mecánicas a tracción de diferentes muestras de PLA con 45 phr de gluten y ELO.

Referencia	Resistencia Máx. (MPa)	Desv. Estándar	% alargamiento	Desv. Estándar
PLA	60.6	2.6	7.4	1.7
PLA-45WG+5ELO	19.3	2.5	2.6	1.1
PLA-45WG+10ELO	17.6	4.2	2.7	1.2
PLA-45WG+15ELO	19.8	1.2	4.2	0.9
PLA-45WG+20ELO	19.1	0.9	5.3	0.6

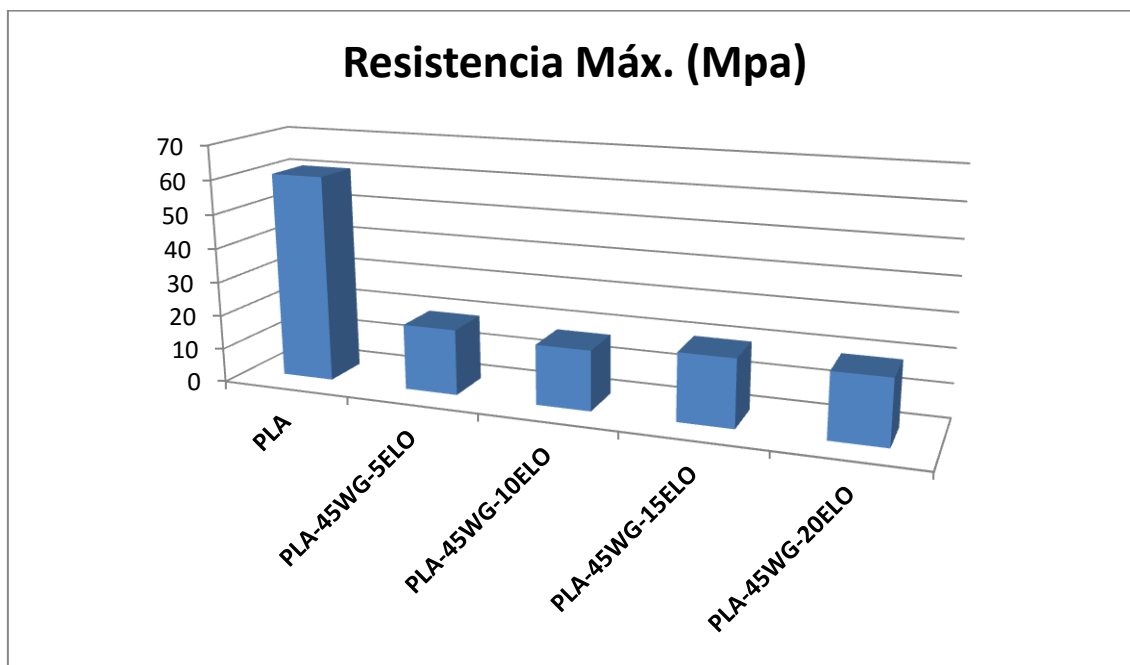
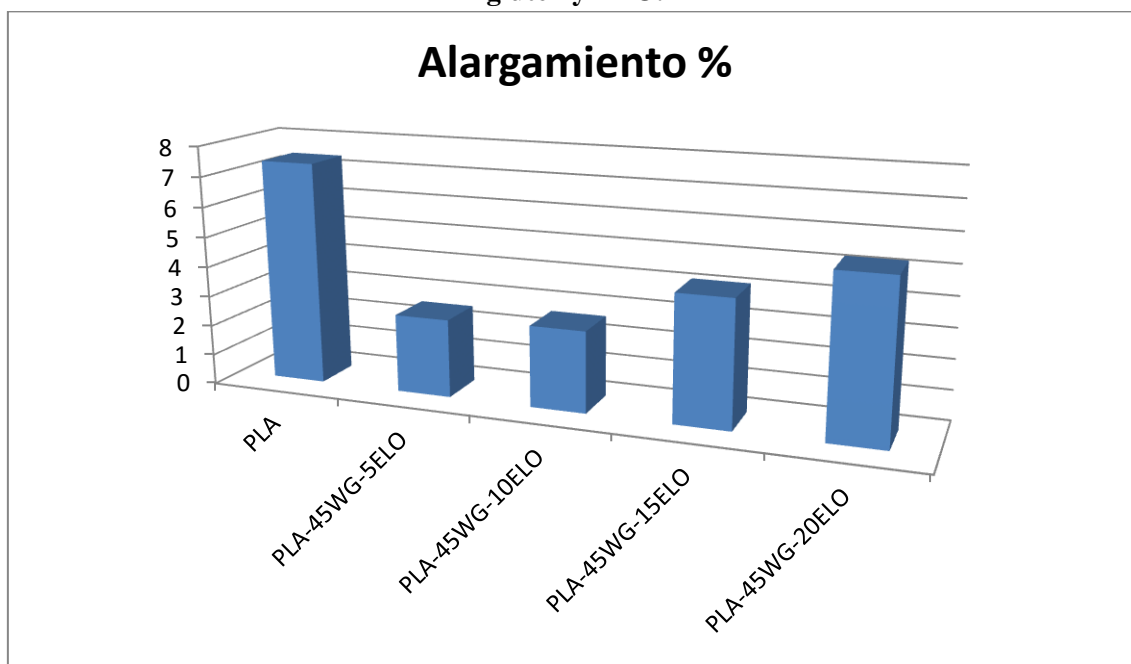


Figura 54. Resistencia Máxima de diferentes muestras de PLA con 45 phr de gluten y ELO.

Figura 55. Porcentaje de alargamiento de diferentes muestras de PLA con 45 phr de gluten y ELO.



Además de haber conseguido un aumento de la plasticidad, la adición de ELO repercute en una mejora de las propiedades estéticas. Ello es debido a que el ELO como plastificante actúa aumentando la difusión de las partículas de gluten. Como consecuencia existe una menor acumulación de aglomerados de gluten en las muestras obteniendo un material con mejores acabados estéticos y más homogéneo.



Figura 56. Aspecto de muestras de PLA (superior), PLA-45WG (central) y PLA-45WG-20ELO (inferior)

10.2.4. Ensayo de dureza

A continuación se muestran los resultados obtenidos

Tabla 19. Resultados de Dureza Shore tipo D de PLA+45phr gluten + ELO.

DUREZA SHORE TIPO D						Valor Medio	Desv. Estándar
PLA+45WG+5ELO	84	85	83	85	83	84	1,0
PLA+45WG+10ELO	80	83	83	79	83	81,6	1,9
PLA+45WG+15ELO	78	82	82	82	82	81,2	1,8
PLA+45WG+20ELO	80	82	82	82	79	81	1,4

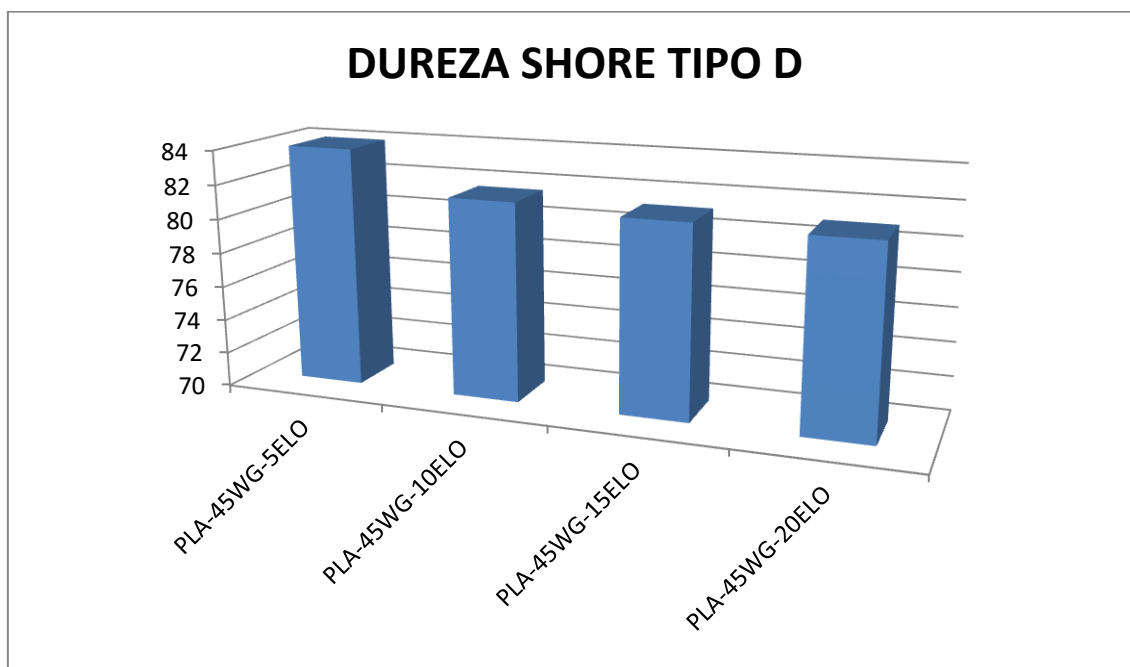


Figura 57. Gráfico de diferente muestras de PLA con 45 phr de gluten y diferentes % ELO.

Se observa que a medida que se incrementa el phr de ELO en las muestras, la dureza Shore D disminuye, pero de forma prácticamente insignificante pudiendo considerar que apenas afecta sobre esta propiedad.

10.2.5. Índice de fluidez

Con los mismos valores en la máquina de fluidez que hemos utilizado en la primera parte del experimental vamos a proceder en esta segunda parte. En la siguiente grafica observamos los valores obtenidos:

Tabla 20. Índice de fluidez de diferentes muestras de PLA + 45 phr gluten + ELO.

IMF 210 °C 2,16Kg	Prueba 1 (g/10min)	Prueba 2 (g/10min)	Prueba 3 (g/10min)	Valor Medio (g/10min)
PLA+45WG+5ELO	19,1	19,5	19,9	19,50
PLA+45WG+15ELO	21,0	21,1	19,9	20,67
PLA+45WG+20ELO	21,7	22,0	24	22,57

Ahora con la incorporación del ELO, observamos una mayor fluidez respecto al material sin aceite de linaza. A medida que se incrementa el phr de ELO el valor es mayor, estando ya en un valor óptimo para la inyección del nuevo material.

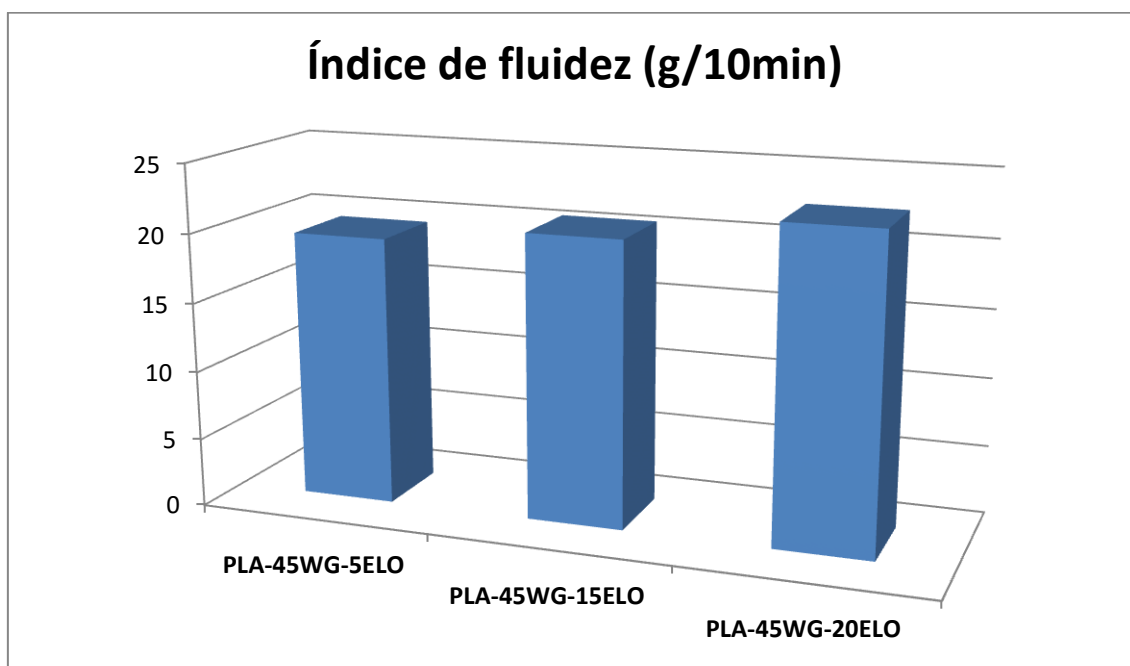


Figura 58. Gráfico del índice de fluidez de las muestras.

11. SIMULACIÓN DE INYECCIÓN (MODFLOW)

El programa de Moldflow es un programa computacional de simulación propiedad de Autodesk Inc. con el cual podemos simular el flujo de un polímero en un molde por medio de la técnica de moldeo por inyección principalmente. Pertenece al tipo de programas de cálculo de elementos finitos

Este programa ayuda a determinar cuál es la mejor distribución de los canales y el balance correcto, esto es un paso determinante en el diseño de un molde de buena calidad, los canales con buen balance no suelen ser los que la lógica dictaría a primera vista. Moldflow fue fundada en Melbourne, Australia como Moldflow Pty. Ltd en 1978 por Colin Austin.

En este apartado explicamos cómo hemos preparado el programa Moldflow para el análisis, en concreto los datos de la maceta a estudiar. El primer paso es dibujar mediante Solidworks la pieza para posteriormente importarla al Moldflow.

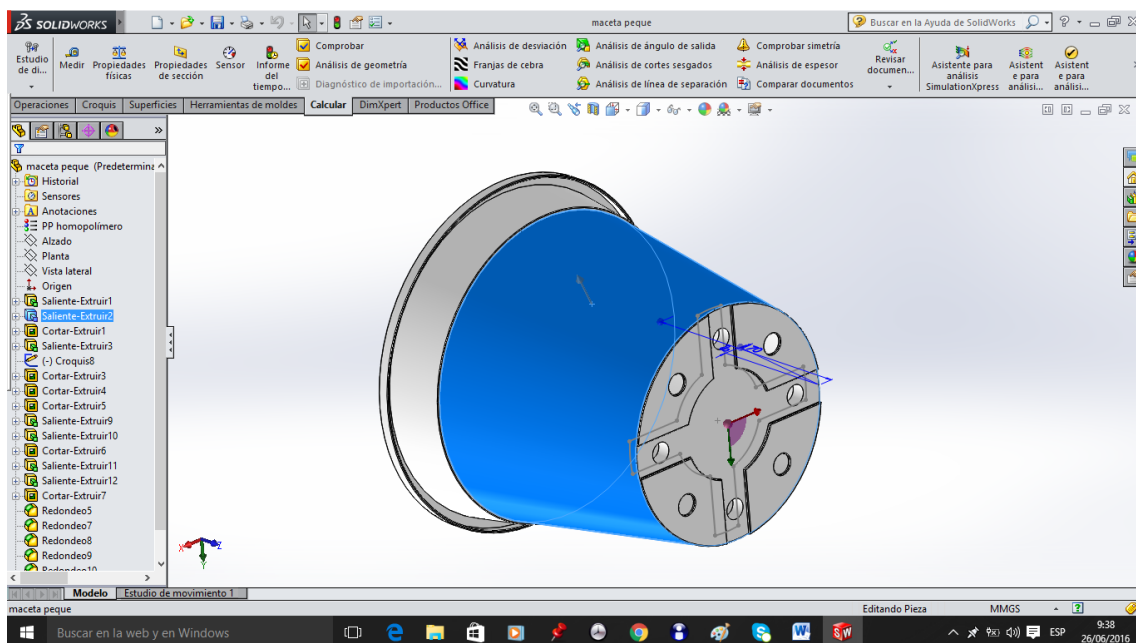


Figura 59. Imagen de la representación del Solidworks.

Es importante remarcar que la pieza en formato STL no es un sólido, sino una serie de superficies triangulares continuas “cosidas” entre sí, MPA se basa en la geometría y en la distancia entre superficies (para el grosor de pieza) su análisis. Una vez preparada la pieza en formato STL, procederemos a cargarla en el programa.

Lo primero que debemos hacer es introducir el material con el que vamos a inyectar la pieza con el comando molding parameters. MPA dispone de una base de materiales muy extensa desde donde podemos escoger prácticamente cualquier material, existen

diferentes criterios de búsqueda, por fabricante, por familia de materiales, etc. Además, podemos saber las principales características del material seleccionado en el apartado details...

En nuestro caso, hemos seleccionado el PLA.

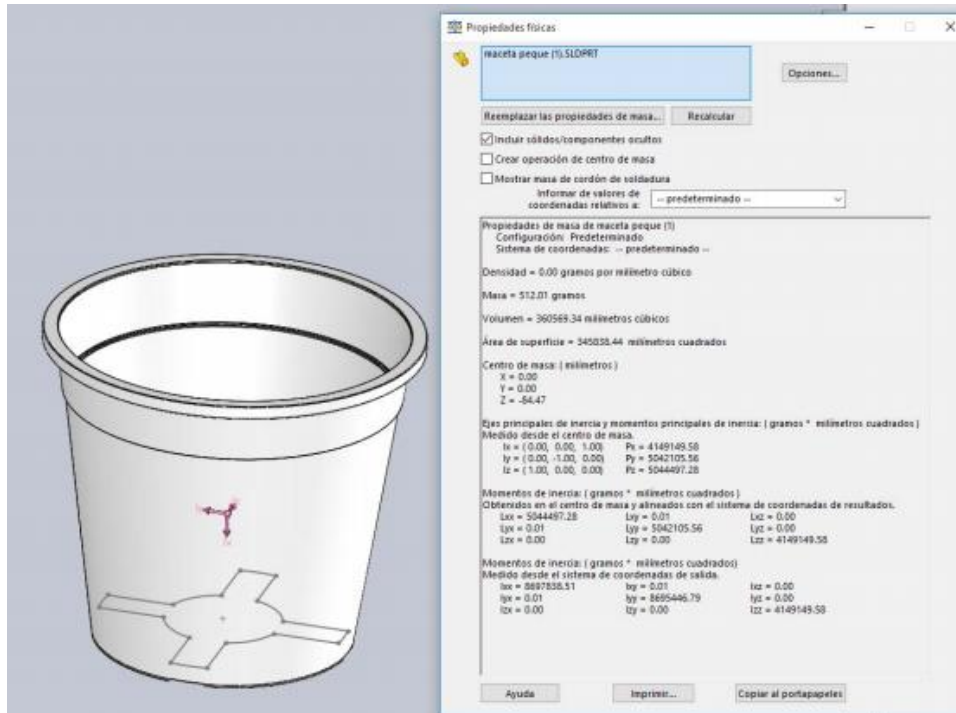


Figura 60. Parámetros del moldeado.

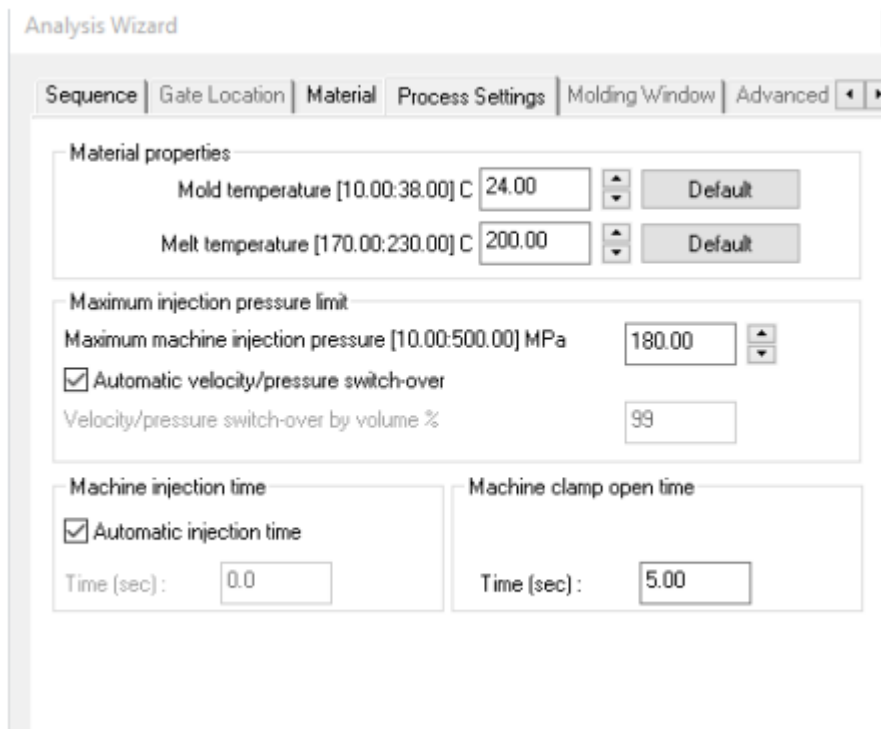
Shrinkage Properties		Filler Properties		Environmental Impact		Quality Indicators	
Description	Recommended Processing	Rheological Properties		Thermal Properties	pvT Properties	Mechanical Properties	
Mold surface temperature	24		C				
Melt temperature	200		C				
Mold temperature range (recommended)							
Minimum	10		C				
Maximum	38		C				
Melt temperature range (recommended)							
Minimum	170		C				
Maximum	230		C				
Absolute maximum melt temperature	270		C				
Ejection temperature	52		C				
		View test information for ejection temperature...					
Maximum shear stress	0.5		MPa				
Maximum shear rate	100000		1/s				

Figura 61. Parámetros del material.

Después, seleccionaremos en la pestaña Processing conditions, los principales parámetros de inyección, como son la temperatura del molde, la de la masa, el límite de presión y el tiempo de inyección. Por defecto, vienen marcados los valores recomendados por el fabricante y que podemos comprobar en las propiedades del material, pero hay que tener en cuenta dos cosas importantes:

- La presión está medida en megapascales (Mpa) y es la existente en el interior del molde, no la que nosotros debemos introducir en los parámetros de la máquina de inyección. Para ello, deberemos efectuar la conversión que nos indique el fabricante de la máquina de inyección con el husillo instalado en la misma.
- En la casilla del tiempo de inyección, deberemos dejarla en auto injection time de momento para que sea el programa quien nos de el tiempo óptimo de llenado, si vemos que los resultados no son satisfactorios, podremos modificarla manualmente.

Así pues, nuestras condiciones de proceso quedarían de la siguiente manera.



The image shows a screenshot of the 'Analysis Wizard' software interface. The window has a title bar 'Analysis Wizard' and a menu bar with tabs: 'Sequence', 'Gate Location', 'Material', 'Process Settings', 'Molding Window', and 'Advanced'. The 'Process Settings' tab is active. The interface is divided into several sections:

- Material properties:** Contains two rows. The first row is 'Mold temperature [10.00:38.00] C' with a value of '24.00' and a 'Default' button. The second row is 'Melt temperature [170.00:230.00] C' with a value of '200.00' and a 'Default' button.
- Maximum injection pressure limit:** Contains 'Maximum machine injection pressure [10.00:500.00] MPa' with a value of '180.00'. Below it is a checked checkbox for 'Automatic velocity/pressure switch-over' and a text input field for 'Velocity/pressure switch-over by volume %' with the value '99'.
- Machine injection time:** Contains a checked checkbox for 'Automatic injection time' and a text input field for 'Time (sec):' with the value '0.0'.
- Machine clamp open time:** Contains a text input field for 'Time (sec):' with the value '5.00'.

Figura 62. Propiedades del material.

Es ahora el momento de optimizar nuestras condiciones de inyección. Para determinar las zonas de la pieza donde el punto de inyección es más favorable, deberemos seleccionar en el icono analysis selection y marcar el botón gate location analysis que, como podéis comprobar, es el único que nos deja seleccionar.

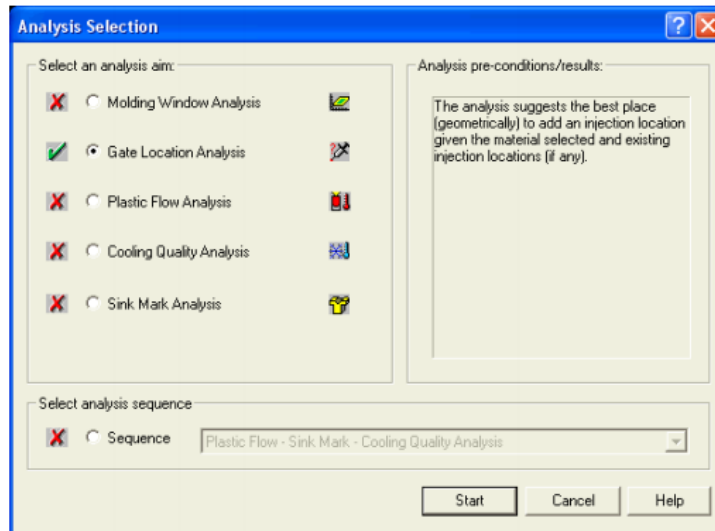


Figura 63. Análisis de selección.

Al pulsar start, el programa identificará las zonas donde el punto de inyección es más favorable de localizar, a partir de aquí, deberemos ser nosotros los que, en función de los requerimientos de la pieza y de nuestros conocimientos de moldes, debamos ubicar el/los puntos de inyección.

Una vez concluido el análisis, nos aparecerá un pequeño resumen de la operación realizada. En el resultado de este primer análisis para buscar las zonas ideales de localización del punto de inyección en nuestra pieza podremos observar unas zonas en azul más oscuro, que nos indican las mejores ubicaciones para nuestros puntos de inyección. De esta forma colocaremos nuestro punto de inyección en una de las zonas escogidas, para ello, pulsaremos en el icono pick injection locations y pincharemos la zona de la pieza donde nos interese, nos aparecerá un cono de color rojo.

En nuestra pieza, seleccionaremos un solo punto de inyección en una zona en la que, previsiblemente, hemos decidido ser la óptima.

Podemos ahora proceder con el análisis reológico de los parámetros que afectan a la fase de llenado de la pieza.

Para ello volveremos a seleccionar el icono analysis selection y marcaremos la opción plastic flow analysis. Podemos observar en la parte derecha de este cuadro que se nos da una pequeña orientación de lo que hace cada selección.

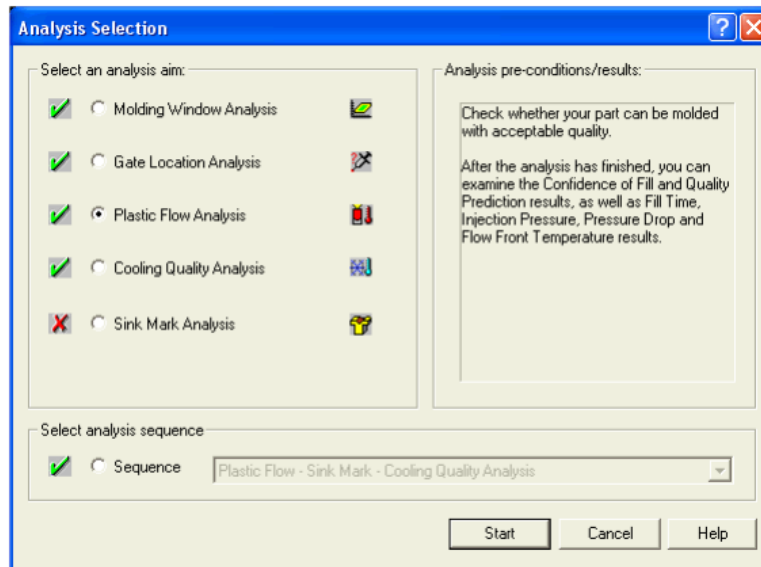


Figura 64. Análisis de selección.

Una vez concluido el proceso, nos aparecerá una ventana con el resumen del mismo.

Los resultados que obtendremos a partir de aquí son los siguientes:

- **Fill time:** nos muestra el tiempo de llenado de la pieza con los parámetros previamente seleccionados. Nos muestra cuanto tiempo tarda la pieza en llenarse y la posición del frente de flujo del material en cada momento. La cifra que se sitúa en la parte inferior de la escala de la derecha nos indica el tiempo de llenado de la pieza. En nuestro caso, la pieza tardará **1,937 segundos** en llenarse y, como se puede apreciar, las zonas rojas más oscuras que coinciden con las últimas zonas en llenarse. Esto nos indica un llenado bastante equilibrado, por lo que podríamos considerar nuestro punto de inyección como bueno, al menos en lo que a llenado se refiere

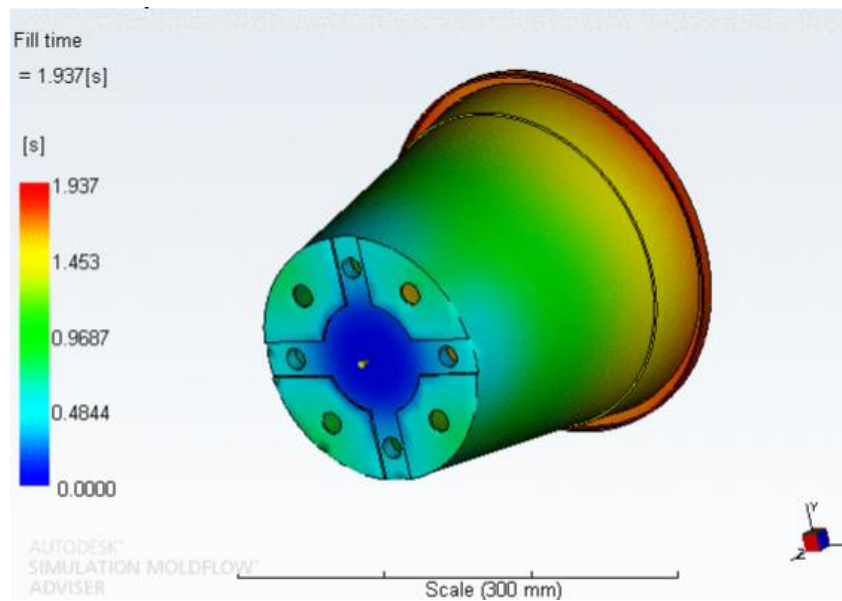


Figura 65. Tiempo de llenado.

- **Plastic flow:** es donde podemos ver como se llena la pieza, es lo que veríamos en un proceso de llenado de molde real si éste fuera transparente.

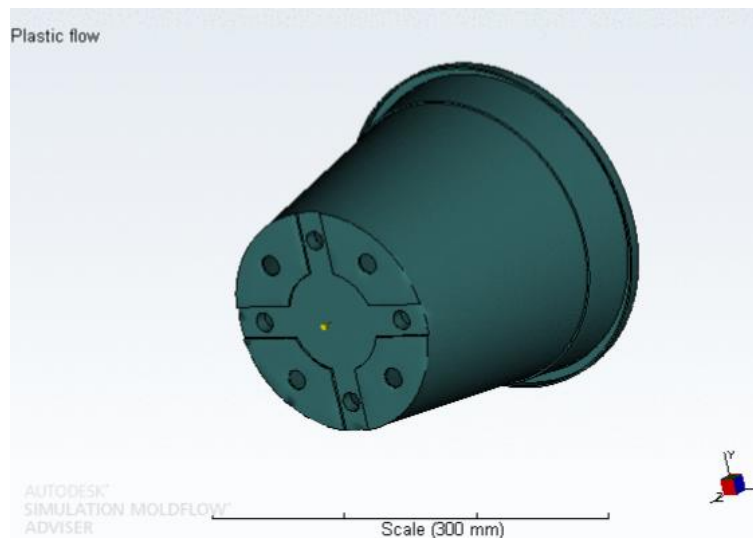


Figura 66. Flujo de plástico.

- **Confidence of fill:** nos indica si la pieza se llenará completamente o no en el proceso de inyección. Las zonas verdes se llenarán seguro, las amarillas con dificultad y las rojas no llenarán la pieza, en nuestra pieza, todo es de color verde, por lo que no debemos preocuparnos más del llenado de la pieza.

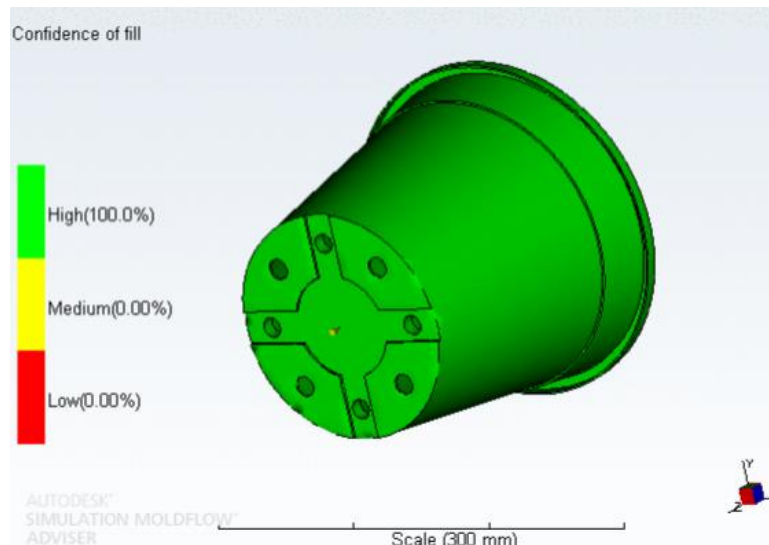


Figura 67. Confianza de llenado.

- **Quality prediction**, nos indica la mayor o menor calidad superficial de la pieza con los parámetros seleccionados. Sólo nos da tres niveles de calidad: alto, medio y bajo. Para nuestra pieza, todo está en color verde a excepción de una pequeña zona en rojo en el punto de inyección y una zona amarilla despreciable ya que viene influenciada por la zona roja. Este efecto es lógico pues es el momento en que se produce el choque del material con el molde al entrar este a gran velocidad y presión.

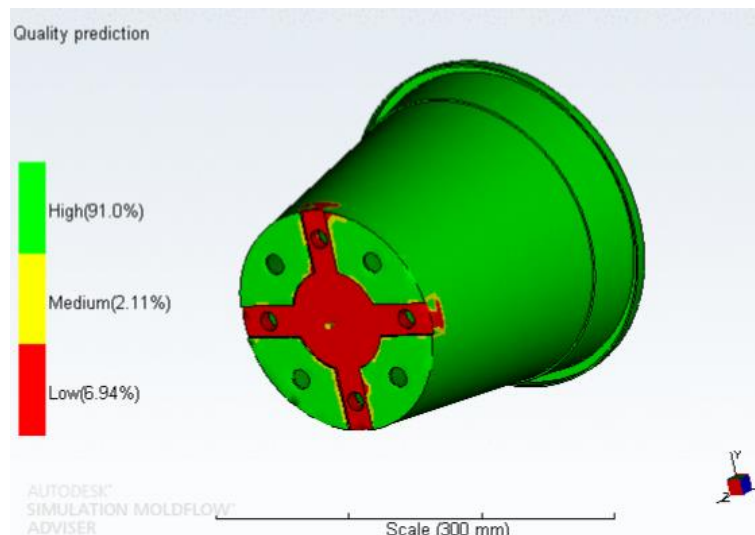


Figura 68. Predicción de calidad.

- **Injection pressure**: analiza la presión de inyección desde los puntos de entrada del material hasta el último punto de llenado (presión 0). Nos está señalando el salto de presión que hay desde el punto de inyección hasta la última zona de llenado de la pieza. En este apartado debemos observar, sobre

todo, que la presión máxima no sea igual o esté muy cerca del límite de presión máxima de inyección que hemos marcado en los parámetros de inyección al inicio del estudio. La presión está medida en megapascuales (Mpa) y es la existente en el interior del molde, esta empieza con una presión en la parte inicial del punto de inyección de **107,6 MPa** y va disminuyendo a través del molde hasta 0 MPa donde se observa en la siguiente figura por medio de la escala de colores.

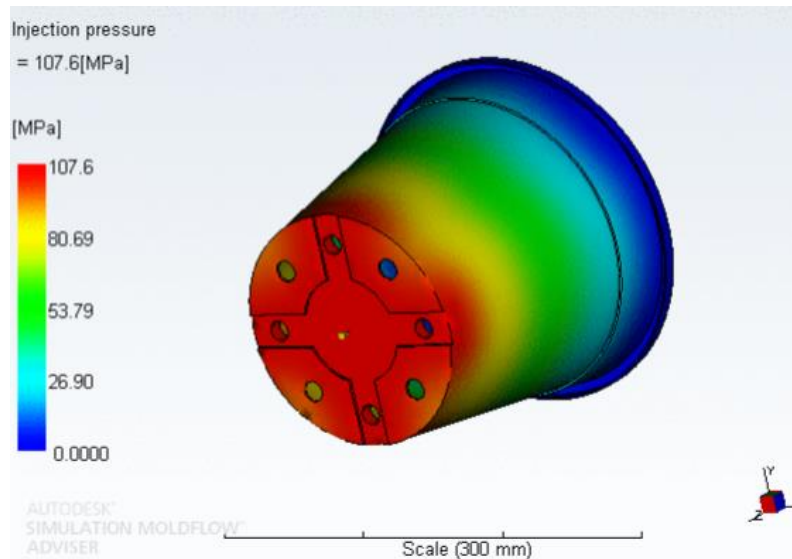


Figura 69. Presión de inyección.

- **Pressure Drop:** es lo mismo que el punto anterior pero al revés, nos da la pérdida de presión durante el proceso de inyección. Es interesante para poder evaluar si sobrepasamos el módulo de cizalladura del material durante este proceso. La escala de colores es prácticamente igual a la de presión de inyección.

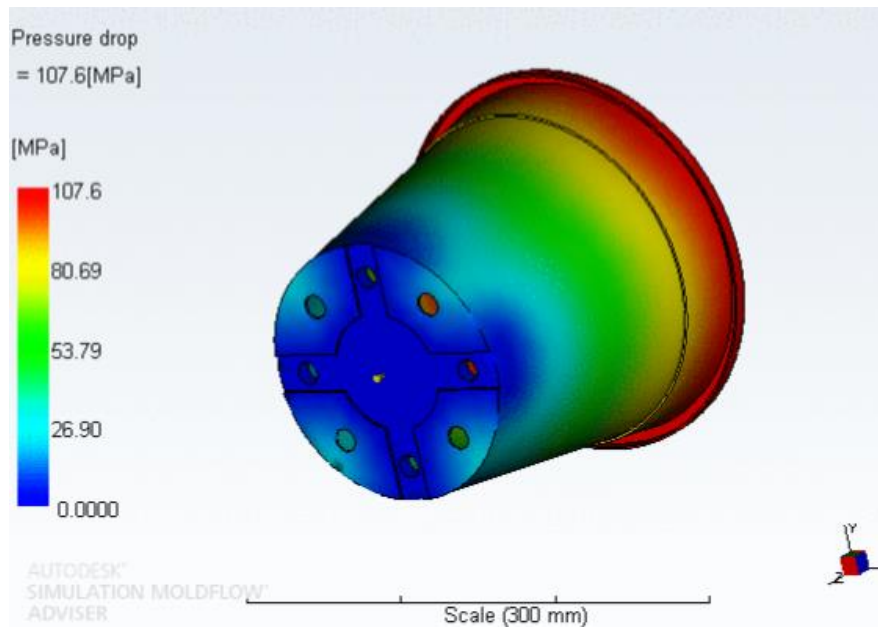


Figura 70. Caída de presión.

- **Temperature at flow front:**, analiza la reducción de temperatura del frente de flujo del material a lo largo del llenado de la pieza. Es útil a la hora de analizar la importancia de las líneas de unión y la refrigeración del molde.

Aquí podemos observar la temperatura que posee el frente del flujo de material conforme va llenando la pieza, como es sabido, el material se va enfriando conforme va deslizándose por el molde, es importante evaluar el gradiente de temperatura entre la entrada de material (temperatura máxima) y la zona más fría, pues a partir de ahí podremos evaluar cambios sustanciales en la viscosidad del material y en qué zonas de la pieza se producen. También es importante saber en qué zonas se enfriará el material más rápidamente que el resto.

Una observación interesante en nuestra pieza, es que la temperatura del frente de material se incrementa en la última zona de llenado con respecto al resto de la parte inferior. La temperatura mínima del frente de flujo es de **199,5°C**.

Para saber si esta temperatura puede degradar un compuesto realizado mediante PLA y Gluten se ha llevado a cabo una calorimetría diferencial de barrido (DSC). El termograma del DSC nos aporta la información de que la temperatura de degradación es de 278°C y la de fusión de 160°C estando dentro del rango de temperatura, con lo cual, estaríamos en todo momento dentro de este rango donde el material no se degradará, de ello podemos deducir que las fusiones entre los frentes de material serán satisfactorias en toda la pieza.

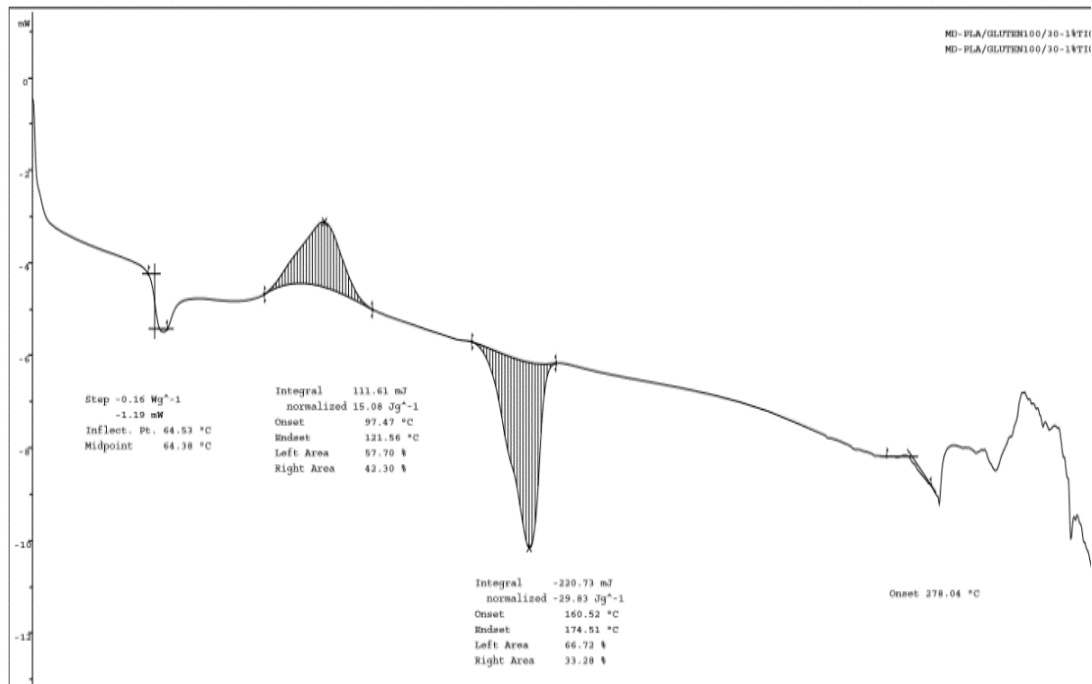


Figura 71. DSC del PLA-45WG-20ELO.

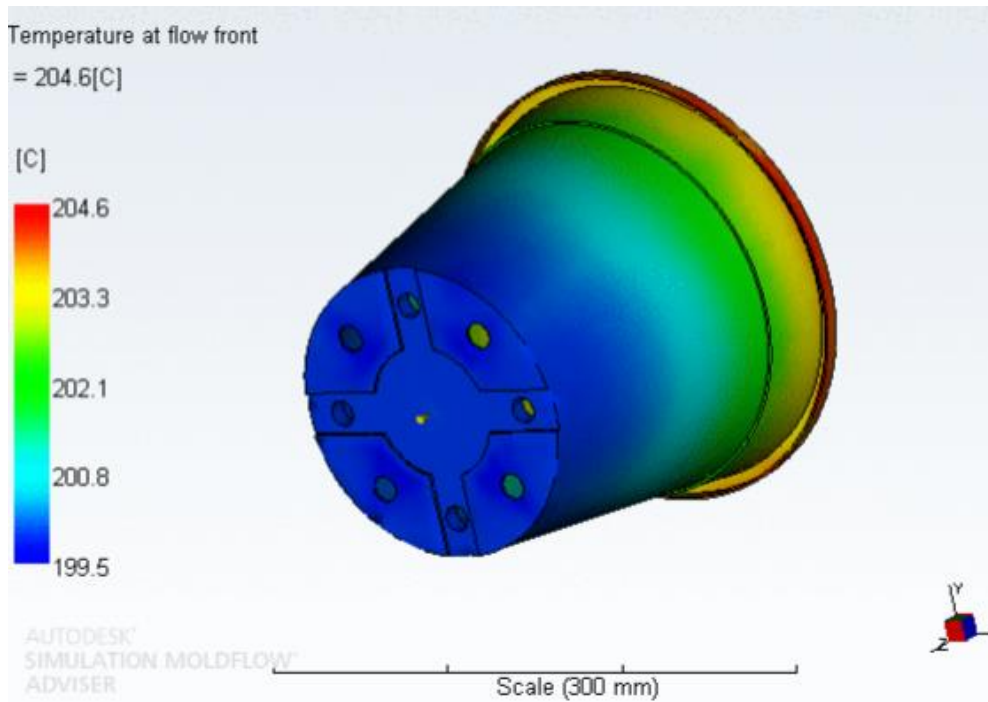


Figura 72. Temperatura en el frente de flujo.

- **Orientation at skin:** en esta simulación podemos apreciar como quedarían distribuidas las cargas de gluten a lo largo de toda la pieza, quedando una distribución uniforme de estas.

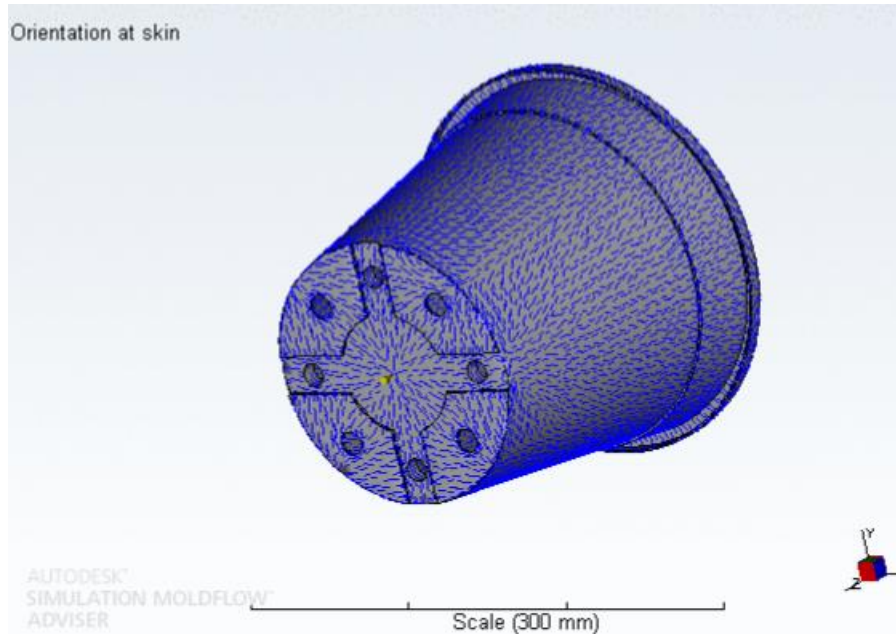


Figura 73. Orientación de las cargas.

- **Average temperatura:** indica la temperatura media de cada punto de la pieza, esto nos da una idea de las temperaturas que va a tener el molde.

Obviamente las mayores temperaturas se concentran en el punto de inyección de la pieza llegando a alcanzar **211,1°C**. Las menores temperaturas se concentran alrededor de los agujeros, que es donde mejor refrigeración tiene la pieza.

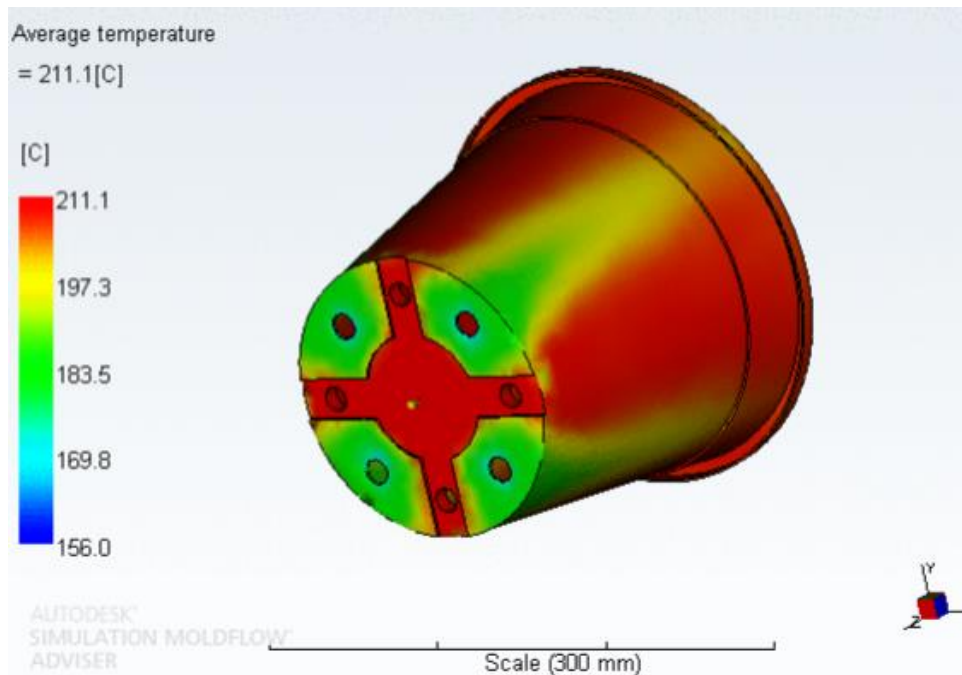


Figura 74. Temperatura media.

- **Air traps:** señala con unas marcas de color rosa los puntos de la pieza donde se quedarán gases atrapados. Es un punto que debe analizarse concienzudamente pues no todas las localizaciones de estos atrapes se manifiestan realmente en la pieza, pero en los que veamos lógicos sí que es muy conveniente practicar salida de gases en el molde desde el principio. Los resultados de este análisis no son tan evidentes como en el caso de las líneas de unión.

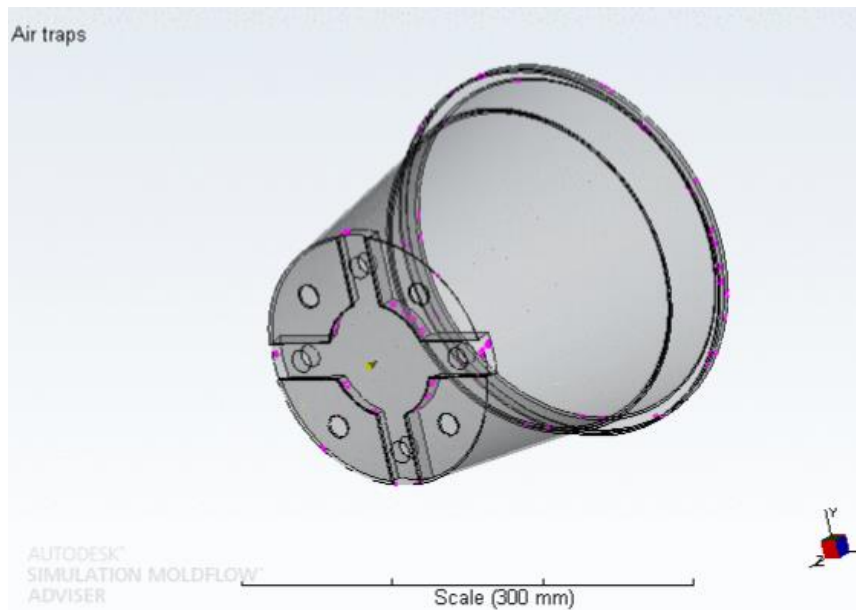


Figura 75. Trampas de aire.

- **Weld lines**: señala con unas líneas rojas las posibles líneas de unión que nos aparecerán en la pieza. Al igual que en el apartado anterior, debe analizarse con detalle, evaluar y ponderar el resultado y actuar en consecuencia. En cualquiera de las pantallas del análisis, podemos presionar el icono weld line locations para descubrir donde se producirán líneas de unión. En nuestra pieza, se presentan en zonas de clara evidencia como son donde el frente de flujo se cierra tras rodear los diferentes agujeros.

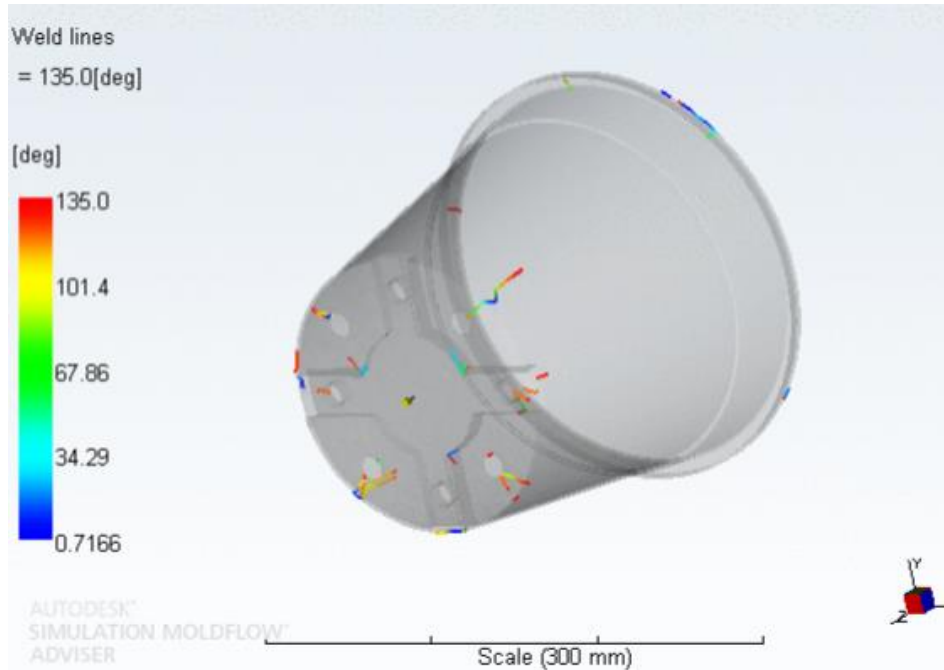


Figura 76. Líneas de soldadura.

- **Sink marks estimate**: analiza las zonas de la pieza donde pueden producirse rechupes. Al no tener en cuenta en el análisis la segunda presión, sólo podemos saber dónde podrían aparecer pero no es seguro que puedan eliminarse en el proceso de compactación del material. Es muy útil en la fase de diseño de la pieza.

Nos aparece la pieza en color azul con alguna pequeña zona donde previsiblemente aparecerán rechupes en la pieza. La escala está en milímetros, siendo el azul más oscuro rechupes con una profundidad de 0 mm, y el rojo más intenso la profundidad máxima de los rechupes encontrados. El aspecto de la pieza es muy importante y los rechupes pueden ser el principal problema de la pieza. Es importante conocer el acabado final de nuestra pieza para poder evaluar la importancia de dichos rechupes, así, en una pieza que vaya a ser cromada, rechupes de más de 0.005 mm se pueden llegar a notar, para una pintada, a partir de 0.01 y en una texturizada, podrían llegar a pasarse rechupes de 0.1mm en función del grado de texturizado. En nuestro

caso la finalidad no lo requiere, ya que va a quedar enterrada bajo suelo para su descomposición.

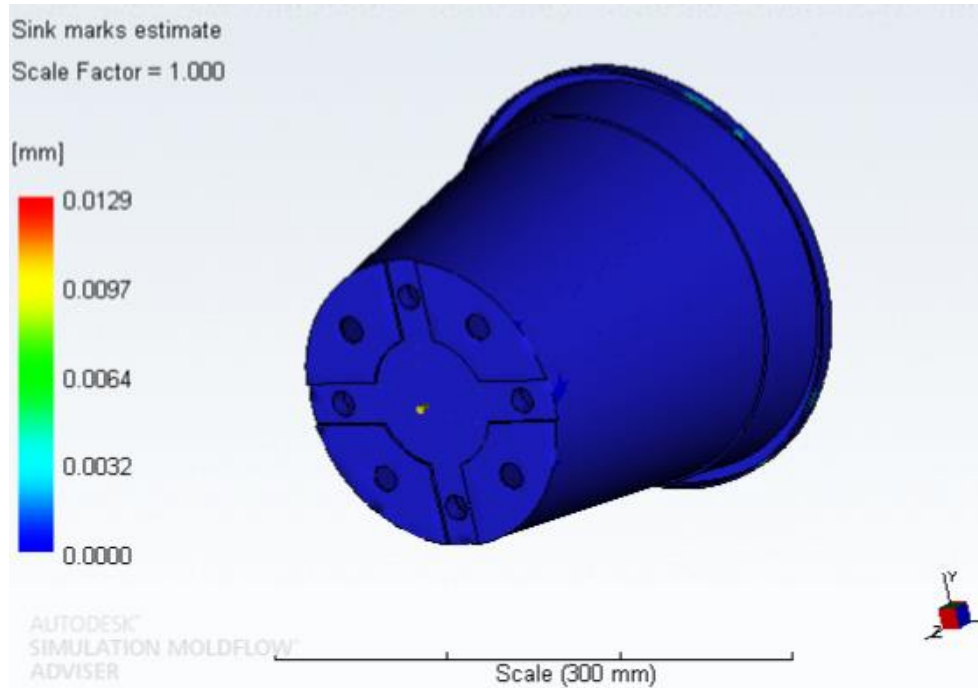


Figura 77. Estimación de rechupes.

- **Sink marks shared:** nos muestra la pieza como un sólido con el aspecto aproximado que tendrá ésta con los rechupes, no es un apartado muy interesante, ya que el renderizado que hace de la misma es bastante impreciso y lo que muestra no es lo más parecido a los rechupes reales que todos conocemos.

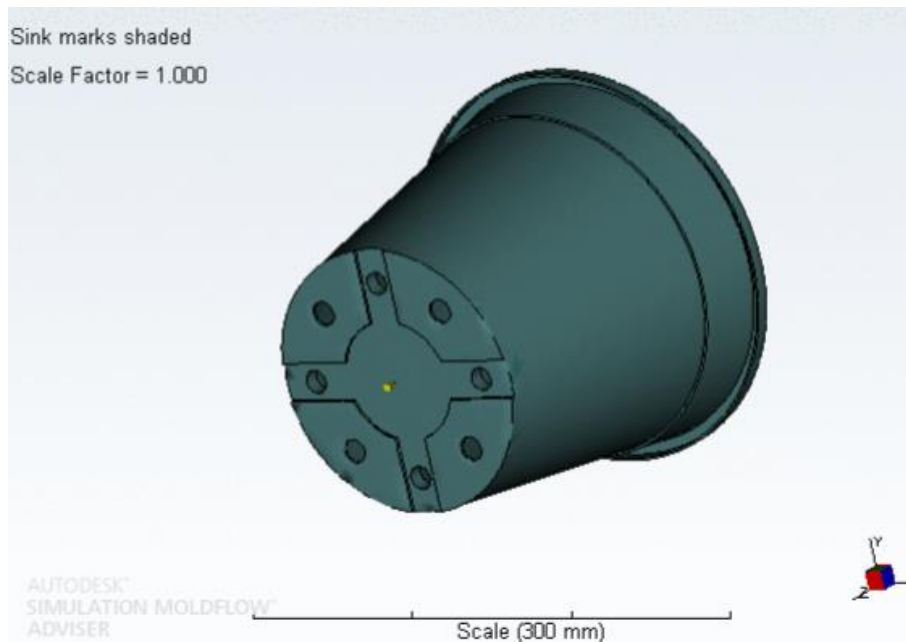


Figura 78. Rechupes sombreados.

- **Temperature variance:** nos resalta las zonas de la pieza donde la temperatura de la pieza será diferente de la media. Nos da idea de dónde debe incrementarse la refrigeración en el molde, las zonas de la pieza susceptibles de deformación y las que nos pueden hacer incrementar el ciclo de inyección por aumento del tiempo de refrigeración.

Este resultado, resalta las áreas de la pieza donde la geometría de la pieza provocará que la temperatura superficial sea diferente de la media de la pieza completa. Las zonas amarillas nos indican áreas más calientes y las azules más frías que la media. Es lógico que la zona cercana al punto de inyección esté más caliente que los tramos finales del molde. Por eso esta zona ha de estar mejor refrigerada.

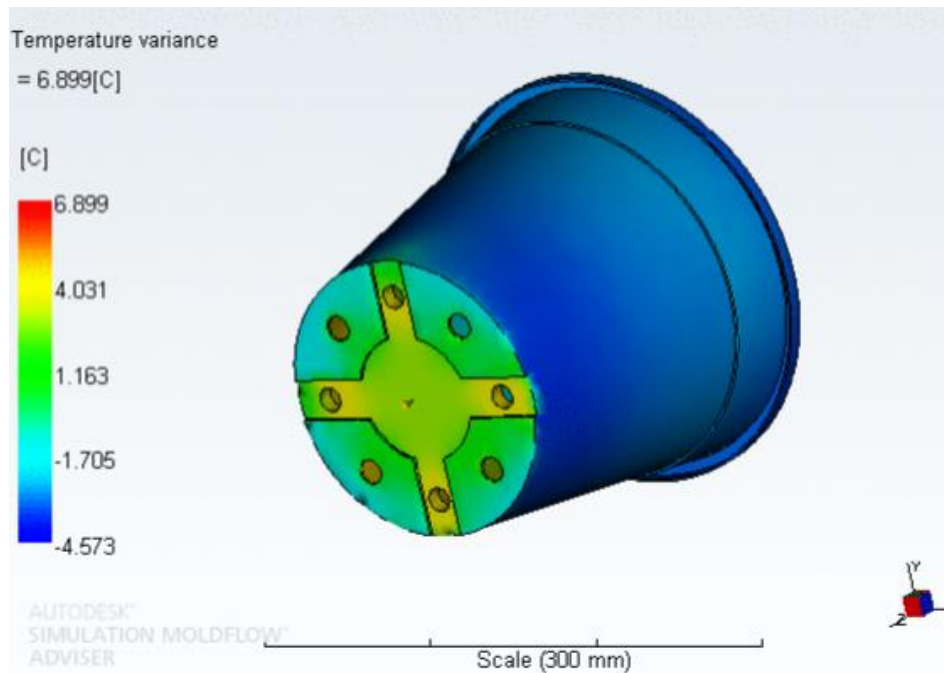


Figura 79. Variación de temperatura.

- **Cooling time variance:** nos resalta las zonas de la pieza donde la temperatura de la pieza será diferente de la media. Nos da idea de dónde debe incrementarse la refrigeración en el molde, las zonas de la pieza susceptibles de deformación y las que nos pueden hacer incrementar el ciclo de inyección por aumento del tiempo de refrigeración.

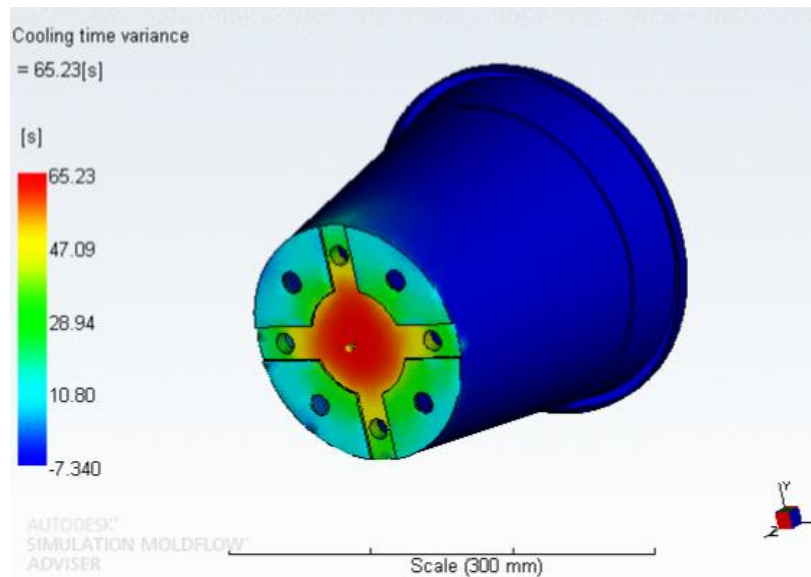


Figura 80. Variación del tiempo de enfriado.

- **Cooling quality:** nos da una idea de las zonas de la pieza que necesitan una mayor refrigeración. Suelen estar ligadas a zonas con paredes más gruesas que la media y a zonas profundas en la pieza que necesitan partes muy sobresalientes en el molde con dificultad para refrigerar. Este análisis nos indica las zonas donde el calor tiende a quedar remanente en la pieza debido a su geometría y al grosor de las paredes de la misma. Los análisis que hace MPA consideran la pieza situada en el centro de un molde sin ningún tipo de refrigeración y simula como el calor se disipará de la pieza de un modo “natural” a través de las paredes de un bloque macizo.

En nuestra pieza, podemos observar la zona de inyección que requiere una mayor refrigeración y que coincide con el análisis que se hizo previamente en el de temperature variance Figura 78.

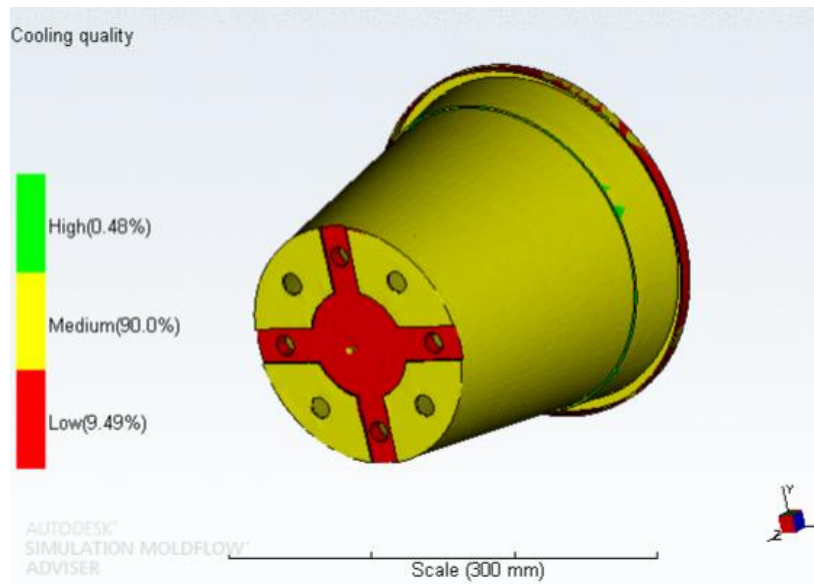


Figura 81. Calidad de enfriamiento.

12. ESTUDIO DEL PROCESO DE BIODEGRADABILIDAD

Un punto muy importante a la hora de desarrollar el proyecto era estudiar la desintegración del material ya que su finalidad iba a ser el descompostaje de una maceta de jardinería. Para ello el material de ensayo se corta para obtener fragmentos de las dimensiones definidas en la tabla 9 en función del espesor del material.

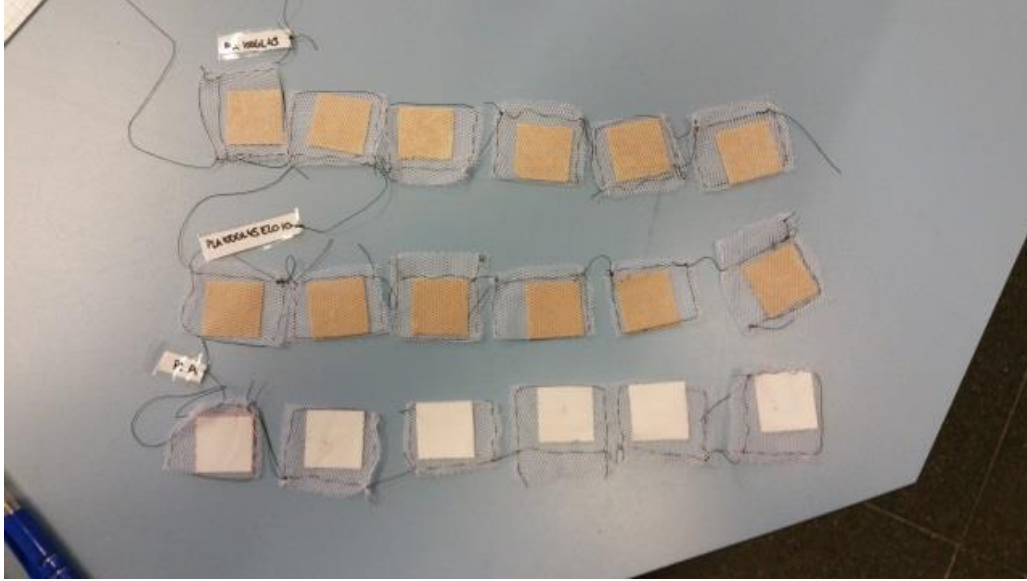


Figura 82. Preparación de muestras a enterrar.

Con las muestras de cada material ya limpias y secas hemos procedido a anotar su masa en gramos para posteriormente enterrar dichas en el reactor con su respectivo residuo sólido ya preparado.



Figura 83. Muestras enterradas en el residuo sólido.

En la siguiente Figura 83 se puede apreciar a simple vista la desintegración de las muestras de PLA, desde antes del enterramiento hasta la semana cinco.



Figura 84. Degradación del PLA.

Las muestras de PLA + 45 WG son las que a resultados y a la vista poseen mayor desintegración como observamos en la Figura 84.



Figura 85. Degradación del PLA + 45 gluten.

Ya por ultimo las muestras de PLA + 45 WG + 20 ELO tienen una desintegración como vemos en la Figura 85.



Figura 86. Degradación del PLA + 45 Gluten y 20 ELO.

Ya las muestras extraídas y secas, se procede a anotar el nuevo valor y así por diferencia de masa calcular la desintegración de cada una de ellas.

Tabla 21. Masa seca inicial del material de ensayo.

MATERIAL	1	2	3	4	5
PLA	0,9977	0,6742	0,8995	0,7355	0,9163
PLA 45 WG	0,7902	0,7992	0,5870	0,7628	0,7255
PLA 45 WG 20ELO	0,7270	0,6058	0,6078	0,8443	0,8244

Tabla 22. Masa seca del material de ensayo residual recuperado del tamizado.

MATERIAL	1	2	3	4	5
PLA	0,9953	0,6350	0,6681	0,3192	0,1180
PLA 45 WG	0,7677	0,7650	0,3546	0,1445	0,0590
PLA 45 WG 20ELO	0,6937	0,5620	0,4842	0,4153	0,1420

Tabla 23. Diferencia de masa inicial/final.

MATERIAL	1	2	3	4	5
PLA	0,0024	0,0392	0,2314	0,4163	0,7983
PLA 45 WG	0,0225	0,0342	0,2324	0,6183	0,6665
PLA 45 WG 20ELO	0,0333	0,0438	0,1236	0,4290	0,6824

El grado de desintegración D se calcula en porcentaje mediante la siguiente ecuación:

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

Donde

m_i es la masa seca inicial del material de ensayo

m_r es la masa seca del material de ensayo residual recuperado del tamizado

Resultados:

Tabla 24. Porcentaje de desintegración del PLA.

PLA	% DE GRADO DE DESINTEGRACIÓN
SEMANA 1	0,24
SEMANA 2	5,81
SEMANA 3	25,73
SEMANA 4	56,6
SEMANA 5	82,12

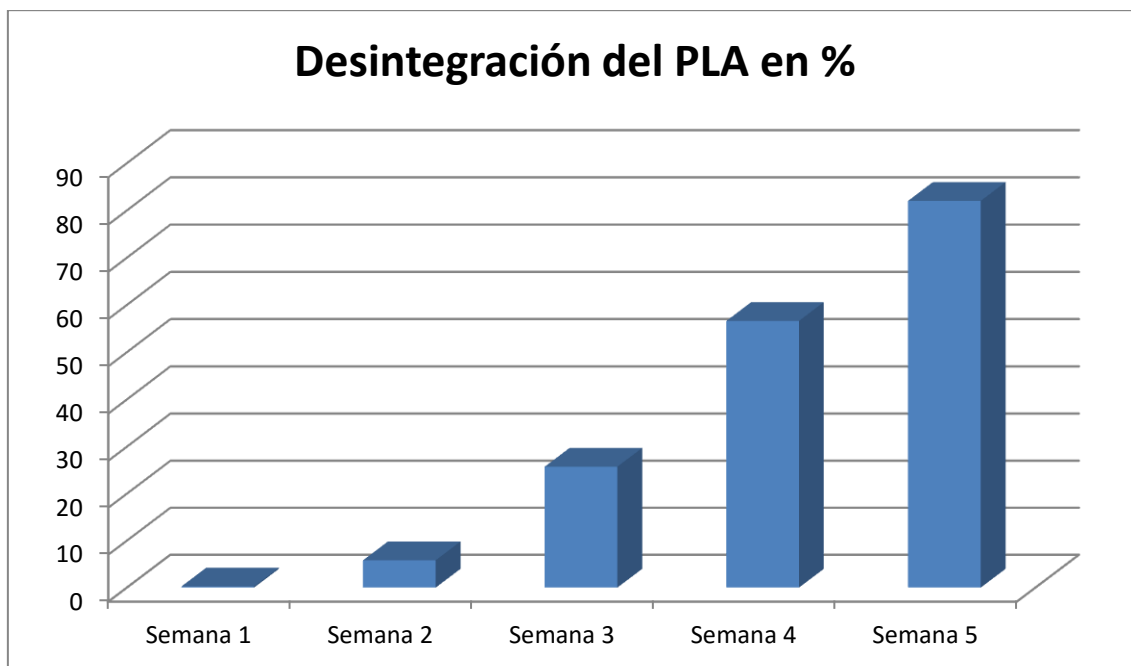


Figura 87. Gráfica de la desintegración del PLA.

El PLA + 45 WG + 20 ELO, tiene una primera semana de degradación superior a los demás materiales, pero a medida que pasan las semanas, los ensayos nos indican una similitud con el material de PLA.

Tal y como se puede observar el PLA sin aditivar después de 5 semanas de enterramiento ha perdido prácticamente el 82% de su masa inicial. En la primera semana solamente pierde un 0.24% de su masa, mientras que en dos semanas pierde solamente un 5%.

A continuación, representamos que ocurre cuando se le añade un 45% de gluten.

Tabla 25. Porcentaje de desintegración del PLA + 45 WG.

PLA + 45 WG	% DE GRADO DE DESINTEGRACIÓN
SEMANA 1	2,85
SEMANA 2	4,23
SEMANA 3	39,59
SEMANA 4	81,06
SEMANA 5	91,87

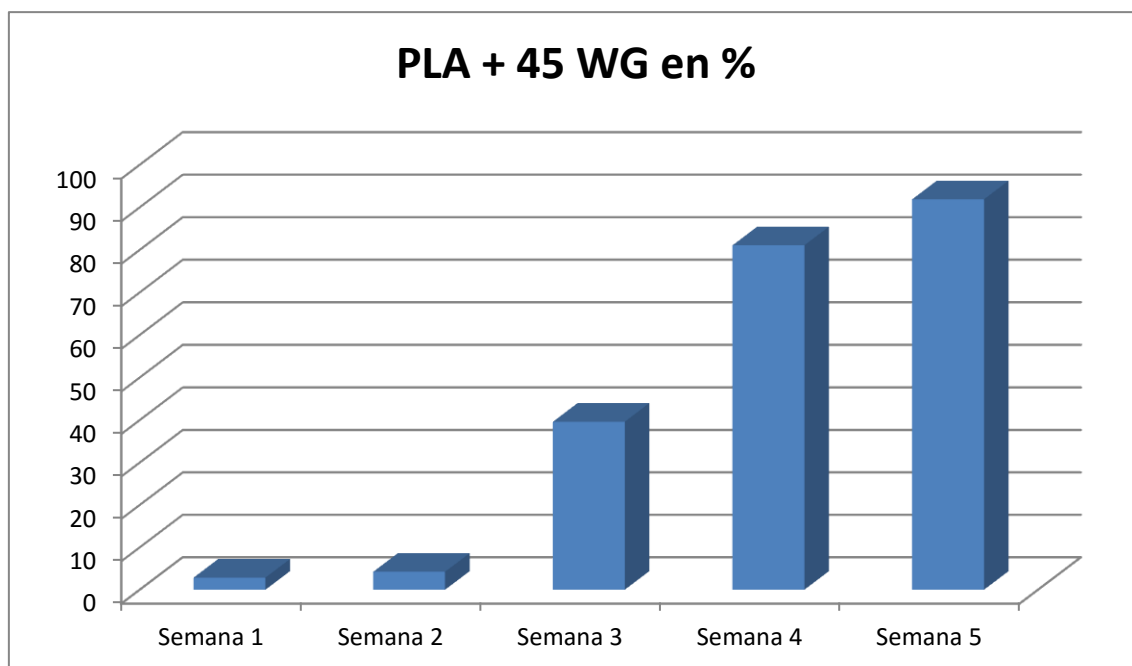


Figura 88. Gráfica de la desintegración del PLA + 45 WG.

El caso del PLA + WG, es el más favorable, ya que este material es el que mejor degradación tienes de los tres. La ayuda del gluten sin ningún tipo de plastificante, nos permite una mayor rapidez a la hora de la pérdida de masa. Dicho grado de desintegración llega a un 91'87% en las cinco semanas de ensayo, pudiendo afirmar

una degradación total del material ya que toda la masa era una especie pastosa/líquida.

Lo más destacable de la adición de gluten es que durante las dos primeras semanas, los resultados son muy similares o incluso se degrada menos que un PLA sin aditivar, no obstante, a partir de la tercera semana los resultados son mucho mayores, degradando después de 5 semanas más de un 90%, es decir prácticamente la totalidad. Con esto garantizaríamos que en caso de enterramiento de una maceta, después de 5 semanas el material estaría totalmente degradado.

Finalmente se muestran los resultados con la adición de un 45 phr de gluten y un 20 phr de ELO.

Tabla 26. Porcentaje de desintegración del PLA + 45 WG + 20 ELO.

PLA +45 WG + 20 ELO	% DE GRADO DE DESINTEGRACIÓN
SEMANA 1	4,58
SEMANA 2	6,03
SEMANA 3	20,34
SEMANA 4	50,81
SEMANA 5	87,78

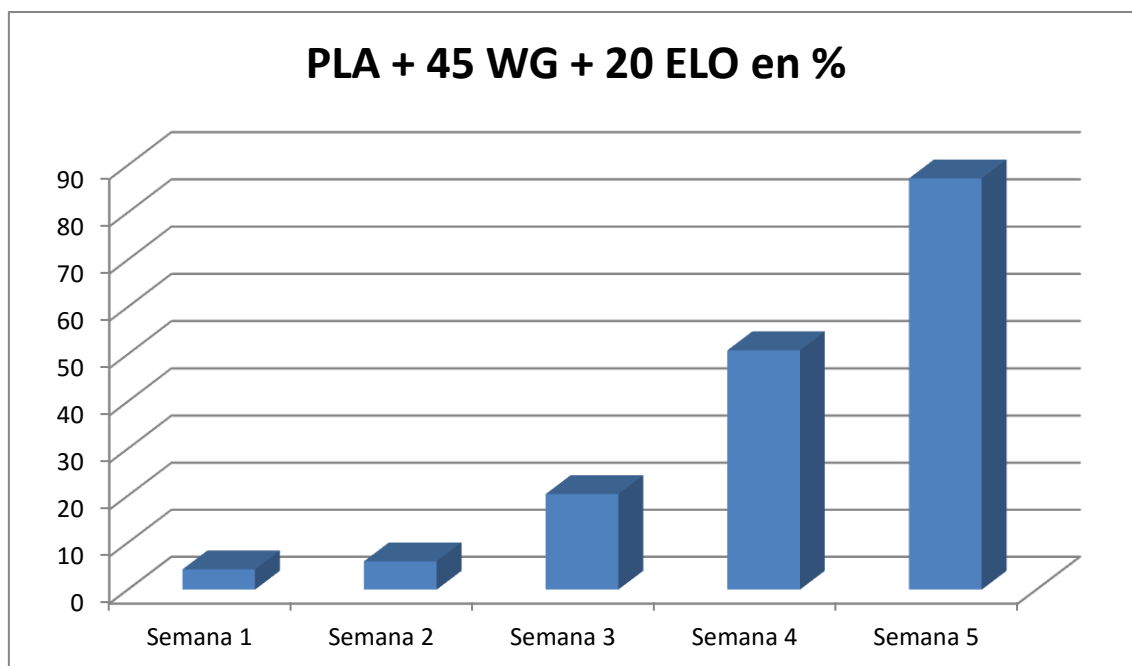


Figura 89. Gráfica de desintegración del PLA + 45 WG + 20 ELO.

Las muestras con plastificante son ligeramente más estables que las muestras sin plastificante. Esto es debido a que el ELO actúa como puente entre la matriz y la carga

de gluten, mejorando la estabilidad química y mecánica, tal y como se ha demostrado durante los tests mecánicos. No obstante, después de 5 semanas, casi un 90% del material está degradado, con lo cual, en un posible trasplante de plantas no sería necesario retirar la maceta, con el fin de evitar roturas de raíces o rizomas y tras 5 semanas el recipiente prácticamente habría desaparecido.

Viendo los resultados obtenidos del grado de degradación se observa claramente semana tras semana una desintegración positiva de todos los materiales.

El PLA, la primera semana no desarrolla una gran pérdida de masa, pero es a partir de la tercera semana cuando el material empieza a degradarse notablemente, llegando a unos valores de 25' 73% y ya con un valor en la semana cinco del 87'12%.

V. PRESUPUESTO ECONÓMICO

13.1. CALCULO DEL PRECIO DEL MOLDE PARA INYECCIÓN:

A continuación se muestra un presupuesto económico de elaboración de macetas mediante este tipo de material biodegradable.

En primer lugar se muestran las densidades y precios del material para la construcción del molde para inyección.

Tabla 27. Densidad y precio del Acero para herramientas.

Material	Precio	densidad (kg/m3)
acero templado para herramientas (AISI A10)	3,9-4,3 €/kg	7,6-7,76 ·10³

Figura 90. Datos del Acero de herramientas.

Composition overview			
Compositional summary			
Fe91-93 / Mn1.6-2.1 / Ni1.6-2 / Mo1.2-1.8 / C1.2-1.5 / Si1-1.5 (impurities: P<0.03, S<0.03)			
Material family	Metal (ferrous)		
Base material	Fe (Iron)		
Composition detail (metals, ceramics and glasses)			
C (carbon)	1,25	- 1,5	%
Fe (iron)	* 91	- 93,4	%
Mn (manganese)	1,6	- 2,1	%
Mo (molybdenum)	1,25	- 1,75	%
Ni (nickel)	1,55	- 2,05	%
P (phosphorus)	0	- 0,03	%
S (sulfur)	0	- 0,03	%
Si (silicon)	1	- 1,5	%
Price			
Price	* 3,9	- 4,3	EUR/kg
Physical properties			
Density	7,6e3	- 7,76e3	kg/m ³
Mechanical properties			
Young's modulus	* 206	- 217	GPa
Yield strength (elastic limit)	* 1,68e3	- 2,14e3	MPa
Tensile strength	* 1,92e3	- 2,36e3	MPa
Elongation	* 3,5	- 7,1	% strain
Compressive strength	* 1,68e3	- 2,14e3	MPa
Flexural modulus	* 206	- 217	GPa
Flexural strength (modulus of rupture)	* 1,68e3	- 2,14e3	MPa
Shear modulus	* 80	- 84	GPa
Bulk modulus	* 164	- 172	GPa
Poisson's ratio	0,285	- 0,295	
Shape factor	12		
Hardness - Vickers	620	- 770	HV
Hardness - Rockwell C	55	- 62	
Fatigue strength at 10 ⁷ cycles	* 505	- 641	MPa
Fatigue strength model (stress range)	* 371	- 539	MPa
<small>Parameters: Stress Ratio = 0, Number of Cycles = 1e7cycles</small>			

Para la fabricación del molde de la maceta necesitamos dos bloques de acero templado AISI A10 de unas dimensiones para ser mecanizado por el operario del taller de mecanizado de 50cm de alto x50cm ancho x50cm profundidad. Para ello con la ayuda de la densidad de este acero y el volumen calculamos el peso de estos para saber el precio solo de lo que será el acero (en bloques sin mecanizar).

Como es un cubo el volumen es igual a $V = \text{Arista}^3$.

$$0,5 \text{ m} \times 0,5 \text{ m} \times 0,5 \text{ m} = 0,125 \text{ m}^3$$

Para obtener el peso del bloque de acero templado simplemente multiplicamos volumen por su densidad que conocemos por el fabricante.

$$P = 0,125 \text{ m}^3 \times 7,6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 = 950 \text{ kg}$$

El precio de los dos bloques:

$$950 \text{ kg} \times 2 \times 3,9 \text{ €/kg} = 7410 \text{ euros}$$

El precio de mano de obra del taller de mecanizado es de 30 euros la hora, siendo un trabajo de 60 horas.

$$60 \text{ h} \times 30 \text{ €} = 1800 \text{ euros}$$

Haciendo un total de:

$$\mathbf{7410 \text{ €} + 1800 \text{ €} = 9210 \text{ euros.}}$$

13.2. CALCULO DEL PRECIO DE UNA MACETA:

Por otra parte el precio de los materiales de la maceta es el siguiente:

Tabla 28. precio de los componentes de una maceta.

PLA:	1,6 euros / kg
Gluten	1,8 euros / kg
ELO	1,5 euros / kg
Dióxido de titanio	: 53 euros / kg

Y cada maceta de PLA + 45 phr WG + 20 phr ELO + 1% TiO₂ tiene un peso aproximado de 131,1 gramos, donde queda de la siguiente forma:

PLA: 78,66 gr
WG: 35,397 gr
ELO: 15,732 gr
TiO₂: 1,311 gr

Haciendo el total de 131,1 gramos. Con un coste de material de:

PLA: 0,126 euros
WG : 0,064 euros
ELO : 0,024 euros
TiO₂ : 0,695 euros

Total de material de la Maceta biodegradable: 0,909 euros

Comparando la misma maceta pero fabricada en PP, nos cuesta en una tienda especializada 2,10 euros. Por lo que tenemos un margen de venta si vendemos al mismo precio de 1,191 euros.

Para recupera la inversión realizada con la construcción del molde necesitaríamos vender **7733 unidades** para empezar a tener beneficios.

VI. CONCLUSIONES

13. CONCLUSIONES

En las últimas décadas ante el presente nivel de contaminación y la carencia de recursos no renovables que provocan la destrucción del medio ambiente, se ha observado un creciente interés por la búsqueda de posibles remedios a estos problemas.

Por este motivo este proyecto trata de investigar el desarrollo de nuevos materiales basados en componentes ecológicos que sustituyan a los habituales sintéticos y obtenidos del petróleo.

Para ello se ha realizado un estudio previo de los materiales a emplear, para averiguar sus principales características, además de su comportamiento y compatibilidad entre ellos para seleccionar la composición más adecuada en su fabricación.

En nuestro caso, los materiales escogidos para el desarrollo de estos composites han sido, una matriz de PLA y el empleo de la adición de gluten, además de un plastificante de origen natural (ELO) para conseguir una mejora de propiedades.

La adición de gluten como carga a materiales de matriz polimérica basada en ácido poliláctico (PLA) proporciona múltiples ventajas. En primer lugar, se produce una revalorización de un residuo de la industria alimentaria como es el gluten. Dicho componente presente en la harina es, cada vez con mayor frecuencia, eliminado de los productos elaborados, con el fin de evitar posibles problemas a personas celiacas. En segundo lugar, la aplicación de este material en un sector como en la jardinería repercute en la posibilidad de no tener que sustraer la planta de la maceta, no siendo necesario la retirada del recipiente para plantarlo. De esta forma se asegura que las raíces no sufran ningún daño durante la plantación. Desde el punto de vista de la biodegradabilidad, la adición de un 45 phr de gluten repercutirá una aceleración de los procesos de degradación como se pretende estudiar en futuros trabajos. Finalmente, la adición de aceite de linaza epoxidado (ELO) como plastificante supone una mejora del alargamiento del material (aumento de un 50% respecto a un PLA con gluten y sin ELO), siendo éste más flexible. Además, repercute en una mejora de la difusión de las cargas de gluten y en un aumento de la compatibilidad como ha demostrado el estudio de la superficie de fractura mediante SEM.

VII. ANEXOS

14. REFERENCIAS

1. Consulting, P.s., *world plastics productions* 2014.
2. manufacturers, A.o.p., *plastics-the facts 2014*. 2014.
3. NARANJO, J., *El enemigo de plástico*, e. pais, Editor. 2013: el pais. p. 1.
4. Boquillon, N. and C. Fringant, *Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners*. *Polymer*, 2000. **41**(24): p. 8603-8613.
5. Miyagawa, H., et al., *Nanocomposites from biobased epoxy and single-wall carbon nanotubes: synthesis, and mechanical and thermophysical properties evaluation*. *Nanotechnology*, 2005. **16**(1): p. 118-124.
6. Chen, S.-H., et al., *synthesis of poly(lactic acid)-based polyurethanes*. *Polym Int* 2012.
7. Pillai, S., et al., *Morphological and thermal properties of photodegradable biocomposite films*. *J Appl Polym Sci.*, 2013. **1**.
8. Jones, R.F., *In Guide to Short Fiber Reinforced Plastics*, ed. H.G. Publications. Vol. Chapter 1. 1998, Cincinnati.
9. Cuq, B., N. Contard, and S. Guilbert, *Proteins as agricultural polymers for packaging production*. American association of cereal chemists, 1998. **75**(1): p. 1-9.
10. De Graaf, L.A. and P. Kolster, *Industrial proteins as green alternative for "petro" polymers: potentials and limitations*, in *Macromolecular Symposium* 1998.

15. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de proceso de bobinado.....	16
Figura 2. Esquema de proceso en autoclave.....	17
Figura 3. Esquema de moldeo por colocación manual.....	17
Figura 4. Esquema del proceso SMC.....	18
Figura 5. Esquema del equipo de inyección.....	18
Figura 6. Esquema de pultrusión.....	19
Figura 7. Esquema de RTM.....	19
Figura 8. Estructura química del ácido poliláctico.....	21
Figura 9. Molécula de almidón.....	22
Figura 10. Estructura química del polihidroxibutirato.....	23
Figura 11. Estructura del copolímero PHBV.....	24
Figura 12. Estructura de las proteínas.....	25
Figura 13. Gluten de harina de trigo.....	26
Figura 14. Molécula Glicerol.....	26
Figura 15. Síntesis y estructura química del ácido poliláctico.....	28
Figura 16. Estadios de la producción del ácido láctico por fermentación bacteriológica.....	28
Figura 17. Esteroisómeros del ácido láctico.....	29
Figura 18. Obtención del PLA.....	30
Figura 19. Degradación de una muestra de PLA.....	31
Figura 20. PLDLLA / TCP para andamiaje óseo.....	32
Figura 21. Triglicérido de glicerol.....	34
Figura 22. Estructura química de una resina epoxi.....	35
Figura 23. Estructura de un triglicérido.....	35
Figura 24. Estructura ácidos grasos saturados e insaturados.....	36
Figura 25. Epoxidación del aceite de soja.....	37
Figura 26. Problemática en el trasplante de plantas.....	40
Figura 27. Pellet de PLA.....	44
Figura 28. Gluten molido.....	46
Figura 29. Aceite de linaza.....	47
Figura 30. Dióxido de titánio.....	49
Figura 31. Balanza analítica.....	51
Figura 32. Extrusora.....	51
Figura 33. Parámetros de la extrusora.....	52
Figura 34. Inyectora industrial Mateu-Sole.....	53
Figura 35. Panel de control de la inyectora.....	53
Figura 36. Durómetro Shore de JBA S.A. Modelo 673-D.....	55
Figura 37. Equipo universal de ensayos.....	56
Figura 38. Esfuerzos a flexión.....	57
Figura 39. Mordazas de tracción.....	58
Figura 40. Máquina para determinación del índice de fluidez.....	60

Figura 41. Horno de compostaje.....	61
Figura 42. Preparación del reactor de compostaje.....	62
Figura 43. Reactor.....	62
Figura 44. Gráfico de Densidades de PLA con diferentes porcentajes de gluten.....	66
Figura 45. Módulo de flexión de diferentes muestras con gluten.....	68
Figura 46. Resistencia Máxima de diferentes Muestras de PLA con gluten.....	68
Figura 47. Resistencia Máxima a tracción de diferentes muestras de PLA con gluten.....	69
Figura 48. Porcentaje de alargamiento de diferentes muestras de PLA con gluten.....	70
Figura 49. Comparativo de dureza Shore tipo D de diferentes muestras de PLA con gluten.....	71
Figura 50. Comparativa de diferentes muestras de PLA con gluten.....	73
Figura 51. Gráfica de densidad con Gluten y ELO.....	75
Figura 52. Módulo de flexión de las diferentes muestras de PLA con 45 phr de gluten y ELO.....	77
Figura 53. Resistencia Máxima de diferentes muestras de PLA con 45 phr de gluten y ELO.....	77
Figura 54. Resistencia Máxima de diferentes muestras de PLA con 45 phr de gluten y ELO.....	78
Figura 55. Porcentaje de alargamiento de diferentes muestras de PLA con 45 phr de gluten y ELO.....	79
Figura 56. Aspecto de muestras de PLA (superior), PLA-45WG (central) y PLA-45WG-20ELO (inferior).....	79
Figura 57. Gráfico de diferente muestras de PLA con 45 phr de gluten y diferentes % ELO.....	80
Figura 58. Gráfico del índice de fluidez de las muestras.....	81
Figura 59. Imagen de la representación del Solidworks.....	82
Figura 60. Parámetros del moldeado.....	83
Figura 61. Parámetros del material.....	83
Figura 62. Propiedades del material.....	84
Figura 63. Análisis de selección.....	85
Figura 64. Análisis de selección.....	86
Figura 65. Tiempo de llenado.....	87
Figura 66. Flujo de plástico.....	87
Figura 67. Confianza de llenado.....	88
Figura 68. Predicción de calidad.....	88
Figura 69. Presión de inyección.....	89
Figura 70. Caída de presión.....	90
Figura 71. DSC del PLA-45WG-20ELO.....	91
Figura 72. Temperatura en el frente de flujo.....	91
Figura 73. Orientación de las cargas.....	92
Figura 74. Temperatura media.....	93
Figura 75. Trampas de aire.....	93
Figura 76. Líneas de soldadura.....	94
Figura 77. Estimación de rechupes.....	95
Figura 78. Rechupes sombreados.....	96
Figura 79. Variación de temperatura.....	97
Figura 80. Variación del tiempo de enfriado.....	98
Figura 81. Calidad de enfriamiento.....	99

Figura 82. Preparación de muestras a enterrar.	100
Figura 83. Muestras enterradas en el residuo sólido.....	100
Figura 84. Degradación del PLA.....	101
Figura 85. Degradación del PLA + 45 gluten.....	101
Figura 86. Degradación del PLA + 45 Gluten y 20 ELO.	102
Figura 87. Gráfica de la desintegración del PLA.	103
Figura 88. Gráfica de la desintegración del PLA + 45 WG.	104
Figura 89. Gráfica de desintegración del PLA + 45 WG + 20 ELO.....	105
Figura 90. Datos del Acero de herramientas.....	107

16. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Aplicaciones de los materiales compuestos en los diversos sectores.....	15
Tabla 2. Planificación de las fases según sus objetivos.	43
Tabla 3. Especificaciones del PLA.	45
Tabla 4. Composición de los ácidos grasos.	48
Tabla 5. Especificaciones del ELO.....	48
Tabla 6. Diferentes mezclas con optimización de porcentaje de gluten.	50
Tabla 7. Diferentes mezclas con ELO para la optimización como plastificante.	52
Tabla 8. Composición del residuo solido sintético.	61
Tabla 9. Dimensiones de los fragmentos del material de ensayo utilizados de desintegración.	63
Tabla 10. Procedimiento de compostaje.	63
Tabla 11. Densidades con adición de Gluten.	65
Tabla 12. Características mecánicas a flexión de las diferentes muestras de PLA cargadas con gluten.	67
Tabla 13. Características mecánicas de diferentes muestras de PLA con gluten.	69
Tabla 14. Resultados de dureza Shore tipo D de diferentes muestras de PLA con gluten.	71
Tabla 15. Índice de fluidez de diferentes muestras de PLA con gluten.	72
Tabla 16. Gráfico de la densidad con Gluten y ELO.....	74
Tabla 17. Características mecánicas a flexión de las diferentes muestras de PLA con 45 phr de gluten y ELO.....	76
Tabla 18. Características mecánicas a tracción de diferentes muestras de PLA con 45 phr de gluten y ELO.....	78
Tabla 19. Resultados de Dureza Shore tipo D de PLA+45phr gluten + ELO.	80
Tabla 20. Índice de fluidez de diferentes muestras de PLA + 45 phr gluten + ELO.....	81
Tabla 21. Masa seca inicial del material de ensayo.	102
Tabla 22. Masa seca del material de ensayo residual recuperado del tamizado.	102
Tabla 23. Diferencia de masa inicial/final.	102
Tabla 24. Porcentaje de desintegración del PLA.....	103
Tabla 25. Porcentaje de desintegración del PLA + 45 WG.	104
Tabla 26. Porcentaje de desintegración del PLA + 45 WG + 20 ELO.	105
Tabla 27. Densidad y precio del Acero para herramientas.	107
Tabla 28. precio de los componentes de una maceta.	109

