

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria Química

**Títol: Determinació de la viabilitat d'incorporar
nanofibres de cel·lulosa com a reforç d'àcid polilàctic**

Document: Memòria

Alumne: Nídia Maestre Juanola

Tutor: Marc Delgado Aguilar

Departament: Eng. Química, Agrària i Tecnologia Alimentària

Àrea: Eng. Química

Convocatòria (mes/any): Juny 2016

AGRAÏMENTS

En primer lloc agrair al Dr. Marc Delgado Aguilar la tutorització d'aquest treball, per estar sempre disposat a ajudar-me i sobretot per creure en aquest estudi fins al final.

Agrair també a en Luis Angel Granda la seva gran ajuda al llarg d'aquest projecte i la seva col·laboració desinteressada per intentar que tot sortís bé. De la mateixa manera agrair a en Sergi Gívica l'ajuda aportada en la primera part de l'experimentació.

A la Universitat de Girona i, en concret al grup LEPAMAP pel tracte rebut i les facilitats obtingudes alhora de realitzar el projecte. En concret a en Pere Mutjé, Quim Tarrés, Helena Oliver i a l'Albert Serra per estar sempre disposats a ajudar-me i per transferir-me els seus coneixements.

A tota la meva família per creure en mi i per demostrar-me que sempre seran allà quan els necessiti. En especial als meus pares per ser-hi en els moments difícils i pel recolzament mostrat en totes les meves decisions.

A la meva parella per comprendre els nervis, pel seu suport incondicional i per tenir sempre temps per escoltar-me.

Finalment agrair als meus amics la preocupació mostrada perquè aquest treball seguís endavant i perquè tot sortís bé.

ABREVIATURES

ABS: Acrilonitril butadiè estirè

AKD: Dímer d'alkil cetè

ASTM: *American Society for Testing Materials*

ATS: 3-aminopropiltriètoxilà

BC: Cel·lulosa bacteriana

BKSF: Pasta de pi blanquejada

CMC: Carboximetil cel·lulosa

CMC: Materials Compostos de matriu Ceràmica

CNF: Nanofibres de cel·lulosa

CNF-enz: Nanofibres de cel·lulosa tractades per hidròlisi enzimàtica

CO₂: Diòxid de carboni

D(-): Dextrogira

Diglyme: Dietilenglicol dimetil èter

ε: Elongació

E: Mòdul de Young

EN: Norma Europea

EPDM: Terpolímer etilè propilè

GTA: Triacetat de glicerol

HDPE: Poliestirè d'alta densitat

IDM: *Ingeniería y Desarrollo de Máquinas*

ISO: *International Organization for Standardization*

ISP: *Investigación Sistemas Papeleros, S.L.*

L(+): Levogira

LDPE: Poliestirè de baixa densitat

LEPAMAP: Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers

MC: Material compost

MFC: Microfibres de cel·lulosa

MMC: Materials compostos de matriu metàl·lica

MNC: Material nanocompost

NBKP: Polpa de kraft blanquejada

NP: Nanopaper

PA6: Poliamida 6

PAM: Poliacrilamida

PC: Policarbonat

PCL: Policaprolactona

PE: Polietilè

PET: Tereftalat de polietilè

PGA: Àcid poliglicòlic

PHA's: Polihidroxialcanoats

PHB: Poli-3-hidroxi-butirat

PLA: Àcid polilàctic

PM: Pes Molecular

PMC: Materials compostos de matriu polimèrica

PP: Polipropilè

PS: Poliestirè

PU: Poliuretà

PVC: Clorur de polivinil

SAN: Copolímer d'estirè i acrilonitril

SBS: Copolímer d'estirè i butadiè

SGW: Pasta mecànica

SiC: Carbur de silici

TEMPO: 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil

THF: Tetrahidrofurà

UHMWPE: *Ultra High Molecular Weight Polyethylene*

σ : Resistència a tracció

ÍNDIX DE CONTINGUTS

1 INTRODUCCIÓ	1
1.1 ESTAT DE L'ART	4
1.2 OBJECTIUS I ABAST	9
2 FONAMENTS TEÒRICS	11
2.1 MATERIALS POLÍMERS	11
2.1.1 Biopolímers	13
2.1.2 Àcid polilàctic (PLA)	15
2.2 NANOFIBRES DE CEL·LULOSA	16
2.3 MATERIAL COMPOST	20
2.3.1 Classificació dels MC segons la matriu	20
2.3.2 Classificació dels MC segons el reforç	21
2.3.3 Mecanismes d'adhesió entre la matriu i el reforç	23
3 MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES	25
3.1 MATERIALS I REACTIUS	25
3.1.1 Pasta blanquejada d'eucaliptus	25
3.1.2 Enzim	25
3.1.3 Àcid polilàctic (PLA)	25
3.1.4 Diglyme	26
3.1.5 Acetona	26
3.1.6 Dímer d'alkil cetè (AKD)	26
3.2 MÈTODES I EQUIPS	27
3.2.1 Producció de nanofibres de cel·lulosa (CNF)	27
3.2.2 Determinació de la sequedat de la pasta	31
3.2.3 Caracterització de les nanofibres	31
3.2.4 Formació d'aerogels	35

3.2.5 Producció de materials nanocompostos pel mètode d'injecció	37
3.2.6 Caracterització dels materials nanocompostos per injecció.....	43
3.2.7 Producció de materials nanocompostos pel mètode del premsat.....	45
3.2.8 Caracterització dels materials nanocompostos per premsat	53
4 RESULTATS I DISCUSSIÓ	55
4.1 CARACTERITZACIÓ DE LES NANOFIBRES DE CEL·LULOSA.....	58
4.2 FORMACIÓ DE MATERIALS NANOCOMPOSTOS DE PLA/CNF PER INJECCIÓ	62
4.2.1 Estratègia 1: Formació de materials nanocompostos per injecció mitjançant la barreja directa de gransa de PLA i CNF liofilitzades.....	62
4.2.2 Estratègia 2: Formació de materials nanocompostos per injecció mitjançant la barreja directa de gransa de PLA i CNF en suspensió aquosa ...	69
4.2.3 Estratègia 3: Formació de materials nanocompostos per injecció mitjançant la barreja directa de gransa de PLA i CNF en suspensió en diglyme.....	73
4.3 FORMACIÓ DE MATERIALS NANOCOMPOSTOS DE PLA/CNF PER PREMSAT	79
4.3.1 Estratègia 4: Formació materials nanocompostos per filtració mitjançant la barreja directa de fibra de PLA i CNF en suspensió aquosa	79
4.3.2 Estratègia 5: Formació materials nanocompostos per filtració mitjançant la barreja directa de fibra de PLA triturada i CNF en suspensió aquosa.....	90
4.3.3 Estratègia 6: Formació materials nanocompostos per filtració mitjançant la barreja directa de fibra de PLA i CNF en suspensió aquosa amb addició d'AKD.....	92
4.3.4 Estratègia 7: Formació materials nanocompostos per evaporació mitjançant la barreja directa de CNF en suspensió aquosa i fibra de PLA dissolta en acetona.....	97
4.3.5 Estratègia 8: Formació materials nanocompostos per evaporació mitjançant la barreja directa de fibra de PLA i CNF en suspensió aquosa amb l'addició d'AKD	101
5 CONCLUSIONS.....	105

6 PLANIFICACIÓ I PRESSUPOST	109
7 BIBLIOGRAFIA	113

ÍNDEX DE FIGURES

Figura 1.1 Representació gràfica dels resultats de l'assaig a tracció [13]	6
Figura 1.2 Representació gràfica de la corba resistència a tracció/elongació pels diferents mètodes [17]	7
Figura 1.3 Evolució de la resistència a tracció dels materials compostos PLA/MFC en funció del contingut de MFC [12]	8
Figura 1.4 Evolució del mòdul de Young dels materials compostos PLA/MFC en funció del contingut de MFC [12]	8
Figura 2.1 Estructura química del PLA [26]	15
Figura 2.2 Formació de la cadena de cel·lulosa a partir de la molècula de glucosa	17
Figura 2.3 Etapes en la producció de les CNF	18
Figura 3.1 Equip de refí PFI [37]	28
Figura 3.2 Homogeneïtzador d'alta pressió [38]	30
Figura 3.3 Termobalança	31
Figura 3.4 Liofilitzador utilitzat en la formació d'aerogels [39]	36
Figura 3.5 Exemple d'aerogel format	36
Figura 3.6 PLA en forma de pellet	37
Figura 3.7 Mescladora Brabender [40]	38
Figura 3.8 Les tres estacions de la zona de barreja de la mescladora Brabender [40] ..	39
Figura 3.9 Aspecte visual de la mescladora Brabender desmuntada i amb part del producte adherit	39
Figura 3.10 Aspecte visual de la mescla un cop ha estat retirada de la Brabender	39

Figura 3.11 Molí de ganivetes	41
Figura 3.12 Injectora Arburg model Allrounder 220M.....	42
Figura 3.13 Material nanocompost obtingut pel mètode d'injecció	42
Figura 3.14 Aparell d'assajos universals IDMtest model DTC-10.....	44
Figura 3.15 Extensòmetre MFA 2	44
Figura 3.16 Ultraturrax IKA T-25 utilitzat en la homogeneïtzació del PLA i les CNF [42]	46
Figura 3.17 Columna de formació manual adaptada amb una bomba de buit	48
Figura 3.18 Plats assecadors model 786 FH (I.S.P)	48
Figura 3.19 Premsa de plats calents Fortune Presses	49
Figura 3.20 Material nanocompost obtingut pel mètode de filtració	50
Figura 3.21 Placa de Petri utilitzada en la formació dels films per evaporació	52
Figura 3.22 Material nanocompost obtingut pel mètode d'evaporació.....	53
Figura 3.23 Dinamòmetre (Metrotec S.A)	54
Figura 4.1 Arbre de decisió seguit en aquest estudi	57
Figura 4.2 Evolució de la longitud de ruptura de diferents papers reforçats amb CNF-enz respecte increments en la dosificació de l'enzim i el temps de reacció [44]	60
Figura 4.3 Evolució d'ela superfície específica respecte l'increment de la dosificació de l'enzim i el temps de tractament [44]	60
Figura 4.4 Resultats obtinguts pel grup de recerca LEPAMAP en la producció de MC [56].....	64
Figura 4.5 Aparença de les CNF un cop han estat liofilitzades i triturades.....	66
Figura 4.6 Aspecte del material nanocompost, vist a contra-llum, obtingut en l'estratègia 1.....	67

Figura 4.7 Comparativa d'aspectes entre una proveta de PLA (dreta) i una de PLA+CNF liofilitzades (esquerra).....	68
Figura 4.8 Comparativa d'aspectes entre una proveta de PLA (dreta) i una de PLA/CNF _{aq} (esquerra).....	71
Figura 4.9 Comparativa d'aspectes entre una proveta de PLA (dreta) i una de PLA degradat amb aigua (esquerra).....	73
Figura 4.10 Comparativa d'aspectes entre una proveta de PLA (dreta) i una de PLA+CNF _{2/3 diglyme} (consistència 0,57%) (esquerra).....	76
Figura 4.11 Comparativa d'aspectes entre una proveta de PLA (dreta) i una de PLA+CNF _{2/3 diglyme} (consistència 2,59%) (esquerra).....	77
Figura 4.12 Evolució que presenta la resistència a tracció en incrementar el percentatge de nanofibres dels materials nanocompostos de l'estratègia 4.....	84
Figura 4.13 Evolució que presenta el mòdul de Young en incrementar el percentatge de nanofibres dels materials compostos de l'estratègia 4.....	84
Figura 4.14 Aparència dels films obtinguts a l'estratègia 4 (fotografia presa un cop assajats).....	85
Figura 4.15 Resultats de resistència a tracció (esquerra) i mòdul de Young (dreta) obtinguts per Nakagaito et al. [12].....	88
Figura 4.16 Diferència d'aspectes entre la fibra de PLA comercial de 3 mm de longitud (dreta) i la mateixa fibra un cop ha estat triturada (esquerra).....	90
Figura 4.17 Esquema de la reacció química de l'AKD amb la cel·lulosa i l'aigua [62]....	93
Figura 4.18 Evolució que presenta la resistència a tracció respecte el percentatge d'AKD addicionat pels films obtinguts a l'estratègia 6.....	96
Figura 4.19 Evolució que presenta el mòdul de Young respecte el percentatge d'AKD addicionat pels films obtinguts a l'estratègia 6.....	96

Figura 4.20 Evolució que presenta la resistència a tracció en incrementar el percentatge de nanofibres dels materials nanocompostos de l'estratègia 7.....	99
Figura 4.21 Evolució que presenta el mòdul de Young en incrementar el percentatge de nanofibres dels materials nanocompostos de l'estratègia 7	100
Figura 4.22 Evolució que presenta la resistència a tracció respecte el percentatge d'AKD addicionat pels films obtinguts a l'estratègia 8.....	103
Figura 4.23 Evolució que presenta la resistència a tracció respecte el percentatge d'AKD addicionat pels films obtinguts a l'estratègia 8.....	103

ÍNDEX DE TAULES

Taula 1.1 Resultats obtinguts en l'estudi realitzat per Herrera, Mathew i Oskman [13]	6
Taula 1.2 Resultats obtinguts per les diferents propietats mecàniques estudiades [18]	9
Taula 4.1 Caracterització de les CNF obtingudes a diferents tractaments de temps i dosificació d'enzim [44]	60
Taula 4.2 Resultats obtinguts en la caracterització de les CNF-enz	61
Taula 4.3 Taula comparativa dels resultats obtinguts en l'assaig a tracció de l'estratègia 1 i els del PLA	66
Taula 4.4 Taula comparativa dels resultats obtinguts en l'assaig a tracció de l'estratègia 2 i els corresponents a la matriu	70
Taula 4.5 Taula comparativa dels resultats obtinguts en l'assaig a tracció de les provetes de PLA en contacte amb l'aigua i els de la matriu de PLA	72
Taula 4.6 Taula comparativa dels resultats obtinguts en l'assaig a tracció de l'estratègia 3 (consistència CNF 0,57%) i els de la matriu polimèrica	75
Taula 4.7 Taula comparativa dels resultats obtinguts en l'assaig a tracció de l'estratègia 3 (Suspensió CNF 2,59%) i els de la matriu polimèrica	77
Taula 4.8 Pressions i temperatures aplicades en la fabricació de materials compostos MFC/PLA pels diferents continguts de MFC [12]	81
Taula 4.9 Resultats obtinguts en l'assaig a tracció per cadascun dels films obtinguts a l'estratègia 4	83
Taula 4.10 Propietats mecàniques del nanopaper amb CNF-TEMPO [60]	89
Taula 4.11 Estudi econòmic dels diferents tipus de CNF segons el seu tractament	89

Taula 4.12 Resultats obtinguts a l'assaig a tracció per cadascun dels films obtinguts a l'estratègia 5	91
Taula 4.13 Resultats obtinguts a l'assaig a tracció per cadascun dels films obtinguts a l'estratègia 6	95
Taula 4.14 Resultats obtinguts en l'assaig a tracció per cadascun dels films obtinguts a l'estratègia 7	99
Taula 4.15 Resultats obtinguts a l'assaig a tracció per cadascun dels films obtinguts a l'estratègia 8	102
Taula 6.1 Pressupost de la mà d'obra	109
Taula 6.2 Pressupost del material utilitzat	109
Taula 6.3 Pressupost dels reactius utilitzats.....	109
Taula 6.4 Pressupost del lloguer de la maquinària utilitzada.....	110
Taula 6.5 Resum del pressupost.....	110

1 INTRODUCCIÓ

Des de la formació de la terra fa més de quatre mil milions d'anys, els polímers han estat presents en molts processos biològics. En realitat, la base de l'origen de la vida va ser un polímer biològic, les proteïnes. De la mateixa manera, els polímers van aparèixer també en altres formes naturals com la fusta, la seda o el cuir. Aquests materials van ser molt útils per a l'instint de supervivència de l'home primitiu. Els primers polímers artificials van sorgir a mitjans del segle XIX i es van obtenir a partir de la transformació de polímers naturals amb la finalitat d'obtenir productes amb majors prestacions.

Amb els anys, el reciclatge de plàstics ha estat un tema d'interès en la societat a causa de que la gran majoria es produeixen a partir d'un recurs no renovable: el petroli. Els residus dels plàstics es poden tractar amb diferents procediments: la incineració, la deposició en abocadors, el reciclatge i el compostatge. Un dels processos més utilitzats per tal de recuperar part de la inversió realitzada i per intentar que l'impacte sobre el medi ambient sigui el més baix possible ha estat el reciclatge, del qual existeixen dos tipus: el reciclatge mecànic i el reciclatge químic. El primer, és el més utilitzat i es basa únicament en la separació i trituració dels materials amb la finalitat d'obtenir grans per a transformar-la en un nou producte. El reciclatge mecànic únicament pot aplicar-se a termoplàstics ja que són aquells plàstics que fonen per l'acció de la temperatura. En quant al reciclatge químic, és un procediment que consisteix en obtenir la matèria prima mitjançant un procés invers a la fabricació. S'utilitzen tractaments com la piròlisi, la hidrogenació, la gasificació o bé tractament amb dissolvents. En el procés químic s'evita la separació per tipus de plàstics, ja que és possible el reciclatge de barreges de diferents polímers. D'aquesta manera, es redueixen els costos de recollida i classificació durant el procés. Per altra banda el compostatge és el procediment més beneficiós pel medi ambient que es pot realitzar per tots els polímers biodegradables i per tant, basats en el desenvolupament sostenible del planeta.

La definició generalment acceptada de desenvolupament sostenible és: "el desenvolupament que satisfà les necessitats del present sense comprometre la capacitat de les generacions futures per satisfer les seves pròpies necessitats".

El desenvolupament de materials polimèrics sostenibles i biodegradables és una àrea de recerca activa que ha rebut molta atenció durant els últims anys. Això, es deu principalment a la creixent demanda que estan rebent aquest tipus de materials pel fet de ser més respectuosos amb el medi ambient i per la seva facilitat d'eliminació al final del seu ús, la descomposició orgànica dels quals genera principalment diòxid de carboni, aigua i hummus [1]. L'ús de biopolímers té menys impacte negatiu sobre el medi ambient en comparació amb l'ús de plàstics de matèries primeres a base de combustibles fòssils. Durant els últims anys, s'han fet intents considerables per a desenvolupar polímers i materials compostos biodegradables. Els polièsters alifàtics com ara l'àcid polilàctic (PLA), la policaprolactona (PCL), el poli-3-hidroxitirac (PHB) i l'àcid poliglicòlic (PGA) són exemples importants d'aquests polímers biodegradables [2].

Les preocupacions ambientals a nivell mundial experimentades per la societat, com ara l'augment del nivell del mar, l'augment de la temperatura mitjana global, la disminució dels casquets polars i el ràpid esgotament dels recursos petrolers, han intensificat les mesures a prendre pels éssers humans i les indústries. Respectar el medi ambient i millorar les condicions de vida en benefici de tots els organismes vius són actualment uns dels principals problemes mundials. Aquestes preocupacions i una major consciència en quant als materials provinents de fonts renovables, comunament anomenats materials verds, han iniciat esforços en moltes indústries per tal de disminuir el seu impacte sobre el medi ambient. El desenvolupament sostenible s'ha convertit en un tema important en els últims anys, i el previsible esgotament del petroli requerirà l'ús de materials obtinguts a partir de fonts renovables. Una solució per a la creació de materials sostenibles que igualin o superin el comportament d'alguns polímers petroquímics d'altres prestacions és la formació de materials compostos (MC), definits com un material format per dos o més materials immiscibles entre ells per tal de combinar les seves propietats. Una manera de crear materials compostos sostenibles és combinar polímers biodegradables i/o d'origen biològic amb

reforços naturals per tal d'aconseguir nous productes amb propietats que no podrien ser concebudes pels diferents materials de manera aïllada. [1]

En el marc dels processos i productes respectuosos amb el medi ambient, l'àcid polilàctic (PLA) representa una alternativa per tal de substituir alguns polímers petroquímics. Això és degut a la seva capacitat de renovació i biodegradació així com per la seva biocompatibilitat. Inicialment, la majoria de les seves aplicacions es basaven en el sector biomèdic però, en poc temps s'ha començat a utilitzar en el camp de l'embalatge. La seva biodegradabilitat el fa efectiu en aquest sector, que és un dels que més residus genera. A causa de l'esgotament dels recursos petrolers, el PLA també s'està incorporant en aplicacions de llarg termini, com l'automotriu i l'electrònica. No obstant això, per a aquest tipus d'aplicacions, el PLA posseeix algunes mancances, com una temperatura de degradació lleugerament més baixa a la d'altres polímers, la seva *heat distortion temperature* i la seva velocitat de cristallització, mentre que té altres propietats requerides en aquests sectors com ara la resistència a la flama, propietats aïllants de la conductivitat elèctrica, anti-UV, propietats de barrera als olors, etc. [3]

Per altra banda, en el context dels materials biocompostos, les fibres naturals són sovint considerades com a bones candidates a l'hora de reforçar els polímers biodegradables, ja que estan caracteritzades pel seu atractiu en quant a les seves propietats intrínseques, com ara les seves dimensions, una alta àrea superficial, la seva baixa densitat, una alta resistència mecànica, la possibilitat de reciclar-les en comparació a reforços com la fibra de vidre, el seu origen renovable, la seva biodegradabilitat i l'abundància en que es troben en el medi [1].

S'han realitzat diversos estudis sobre l'efecte de reforçar un polímer amb fibres naturals. Els resultats d'aquests estudis amb polipropilè són positius [4–8], i de relatiu èxit amb matrius com el PLA [9–11]. No obstant això, no s'han realitzat tants estudis utilitzant fibres tractades i sotmeses a diverses etapes de nanofibril·lació. Dels pocs articles que s'han escrit sobre materials compostos reforçats amb nanofibres de cel·lulosa (CNF), únicament una petita part d'aquests han aconseguit resultats satisfactoris [2,12–14]. Els principals problemes que s'han trobat a l'hora de realitzar

aquests nanomaterials han estat la dificultat d'obtenir una bona dispersió de les nanofibres en el polímer i la mala interfase que es genera entre ambdós components.

En aquest estudi s'ha decidit elaborar materials compostos formats per PLA com a matriu polimèrica per tots els avantatges ecològics descrits anteriorment. Aquest polímer s'ha reforçat utilitzant nanofibres de cel·lulosa tractades enzimàticament obtingudes a partir d'eucaliptus blanquejat. S'ha escollit l'eucaliptus pel seu origen biològic, la seva abundància en el medi ambient i el seu baix cost.

La principal dificultat d'aquest projecte ha estat aconseguir una bona interfase i dispersió entre el PLA i les CNF. La diferent naturalesa entre la matriu i el nanoreforç fa que ambdós productes tinguin una baixa afinitat i s'hagi de recórrer a un seguit de tractaments per tal d'aconseguir modificar els grups funcionals de les fibres i augmentar així les interaccions amb el PLA.

L'objectiu principal d'aquest projecte era produir un nanocompost respectuós amb el medi ambient. Per tant, s'ha tingut en compte que els diferents tractaments aplicats fossin el menys agressius possible, mediambientalment parlant. No obstant això, com es podrà comprovar en el transcurs d'aquest estudi, s'han provat alternatives menys sostenibles per tal de millorar tant la interfase com la dispersió d'ambdós components.

1.1 ESTAT DE L'ART

Fent una recerca bibliogràfica es poden trobar diversos estudis relacionats amb nanocompostos polimèrics, utilitzant com a reforç nanofibres de cel·lulosa [2,13–17]. Per tal de desenvolupar aquests nanocompostos s'han utilitzat una ampla gamma de matrius polimèriques, entre les quals es troba el PLA. No obstant això, el principal repte en la incorporació de nanocel·luloses en la matriu de PLA ha estat i segueix sent l'obtenció d'una bona interfase i dispersió entre les nanofibres i la matriu. L'alt grau d'interaccions entre la nanocel·lulosa suposa una dificultat addicional al dispersar-la en una matriu com la de PLA a més, les fortes interaccions intermoleculares entre les cadenes de cel·lulosa a causa dels enllaços d'hidrogen afavoreixen l'aglomeració del reforç. Per tant, la nanocel·lulosa ha de romandre dispersa en medi aquós o en

dissolvents polars després de la seva nanofibril·lació. A causa de la problemàtica en quant a la dispersió, molts estudis s'han basat en desenvolupar diverses estratègies químiques per tal de millorar la interfase generada entre el PLA i les nanofibres de cel·lulosa. La majoria dels estudis realitzats sobre aquest tema han obtingut com a resultat una disminució de les propietats mecàniques del producte final enfront de les de la de la pròpia matriu, actuant les nanofibres de cel·lulosa com a càrrega i no com a reforç.

Alguns exemples d'estudis realitzats anteriorment es detallen a continuació:

N.Herrera, A.Mathew i K.Oksman narren la dificultat d'afegir les CNF al PLA alimentant una extrusora i la tendència de la cel·lulosa a aglomerar-se quan s'asseca. Per tal de solucionar el problema, van estudiar una nova manera de dispersar les CNF en la matriu polimèrica mitjançant l'alimentació líquida de les CNF en suspensió aquosa, amb plastificant i/o dissolvents. Aquesta consistia en alimentar una extrusora de doble vis sens fi amb les CNF en suspensió aquosa. Durant l'extrusió s'eliminava el dissolvent a causa de l'elevada temperatura de processat. En aquest article s'explica la utilització d'un plastificant (GTA) en una base de PLA com a matriu polimèrica i l'addició posterior d'un 1% de CNF. Com a resultat van obtenir millores en quan a l'elongació de ruptura i en el treball de fractura, en canvi es van observar disminucions tan en resistència a tracció com en el mòdul de Young i un augment de la cristal·linitat i l'opacitat. La resistència a tracció va augmentar lleugerament en afegir les CNF respecte la obtinguda pel PLA plastificat, no obstant aquest valor continuava essent molt inferior al que presentava el PLA sense plastificar. La Taula 1.1 i la Figura 1.1 mostren respectivament, els resultats obtinguts en aquest estudi comentats anteriorment i la representació gràfica de la resistència a tracció obtinguda enfront l'elongació per cada cas estudiat [13].

Taula 1.1 Resultats obtinguts en l'estudi realitzat per Herrera, Mathew i Oskman [13]

Materials	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Work of fracture (MJ/m ³)
PLA	62.8 ± 3.7 ^a	3.8 ± 0.1 ^a	2.3 ± 0.3 ^a	0.9 ± 0.1 ^a
PLA-GTA	27.8 ± 0.8 ^{b,c}	1.2 ± 0.1 ^b	17.9 ± 2.3 ^b	4.4 ± 0.7 ^b
PLA-GTAw:a	26.2 ± 1.0 ^b	0.8 ± 0.1 ^c	24.5 ± 10.9 ^{b,c}	5.1 ± 1.8 ^b
PLA-GTAw:a-CNF	28.8 ± 0.4 ^c	0.8 ± 0.0 ^c	31.1 ± 8.3 ^c	8.0 ± 2.4 ^c

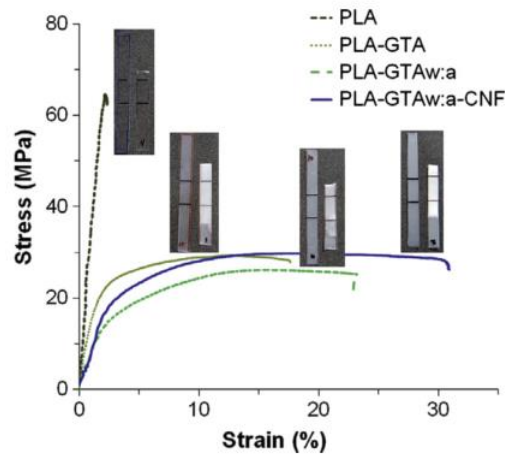


Figura 1.1 Representació gràfica dels resultats de l'assaig a tracció [13]

L'objectiu del treball de A.Iwatake, M.Nogi i H.Yano va ser la producció de materials compostos "verds" utilitzant PLA com a matriu polimèrica i cel·lulosa microfibril·lada (MFC) provinent de polpa de kraft blanquejada (NBKP) com a reforç natural. Es van avaluar diferents processos de producció del nanocompost de PLA reforçat amb un 5% en pes de MFC per aconseguir una dispersió uniforme del reforç. En un dels processos, les MFC en suspensió aquosa es van barrejar prèviament amb el PLA utilitzant un dissolvent orgànic (acetona) i seguidament es va eliminar el solvent per evaporació. El producte resultant es va mesclar en una extrusora de vis sens fi i finalment es va obtenir un film premssat que posteriorment va ser assajat a tracció. Aquest procés el van anomenar mètode del solvent. Per altra banda van dur a terme el mateix procés explicat anteriorment però sense la utilització de l'acetona, van afegir directament les MCF en suspensió aquosa al PLA i van seguir el procediment descrit anteriorment. Aquest últim procés el van anomenar mètode de mescla directa. A través de microscòpia electrònica van poder observar com les MFC es van dispersar millor seguint el mètode del solvent que el de la barreja directa, on es van trobar aglomeracions. Com es pot observar en el gràfic de la Figura 1.2 tan el mòdul de Young

com la resistència a tracció són superiors pel mètode del solvent que pel PLA en la seva naturalitat. El gràfic mostra com el mòdul de Young passa de 3,4GPa a 4,3GPa i la resistència a tracció de 56,2MPa a 66,0MPa. En canvi, pel cas del mètode de mescla directa no es van poder observar augments [17].

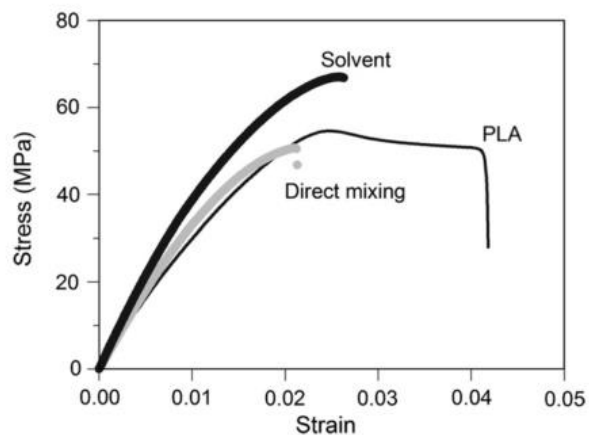


Figura 1.2 Representació gràfica de la corba resistència a tracció/elongació pels diferents mètodes [17]

Nakagaito et al. van idear un nou procés de fabricació de MC similar a la producció del paper el qual permet el desenvolupament de làmines fines de cel·lulosa microfibril·lada (MFC) uniformement dispersades amb fibres d'àcid polilàctic, aquestes làmines es van obtenir mitjançant un model per compressió de fulls apilats. Segons la bibliografia, el procediment emprat per Nakagaito és adequat per a la seva adaptació a escala industrial a causa dels alts rendiments i del baix temps de deshidratació. El procés que van idear consisteix primerament en realitzar una barreja de MFC en suspensió aquosa i fibres de PLA mitjançant un *Waring blender* i a continuació afegir un 1% en pes d'un agent de drenatge, en aquest cas van utilitzar poliàcrilàmida (PAM). Seguidament van abocar la suspensió obtinguda en un formador de fulls de paper i van dur a terme una filtració al buit amb l'ajuda d'una membrana amb una mida de porus adequada per tal de retenir les MFC. Un cop obtingudes les formetes, es van assecar i es van premsar a una pressió i temperatura determinades.

Els resultats obtinguts en aquest estudi presenten una evolució lineal de la resistència a tracció i del mòdul de Young a l'augmentar el contingut de MFC. Cal afegir que en cap moment es va dur a terme la comparativa amb la matriu de PLA ja que, segons

s'explica a l'article, va ser impossible realitzar l'assaig a tracció de la matriu a causa de la seva fragilitat. A la Figura 1.3 i a la Figura 1.4 es mostren els resultats obtinguts en l'assaig a tracció i el mòdul de Young respectivament.

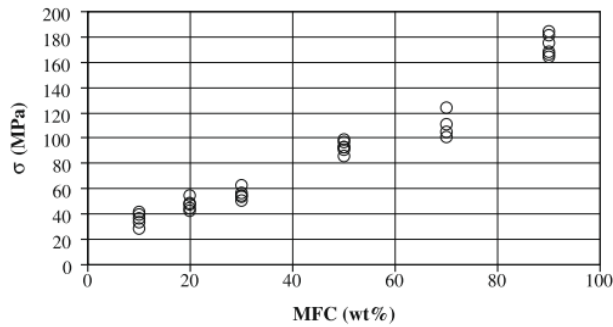


Figura 1.3 Evolució de la resistència a tracció dels materials compostos PLA/MFC en funció del contingut de MFC [12]

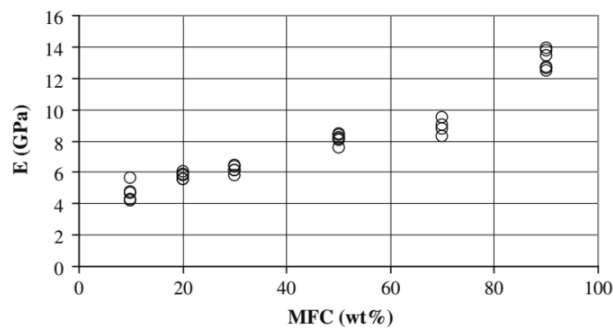


Figura 1.4 Evolució del mòdul de Young dels materials compostos PLA/MFC en funció del contingut de MFC [12]

En quant a estudis basats en reaccions químiques per tal de modificar la superfície de les CNF i millorar la seva interfase amb la matriu polimèrica, E.Robles i I.Urruzola parlen sobre una modificació superficial de les CNF a base de 3-aminopropiltriètoxissilà (ATS) per tal de millorar les propietats mecàniques, el caràcter hidròfob i la dispersió dins la matriu. Es va determinar que hi ha una relació inversament proporcional entre la quantitat de reforç i les propietats mecàniques, la qual cosa pot estar relacionada amb les aglomeracions i l'anisotropia del reforç dins la matriu. Val a dir que, en aquest estudi, s'ha pogut comprovar que les propietats mecàniques dels diferents MC formats han disminuït respecte les propietats que caracteritzen la pròpia matriu de PLA en la seva naturalesa. La Taula 1.2 mostra els resultats obtinguts en l'assaig a tracció, la resistència a la fractura i el mòdul de Young, en vermell es troben assenyalats els valors dels assajos mecànics corresponents als MC formats per CNF sense tractar

(BANS) i els corresponents a les CNF modificades superficialment (BANC) que van ser afegides a la matriu en diferents proporcions.

Taula 1.2 Resultats obtinguts per les diferents propietats mecàniques estudiades [18]

Material	UTS (MPa)	Strain at break (%)	Tensile modulus (GPa)
PLA	45 (2.31)	11 (8.80)	2.69 (3.05)
0.5% BAST	39(8.95)	10(4.35)	2.47 (2.40)
1.0% BAST	36(9.08)	9(5.43)	2.83 (1.97)
2.0% BAST	33(5.06)	8(6.75)	2.99 (2.22)
0.5% BABP	41 (7.27)	9(3.07)	3.19 (1.77)
1.0% BABP	37(7.27)	8(6.42)	1.20 (6.02)
2.0% BABP	31 (2.81)	6(5.36)	4.04 (0.37)
0.5% BANF	42(10.11)	9(16.30)	1.39 (3.83)
1.0% BANF	36(2.80)	8(5.02)	2.82 (2.63)
2.0% BANF	35(2.99)	8(2.35)	2.95 (1.28)
0.5% BANS	43(3.90)	14(1.52)	1.87 (2.52)
1.0% BANS	39(9.09)	11(7.08)	2.06 (5.32)
2.0% BANS	34(8.18)	8(6.49)	2.85 (2.32)
0.5% BANC	42(2.17)	9(6.08)	2.81 (0.93)
1.0% BANC	37(8.70)	8(5.06)	3.48 (1.87)
2.0% BANC	36(1.79)	6(14.95)	2.04 (9.04)
0.5% BADC	43(5.48)	13(5.87)	1.93 (9.87)
1.0% BADC	42(2.94)	10(7.89)	2.82 (3.02)
2.0% BADC	37(3.76)	9(9.95)	2.26 (3.30)

1.2 OBJECTIUS I ABAST

L'objectiu d'aquest estudi era aconseguir desenvolupar materials nanocompostos utilitzant com a matriu polimèrica àcid polilàctic (PLA) i com a reforç natural nanofibres de cel·lulosa (CNF) d'eucaliptus blanquejat. La intenció del desenvolupament d'aquests materials era obtenir una millora de les propietats mecàniques a tracció respecte a les de la matriu polimèrica.

Per tal de complir l'objectiu esmentat, es va plantejar primerament realitzar una cerca bibliogràfica sobre les tècniques existents utilitzades en el desenvolupament de nanocompostos de PLA reforçats amb nanofibres de cel·lulosa. Un cop analitzades les diferents tècniques i els corresponents resultats, es va procedir al disseny de diferents processos tenint en compte criteris de viabilitat industrial. En aquest sentit, es van produir CNF per hidròlisi enzimàtica i es van caracteritzar. Pel que fa al PLA, es va utilitzar PLA subministrat tant en forma de gransa com en forma de fibra per tal de ser utilitzat en les diferents metodologies de formació dels materials compostos.

Seguidament, es van elaborar diferents estratègies amb l'objectiu d'obtenir nanocompostos amb propietats físico-mecàniques superiors a les de la matriu. A priori, les principals estratègies que es pretenien adoptar són les següents:

- Liofilització de les CNF per afavorir la seva dispersió en la matriu de PLA.
- Mescla en Brabender de les CNF en suspensió aquosa i la matriu de PLA amb posterior injecció.
- Bescanvi de solvent (aigua per diglyme) durant la dispersió de les nanofibres i posterior formació de provetes per injecció.
- Dispersió de les CNF en la matriu mitjançant agitació en mitjà aquós, filtració i premsat en calent per a la formació de films.
- Dissolució del PLA en acetona amb la intenció d'afavorir la dispersió de les CNF en la matriu.
- Modificació química superficial amb AKD amb l'objectiu d'hidrofobitzar parcialment les CNF i millorar així la compatibilitat entre matriu i reforç.

2 FONAMENTS TEÒRICS

2.1 MATERIALS POLÍMERS

La paraula polímer prové etimològicament del grec i significa “molts membres o parts”. Químicament es defineix com un material constituït per macromolècules, les quals es formen per la unió de molècules de baix pes molecular enllaçades unes amb les altres per enllaços covalents. Aquestes unitats estructurals senzilles que donen origen als polímers reben el nom de monòmers (mono=un; mers=part) [19].

En funció de la varietat de monòmers que s'utilitzen en la producció d'un polímer, es poden classificar en [20]:

- *Homopolímers*: Tots els monòmers que constitueixen la cadena del polímer són iguals. Per exemple: polipropilè (PP), àcid polilàctic (PLA), poliamida 6 (PA6), policarbonat (PC), poliestirè (PS), etc.
- *Copolímers*: Estan formats per dos o més monòmers diferents. Per exemple: acrilonitril butadiè estirè (ABS), copolímer d'estirè i acrilonitril (SAN), copolímer d'estirè i butadiè (SBS), terpolímer etilè propilè (EPDM), etc.

La formació de les cadenes polimèriques poden ocórrer mitjançant les següents reaccions [20]:

- *Polimerització per addició*: procés al qual reaccionen monòmers susceptibles a polimerització radicalària o iònica que, progressivament, van afegint unitats a la cadena principal, i proporcionen macromolècules que són múltiples dels monòmers originals.
- *Polimerització per condensació*: Consisteix en la unió de un o més molècules diferents formant un polímer. S'obté a més del polímer un subproducte, per exemple l'aigua.

Els polímers també es poden classificar segons l'estructura de la seva cadena [20]:

- *Cadena lineal*: Sempre es repeteix el mateix tipus d'unió.
- *Cadena ramificada*: Cadenes laterals unides a la principal.
- *Cadena reticulada*: Entrecreuament de cadenes lineals mitjançant enllaços covalents, formant una xarxa tridimensional.

Aquestes estructures es relacionen amb un criteri de classificació dels materials polímers basat en la seva resposta mecànica davant la temperatura. Es classifiquen en els següents grups [20]:

- *Termoplàstics*: Les seves estructures són generalment lineals i/o ramificades i la gran majoria han polimeritzat per addició (PE, PVC, PP), si bé n'hi ha alguns que provenen de processos de condensació (PA, PET). La seva duresa i resistència disminueixen en augmentar la temperatura i endureixen amb el refredament, de manera reversible, tot permetent el seu conformat per injecció, extrusió, termoconformat, etc.
- *Termostables*: Són polímers amb estructura reticulada/entrecreuada, que reticulen amb l'increment de la temperatura i guanyen duresa durant aquest procés. Aquesta estructura entrecreuada fa que no presentin una temperatura de fusió, per tant ni s'estoven amb la temperatura ni poden fluir per ser conformats a través de les tècniques utilitzades pels termoplàstics. La gran majoria són polímers formats per condensació. Alguns exemples serien: poliuretà, resines epoxi, urea-formaldehid, etc. Són generalment rígids i resistents però presenten valors baixos o nuls de ductilitat i poca tenacitat (fràgils).
- *Elastòmers*: tenen una estructura lineal lleugerament entrecreuada que permet llibertat de moviment molecular (flexibilitat), però que al ser deformats notablement a temperatures superiors a la transició vítria, recuperen fàcilment la forma i dimensions inicials (comportament gomós).

Per altra banda, els polímers es poden classificar segons el seu origen:

- *Polímers biodegradables*
 - *Biopolímers*
 - *Extrets de bio-massa*
 - Proteïnes (soja, gluten, caseïna..)
 - Polisacàrids (midó, cel·lulosa, acetat de cel·lulosa...)
 - *Sintetitzats a partir de bio-monòmers*
 - Àcid polilàctic (PLA)
 - Polivinilalcohol (PVA)
 - *Produïts per microorganismes*
 - Polihidroxialcanoats (PHA's)
 - *Polímers provinents de fonts NO renovables*
 - Policaprolactona, polièsteramida...
- *Polímers NO biodegradables*
 - *Provinents de fonts no renovables* (HDPE, LDPE, PS, PP, PET...)
 - *Provinents de fonts renovables* (Poliamida 11, a part, actualment s'han desenvolupat rutes sintètiques per obtenir polímers com el PET o el PE a partir de recursos naturals).

La matriu polimèrica utilitzada en aquest projecte (PLA) es classifica dins dels polímers biodegradables sintetitzats a partir de monòmers obtinguts mitjançant processos biotecnològics, per aquest motiu, es procedeix a una explicació més detallada d'aquests.

2.1.1 Biopolímers

La inestabilitat dels preus internacionals del petroli, la situació geopolítica de les regions que posseeixen les grans reserves mundials i la preocupació global sobre la necessitat de promoure el desenvolupament de tecnologies que disminueixin la emissió de gasos d'efecte hivernacle, com el CO₂, han impulsat la producció de productes químics a partir de matèries primeres basades en fonts renovables.

El reciclatge és i serà una solució per a la reducció de la dependència dels recursos fòssils; no obstant això, l'empitjorament de propietats dels polímers en cada processat suposa un gran inconvenient i és per aquest motiu que el reciclatge no és una alternativa efectiva per tots els plàstics. Els biopolímers, que procedeixen de recursos renovables, s'han convertit en una interessant alternativa als polímers provinents de recursos fòssils. Aquests materials poden processar-se mitjançant les mateixes tecnologies de transformació que els materials termoplàstics convencionals, tals com l'extrusió, injecció, termoformat o bufat.

El terme biodegradació en el camp dels polímers fa referència a la degradació del polímer mitjançant processos hidrolítics provocats per l'atac de microorganismes.

Els biopolímers es divideixen principalment entre els que estan basats en recursos renovables o extrets de la biomassa i els degradables que satisfan tots els criteris de les normes científicament reconegudes a nivell europeu per la biodegradabilitat i el compostatge de plàstics i productes plàstics (EN-13435 i EN-14995, ISO-17088 o ASTM-D-6400) [21], [22], [23] i [24] respectivament. Els primers no són necessàriament biodegradables o compostables, tot i que la majoria ho són. Els del segon grup, no necessàriament han de ser basats en matèries primeres renovables per complir la norma, ja que la biodegradabilitat està relacionada amb l'estructura química i no amb l'origen de les matèries primes.

Per tant, els polímers biodegradables poden classificar-se en tres grups segons el seu procés sintètic: polímers biodegradables obtinguts a partir de recursos fòssils, biopolímers sintetitzats a partir de monòmers extrets de recursos naturals i biopolímers produïts per processos biotecnològics. Aquest projecte està centrat en l'àcid polilàctic ja que és la matriu escollida per desenvolupar els materials compostos, aquest pertany al segon subgrup esmentat [25].

2.1.2 Àcid polilàctic (PLA)

L'àcid polilàctic (PLA) és un polímer sintètic termoplàstic de la família dels alfa-hidroxiàcids o polièsters alifàtics derivat de l'àcid làctic. És un material molt versàtil provinent de matèries renovables com la remolatxa sucrera, canyes de sucre, blat de moro i altres productes rics en midó. L'àcid làctic o 2-hidroxi-propionic és un àcid orgànic que es troba en la naturalesa en les formes enantiomèriques L(+) o D(-). Aquest es produeix per fermentació anaeròbia de substrats que contenen carboni, ja siguin purs (glucosa, lactosa) o impurs (midó i barreges) amb bacteries i fongs. Les molècules de PLA poden ser sintetitzades mitjançant un procés de polimerització per condensació de l'àcid làctic a una temperatura mínima de 120°C o per sota d'aquesta en presència de catalitzadors. Mitjançant aquest mètode, només és possible obtenir polímers de baix pes molecular (PM<10000). Per a l'obtenció de polímers d'elevat pes molecular, és necessari tenir com a material de partida els dímers cíclics de l'àcid, en presència de catalitzadors i en condicions controlades de temperatura i pressió.

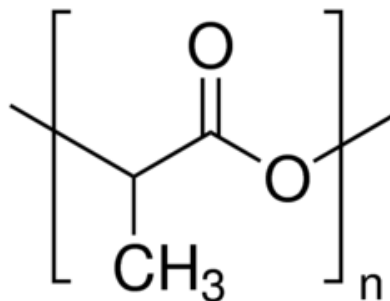


Figura 2.1 Estructura química del PLA [26]

Entre els avantatges que presenta el PLA es troba que és un polímer compostable i reciclable tot i la decaiguda de propietats mecàniques [27]. La seva biodegradació dóna lloc a diòxid de carboni, aigua i altres molècules de baix pes molecular. Addicionalment, és un polímer biocompatible, és a dir, no produeix efectes tòxics o cancerígens en els teixits locals. Pot ser processat per injecció, extrusió, bufat, termoformat i filat de fibres. Per altra banda, es requereix un 25-55% menys d'energia per la producció de PLA respecte als polímers basats en petroli.

Aquest polímer es caracteritza per unes bones propietats mecàniques en comparació amb les d'altres polímers termoplàstics. El PLA també presenta bones propietats barrera davant d'olors i sabors. De la mateixa manera, té una alta resistència als greixos i olis, per la qual cosa és un polímer apropiat per l'envasat d'olis i productes secs [25].

L'àcid polilàctic és un polímer brillant, incolor i rígid amb propietats semblants a les del poliestirè. El polímer amorf és soluble en els dissolvents orgànics més comuns, com ara les cetones, el tetrahidrofurà (THF), benzè, acetonitril, dioxà i dissolvents clorats. En canvi, el material cristal·lí és només soluble en dissolvents clorats o benzè a temperatures elevades [28].

Aquest polímer presenta unes propietats mecàniques que fan que sigui útil per a una àmplia gamma d'aplicacions com envasos per aliments, coberts i gots d'un sol ús, membranes d'alliberament lent per a l'administració de fàrmacs i en l'obtenció de prototips a través de la impressió 3D. No obstant això, la utilització a gran escala del PLA està restringit per algunes de les seves deficiències, com ara la seva fragilitat, l'oferta limitada i un major cost d'aquest en comparació amb els polímers de gran consum com el polietilè i el polipropilè [10].

2.2 NANOFIBRES DE CEL·LULOSA

La cel·lulosa és el component més abundant de la biomassa vegetal, es troba sobretot en les parets cel·lulars de la planta, no obstant també és produïda per algues i bacteris. La cel·lulosa és un polisacàrid semicristal·lí que apareix a la natura en forma de fibra amb un diàmetre que va de 5 a 20 micròmetres i una longitud en un interval de 0,5mm fins a diversos mil·límetres. Aquesta té una estructura lineal o fibrosa, en la qual s'estableixen múltiples enllaços d'hidrogen entre els grups hidroxils de varies cadenes de glucosa juxtaposades (Figura 2.2), fent-les impenetrables a l'aigua, la qual cosa fa que sigui insoluble en aquest medi.

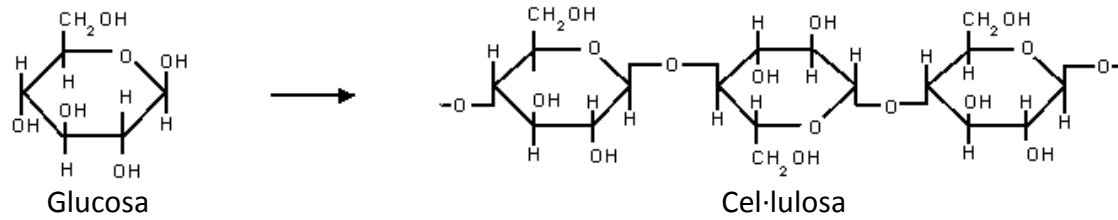


Figura 2.2 Formació de la cadena de cel·lulosa a partir de la molècula de glucosa

La principal font de cel·lulosa és la fusta, que es pot classificar en *softwood* com el pi i *hardwood* com l'eucaliptus (material utilitzat en aquest estudi). A part, també es poden obtenir recursos cel·lulòsics a partir de plantes anuals o residus agrícoles. Habitualment, l'obtenció de nanocel·lulosa es fa a partir de qualsevol d'aquestes fonts, no obstant això, aquestes fibres solen ser blanquejades i deslignificades prèviament [29].

Durant els anys 80 els laboratoris de l'ITT Rayonier de New Jersey (USA) van estudiar la producció del que van anomenar *microfibrillated cellulose* (MFC) a partir d'una patent elaborada per Turbak i Snyder l'any 1985 [30]. La dificultat en la seva desestructuració i l'elevat consum d'energia va conduir a l'estudi de possibles tractaments abans del desfibrat mecànic obtenint així fibres amb unes dimensions d'escala micromètrica i nanomètrica depenent del seu nivell de desestructuració. El procés comú de producció de les CNF consisteix en una primera etapa de pretractament de la fibra i una segona de desestructuració d'aquesta. Finalment, les nanofibres solen ser caracteritzades per determinar les seves propietats físico-químiques. La Figura 2.3 mostra les tres etapes principals de la producció i caracterització de CNF, amb les diferents opcions de tractament i metodologies per cadascuna d'elles.

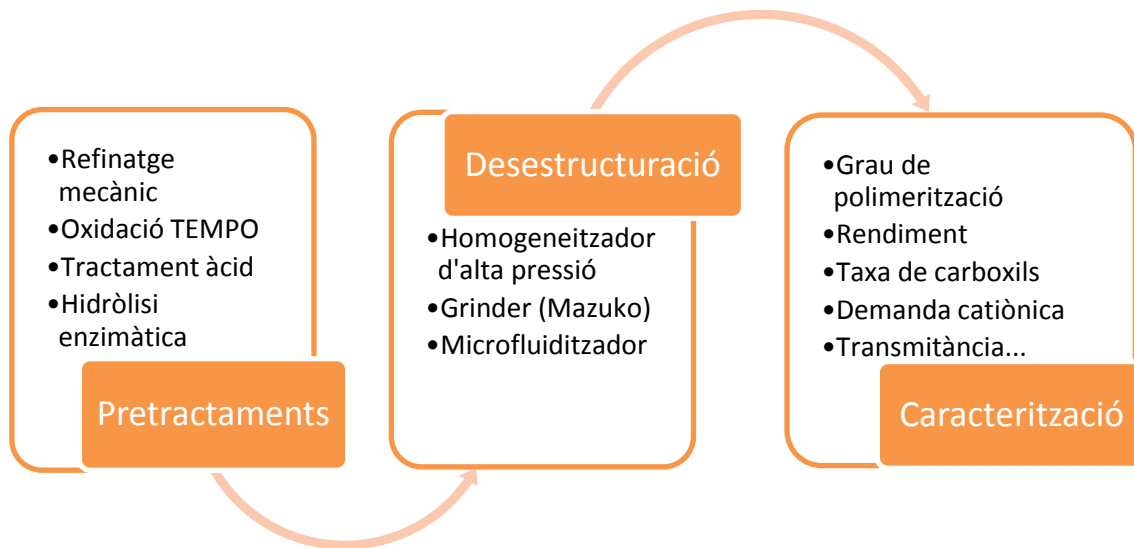


Figura 2.3 Etapes en la producció de les CNF

La primera etapa pot estar formada per una o varies combinacions de les diferents metodologies presentades en la Figura 2.3. Entre els diferents pretractaments de la fibra, es troba el refinatge mecànic desenvolupat amb equips com el PFI o la Pila Valley que normalment es combina amb altres pretractaments.

Un dels tractaments més utilitzats en l'elaboració de CNF pels seus alts rendiments obtinguts és l'oxidació de la fibra a pH bàsic utilitzant 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO) com a catalitzador i bromur sòdic i hipoclorit sòdic com a reactius oxidants [31]. Principalment aquest pretractament consisteix en l'oxidació selectiva dels grups hidroxils del carboni 6 de la cel·lulosa, a grups funcionals carboxílics i grups aldehids amb alta càrrega iònica.

Un tercer pretractament utilitzat en la producció de CNF és la hidròlisi àcida [32] que consisteix en la introducció de grups sulfats de càrrega negativa en la superfície de la cel·lulosa, mitjançant l'addició d'àcid sulfúric. Aquest fet provoca forces de repulsió electrostàtiques entre les microfibrilles produint un trencament en l'estructura de la cel·lulosa.

Finalment, el darrer pretractament possible és la hidròlisi enzimàtica que ha estat l'utilitzat en la producció de CNF d'aquest projecte. Les aplicacions biotecnològiques

dels enzims que hidrolitzen la cel·lulosa, és a dir, les cel·lulases, han proporcionat elevats beneficis econòmics i ambientals. Les cel·lulases es divideixen en tres subgrups: endoglucanases, cel·lobiohidrolases i beta-glucosidases [33]. Les endoglucanases són els enzims més efectius en la interacció amb les parts amorfes, però presenten una baixa activitat davant la part cristal·lina. En aquest projecte s'ha treballat amb aquest tipus de cel·lulosa que catalitza el trencament aleatori dels enllaços interns de la cadena de cel·lulosa. L'any 2007 es van publicar els primers articles en els que s'avaluava la possibilitat de substituir els reactius químics per enzims d'aquest tipus [29,34]. En ambdós casos es va determinar que la combinació del refinatge mecànic i la hidròlisi enzimàtica permetia una posterior desestructuració per a l'obtenció de CNF.

En quant a la segona etapa en la producció de CNF, que es tracta de desestructurar la fibra pretractada, un dels mètodes més utilitzats i el que s'ha usat en aquest projecte és la homogeneïtzació mecànica de la fibra a elevades pressions. Consisteix en fer passar una suspensió aquosa de fibres de cel·lulosa a una concentració entre 1-2% (p/p) per un equip homogeneïtzador d'alta pressió. El pas de la suspensió a través de la vàlvula i l'anell d'impacte de l'equip provoca que les fibres siguin sotmeses a dues etapes de desestructuració a 300 i 600 bars de pressió. Així doncs, les fibres queden sotmeses a elevades forces d'impacte i cisalla provocant la seva nanofibril·lació.

Un altre mètode utilitzat en la desestructuració de la fibra és el Grinder (Mazuko), es tracta d'un aparell format per dos plats amb petites ranures a la superfície que giren a través d'un rotor, la suspensió aquosa de CNF passa a través d'aquests plats produint així la nanofibril·lació a causa de les forces de cisalla produïdes. Per últim, un altre mètode utilitzat en la desestructuració de la fibra es la microfluidització. Aquest mètode mostra semblances amb la homogeneïtzació a elevades pressions i consisteix en sotmetre les fibres a alta pressió en una cambra d'interacció, on són sotmeses a forces de cisalla provocades per les col·lisions amb les parets de l'equip i entre les pròpies fibres.

Finalment, es duu a terme la caracterització de les nanofibres resultants per tal de conèixer les seves propietats. Les principals característiques són el grau de

polimerització, la taxa de carboxils, el rendiment, la demanda catiònica i la transmitància, entre d'altres.

2.3 MATERIAL COMPOST

Els materials compostos (MC) són aquells obtinguts natural o artificialment per la unió de dos o més materials immiscibles entre ells per tal de combinar les propietats de cadascun dels seus constituents. Els materials compostos estan formats per dues fases: una continua anomenada matriu i una altra dispersa anomenada reforç. Una de les funcions habituals dels reforços és augmentar les propietats mecàniques de la matriu. La matriu transmet els esforços al reforç, dóna forma i protegeix els reforços d'agents químics i ambientals. La mescla de dos materials immiscibles entre ells provoca l'aparició d'un espai entre aquests, anomenat interfase.

Les propietats d'un material compost les determinen tres factors:

- Les propietats dels diferents materials utilitzats en la producció de MC.
- Les característiques geomètriques del reforç i la seva disposició.
- La qualitat en la interacció entre matriu i reforços (interfase).

2.3.1 Classificació dels MC segons la matriu

En primer lloc, la matriu d'un material compost uneix i suporta el reforç. Per altra banda actua com a medi de distribució i transmissió d'esforços al reforç. La matriu també és l'encarregada de protegir el reforç i evitar la propagació de fractures, essent també la principal responsable del control de les propietats elèctriques i de protegir el reforç del deteriorament químic.

Els materials compostos es poden classificar seguint varis criteris. Un dels més utilitzats és la classificació segons el tipus de matriu utilitzada.

- *Materials compostos de matriu metàl·lica (MMC)*: Els més utilitzats són els d'aliatges d'alumini, titani i magnesi. Les principals avantatges que presenten són una major duració, una elevada conductivitat tèrmica i elèctrica, no

absorbeixen humitat i tenen una major resistència al desgast. El principal inconvenient és el seu alt preu.

- *Materials compostos de matriu ceràmica (CMC)*: Els més utilitzats són els d'alúmina i carbur de silici. Destaquen per la seva resistència a temperatures elevades, a més, presenten una elevada resistència a la compressió i són químicament inerts. Per altra banda, el principal inconvenient és la seva fragilitat.
- *Materials compostos de matriu polimèrica (PMC)*: Presenten una baixa densitat i una senzilla processabilitat que possibilita la obtenció de peces amb geometries complexes que fan que siguin, juntament amb el seu relatiu baix cost, els més utilitzats en l'actualitat. El present estudi està basat en aquest tipus de materials compostos. Per aquest motiu, a continuació, es procedeix a una explicació més detallada.

Materials compostos de matriu polimèrica

En quant als materials compostos de matriu polimèrica, es poden definir com a materials amb bones propietats mecàniques. Depenent de la matriu utilitzada, poden presentar una bona resistència a la corrosió i als agents químics i poden ser modelats amb les mateixes tècniques de transformació que els materials polimèrics. Solen ser reforçats amb fibres, ja siguin sintètiques, inorgàniques o naturals [19].

Els materials compostos amb matriu polimèrica són utilitzats en molts sectors com per exemple el de l'automoció i l'aeroespacial.

2.3.2 Classificació dels MC segons el reforç

El reforç d'un material compost és la fase que proporciona un augment de les propietats mecàniques al nou material. Aquest, pot estar compost per partícules o fibres. En aquest projecte s'ha reforçat la matriu amb un reforç fibrós, per aquest motiu la classificació i explicació del reforç es centrarà en aquest format.

Tot i les altes resistències dels reforços en forma de fibra, la seva eficiència no és òptima a causa de la seva fragilitat i les dificultats de transformació en peça final. Això fa necessari combinar-les amb una matriu que, a més, les protegeixi de factors externs.

Les fibres poden fabricar-se a partir de diferents materials tals com metalls, bor o materials ceràmics com el carbur de silici (SiC) amb una elevada resistència tèrmica. Tant les fibres de bor com les de carbur de silici són molt cares i s'utilitzen únicament en aplicacions on els requeriments justifiquen el seu elevat cost. En el reforç de plàstics s'utilitzen normalment fibres inorgàniques com les de fibres de carboni o de vidre, o bé sintètiques com l'aramida o el polietilè d'ultra alt pes molecular (UHMWPE). No obstant, des de fa unes dècades s'estan incorporant fibres naturals ja que ofereixen diferents avantatges:

1. Són fibres més flexibles que la fibra de vidre. Això fa que siguin més reciclables.
2. Permeten l'aprofitament de residus agroforestals.

A continuació es mostra una classificació de les fibres més utilitzades en el reforç de materials compostos polimèrics [35]:

- *Fibres inorgàniques*
 - *Fibra de vidre*: Filament continu o discontinu obtingut a partir de l'estirament de vidre fos. Els enllaços covalents entre el silici i els àtoms d'oxigen confereixen l'elevada resistència d'aquestes fibres. Els àtoms integren una retícula tridimensional amb estructura amorfa, per aquesta raó les fibres de vidre posseeixen característiques isotròpiques.
 - *Fibres de carboni*: Fibra constituïda per milers de fibres de carboni amb un diàmetre d'entre 5-10 micròmetres. Es produeix a partir del poliacrilonitril sotmès a una etapa d'oxidació, una segona etapa de carbonització i finalment a la grafitació.
- *Fibres sintètiques*
 - *Fibres d'aramida*: L'aramida està constituïda per grups amida i anells aromàtics que proporcionen a la fibra una elevada estabilitat tèrmica. Aquesta fibra s'obté a partir d'una solució d'amida aromàtica en àcid

sulfúric, filant-la i estirant-la. D'aquesta manera les cadenes moleculars s'orienten en la direcció de la fibra i formen estructures cristal·lines proporcionant a la fibra una gran resistència a l'impacte i una alta capacitat d'absorció d'energia.

- *Fibres de polietilè:* Es fabrica per un procés de filat en gel en el qual es dissol UHMWPE (*Ultra High Molecular Weight Polyethylene*) a alta temperatura, es fila i es refreda en un bany d'aigua. L'UHMWPE es sotmet a una relació d'estirament fins a cent vegades la seva longitud inicial i s'elimina al mateix temps el dissolvent residual mitjançant un segon escalfament. Posseeixen un inferior punt de fusió, però una superior capacitat de treball en comparació amb les d'aramida. La seva densitat és inferior a la de l'aigua i presenta una bona resistència química.

- *Fibres naturals:*

Les fibres naturals utilitzades a l'indústria dels polímers provenen de fonts vegetals, principalment serradures. Aquests estan compostos generalment de microfilaments de cel·lulosa (50-55%) i hemicel·lulosa (10-20%) units per una matriu que pot ser pectina o lignina (20-30%) i extractius orgànics (1-2%). Aquests percentatges variaran depenent del tipus de fibra utilitzada (softwood o hardwood). Aquests components es degraden a temperatures relativament baixes, la qual cosa pot limitar l'ús d'aquestes fibres en els polímers termoplàstics que necessitin altes temperatures de processat. La cel·lulosa és el component que proporciona l'augment de les propietats mecàniques al material.

2.3.3 Mecanismes d'adhesió entre la matriu i el reforç

La unió entre la fibra i la matriu és important per a la transmissió d'esforços des de la matriu a les fibres. Sense una bona unió entre ambdós components no s'observarà cap efecte de reforç del conjunt en el MC. Els principals mecanismes d'unió són els següents [35]:

- *Unions químiques amb enllaços covalents:* Aquest tipus d'unió, que és la més forta, resulta de l'enllaç de grups funcionals reactius de la superfície de la fibra amb la matriu.
- *Adsorció i humectació:* Quan la tensió superficial de la fibra és superior o igual a la de la matriu, es garanteix una bona impregnació de la fibra pel sistema de la matriu.
- *Interdifusió:* Es tracta de la difusió de molècules d'un component amb les de l'altre. La resistència d'aquesta unió dependrà del nombre d'entrecreuaments entre les diferents cadenes i de la força de les interaccions intermoleculares entre les molècules que intervinguin en la interdifusió.
- *Atracció electrostàtica:* Aquest tipus d'unió es dona quan existeix una diferència en la càrrega electrostàtica entre les dues superfícies de contacte.
- *Unió mecànica:* La matriu s'adhereix a la fibra a través de les seves rugositats, esquerdes i porus presents en la seva superfície.

Els materials compostos elaborats en aquest projecte estan formats per una matriu d'àcid polilàctic reforçada amb nanofibres de cel·lulosa. Les característiques generals d'ambdós han estat descrites anteriorment.

3 MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

3.1 MATERIALS I REACTIUS

En aquest apartat es descriuen els principals materials i reactius utilitzats durant el desenvolupament d'aquest treball final de grau.

3.1.1 Pasta blanquejada d'eucaliptus

La matèria prima que es va utilitzar en aquest projecte per l'elaboració de les nanofibres, que posteriorment van ser utilitzades en la formació de materials nanocompostos, va ser la pasta química blanquejada d'eucaliptus. Aquesta va ser proporcionada en forma de làmines amb una longitud de fibra de 0,775 mm i un diàmetre de 16,1 μm per l'empresa Torraspapel, S.A (Sarrià de Ter, Espanya).

3.1.2 Enzim

L'enzim utilitzat en la hidròlisi enzimàtica per tal d'elaborar les CNF va ser el preparat enzimàtic Novozym 476, que conté bàsicament endo- β -1,4-glucanasses, de la marca Novozymes (Bagsvaerd, Dinamarca). Aquest producte comercial conté un 2% de cel·lulasa que hidrolitza els enllaços (1,4)-beta-D-glucosídics de la cel·lulosa i altres beta-D-glucans, amb una activitat declarada de 4500 CNU-CA/g, avaluada sobre un suport de carboximetil cel·lulosa (CMC).

3.1.3 Àcid polilàctic (PLA)

La matriu polimèrica escollida per tal de ser utilitzada en la producció dels nanocompostos va ser l'àcid polilàctic (PLA). La seva biodegradabilitat va ser el principal motiu que va portar a escollir aquest polímer en la formació dels nanocompostos. El PLA ha estat utilitzat en dos formats diferents: *pellet* amb un diàmetre de 5 mm i fibra amb una longitud de 3,5 mm i un diàmetre de 10 – 15 μm . El *pellet* ha estat proporcionat per l'empresa NatureWorks LLC (Minneapolis, EEUU) i la fibra per l'empresa Unitika Fibers Ltd. (Tòquio, Japó).

3.1.4 Diglyme

El dietilenglicol dimetil èter (diglyme) és un dissolvent amb un alt punt d'ebullició. És un líquid clar, incolor amb una lleugera olor similar a l'èter. És miscible en aigua, alcohols, èter dietílic i en hidrocarburs. S'utilitza principalment com a dissolvent en reaccions orgàniques. La seva estabilitat, inclús a valors de pH elevats, fa que sigui un dissolvent excel·lent per a reaccions amb bases o que requereixin altes temperatures. Aquest producte ha estat subministrat per Clariant Produkte GmbH (Burgkirchen, Alemanya).

3.1.5 Acetona

L'acetona o propanona és un compost químic del grup de les cetones que es troba de manera natural en el medi ambient. A temperatura ambient es presenta com un líquid incolor amb una olor característica. S'evapora fàcilment, és inflamable i soluble en aigua.

L'acetona utilitzada té una concentració superior al 99.5% i ha estat proporcionada per Scharlau Chemie S.A (Barcelona, Espanya).

3.1.6 Dímer d'alkil cetè (AKD)

L'AKD és un producte líquid d'origen sintètic normalment utilitzant en la indústria del paper. Actua internament en la pasta del paper com a encolant fent que les fibres de cel·lulosa siguin menys absorbents.

L'AKD utilitzat ha estat proporcionat per Torraspapel, S.A. (Sant Joan les Fonts, Espanya).

3.2 MÈTODES I EQUIPS

En aquest apartat es descriuen els mètodes utilitzats per tal d'aconseguir elaborar materials nanocompostos i també s'esmenten tots els equips utilitzats en la seva fabricació.

3.2.1 Producció de nanofibres de cel·lulosa (CNF)

Per a la obtenció de les CNF es va aplicar primerament un pretractament a la fibra d'eucaliptus blanquejada en dues etapes: un refinatge mecànic i una hidròlisi enzimàtica. Posteriorment, es va procedir a una desestructuració mecànica. Seguidament es detalla el procediment emprat.

Pretractaments de la fibra

Refinatge mecànic

Es va partir d'una fibra d'eucaliptus blanquejada en forma de làmina gruixuda la qual tenia una sequedat molt pròxima al 100%. Per tal de produir nanofibres, primerament es va desintegrar la pasta amb l'ajuda d'un pulper de laboratori amb rotor pla (ISP) treballant a una consistència del 1,5% durant 15 minuts a 3000 rev/min. Per fer-ho, es van abocar 30 g secs de pasta i es van diluir en 2 L amb aigua per tal d'obtenir una suspensió del 1,5%. Posteriorment, la fibra desintegrada es va filtrar al buit utilitzant un filtre amb un porus de 0,4 µm de diàmetre.

A continuació es va dur a terme el refí mecànic de la polpa seguint la norma ISO 5264-2:2011 [36].

El refí mecànic de la polpa permet incrementar el nivell d'hidratació de les fibres augmentant la superfície específica d'aquestes i fent que siguin més accessibles a l'atac de l'enzim [34].

Aquest pas es va realitzar mitjançant un aparell de refí (PFI), model NPFI 02 el qual es pot observar a la Figura 3.1. Permet unes condicions de treball de 30 g de pasta seca a una consistència del 10% obtenint, per tant, una suspensió aquosa de 300 g. Aquest

aparell treballa de manera que els 300 g de la suspensió van ser col·locats uniformement a les parets de l'estator. A continuació es va programar l'aturada de l'aparell quan assolís les 4000 revolucions, amb una velocitat de 1410 rpm. Seguidament, amb l'ajuda dels comandaments de l'aparell, es va abaixar el rotor i es va encaixar la tapa. A continuació es va accionar el botó "TEST", el qual fa que s'iniciï el funcionament de l'aparell. En pocs segons es podia escoltar un canvi sonor, moment que indicava que calia pujar la palanca lateral per tal d'apropar el rotor a l'estator. Era en aquell moment quan començaven a contar les revolucions. Un cop complides les 4000 revolucions programades, es va abaixar la palanca lateral tornant-la a la posició inicial i separant el rotor de l'estator. Quan l'aparell es va aturar completament, es va elevar la tapa i el rotor per tal de poder retirar la pasta refinada. Finalment, calia netejar l'aparell i determinar la sequedat de la pasta resultant per tal de realitzar càlculs posteriors.



Figura 3.1 Equip de refi PFI [37]

Hidròlisi enzimàtica

Les fibres refinades obtingudes en la primera etapa del pretractament van ser sotmeses a una hidròlisi enzimàtica, utilitzant el preparat enzimàtic Novozym 476.

Per dur a terme la reacció enzimàtica es va utilitzar un reactor encamiset a pressió atmosfèrica amb control de temperatura. Es va preparar una suspensió aquosa al 5% amb les fibres refinades anteriorment portant-la a un pH 5 mitjançant l'addició d'un tampó àcid d'acètic-acetat 1 M. Les quantitats de pasta i tampó que calia abocar al reactor es van calcular considerant les següents premisses:

- La suspensió havia d'estar al 5% respecte fibra i per tant primerament calia conèixer la quantitat total de suspensió que s'obtindria un cop tot estigués abocat dins el reactor. Per fer-ho es va realitzar el càlcul mostrat en l'Equació 3.1. Aquest és un exemple de càlcul per una quantitat de pasta de 300 g.
- La proporció corresponent al tampó va ser d'un 10% respecte el total de la suspensió (Equació 3.2). Un cop conegudes les quantitats necessàries, es va abocar tot dins el reactor amb la quantitat d'aigua necessària per tal d'assolir el 5% i es va portar a una temperatura de 50°C.
- Una vegada assolida la temperatura de treball, es va afegir la quantitat d'enzim necessària corresponent a un 0,8% respecte el pes de fibra (Equació 3.3) i es va deixar reaccionar la suspensió durant 4h.

$$300 \text{ g} \cdot \frac{100}{5} = 6000 \text{ g suspensió} \quad \text{Equació 3.1}$$

$$\frac{10}{100} \cdot 6000 = 600 \text{ g tampó} \quad \text{Equació 3.2}$$

$$300 \cdot \frac{0,8}{100} = 2,4 \text{ mL enzim} \quad \text{Equació 3.3}$$

Un cop finalitzat el temps de reacció, es va buidar ràpidament el reactor i es va aturar la reacció enzimàtica afegint aigua freda abundant fins haver eliminat completament el tampó i l'enzim sobrant. Finalment es va centrifugar la suspensió per tal d'eliminar l'excés d'aigua.

Desestructuració de la fibra

La desestructuració mecànica de les fibres pretractades es va realitzar mitjançant un homogeneïtzador d'alta pressió Panda Plus fabricat per l'empresa Gea Niro Soavi, S.A (Parma, Itàlia), el qual es pot observar en la Figura 3.2. L'homogeneïtzador és un aparell basat en el pas a elevades pressions d'una suspensió fibrosa a través d'un orifici de dimensions molt reduïdes situat en un anell de compressió. El pas a través d'aquest orifici genera forces d'impacte i forces de fricció tant entre les fibres i les parets com entre elles mateixes originant així la desestructuració de la fibra.

Per tal de realitzar el procés de desestructuració es va portar la fibra pretractada a una consistència de l'1%. Llavors es va seguir un patró de desestructuració de 3 passades a 300 bar i de 7 passades a 600 bar.



Figura 3.2 Homogeneïtzador d'alta pressió [38].

3.2.2 Determinació de la sequedat de la pasta

La determinació de la sequedat de la pasta es va realitzar amb una termobalança de l'empresa IDMtest (Guipúscoa, Espanya) com la que es mostra en la Figura 3.3.

El procediment va consistir en agafar 2 grams de pasta i esmicolar-los de tal manera que quedessin ben repartits sobre la safata de l'aparell. Seguidament es va abaixar la tapa i l'aparell va escalfar automàticament la fibra a través de resistències elèctriques provocant l'evaporació de l'aigua existent. La termobalança realitza pesades continuades i quan aquesta detecta que el pes es manté constant, s'atura i mostra el valor de la sequedat [%] al *display*.



Figura 3.3 Termobalança

3.2.3 Caracterització de les nanofibres

A continuació es descriuen els equips i mètodes utilitzats per caracteritzar les CNF i conèixer les seves propietats.

Determinació de la consistència

Tot i que la consistència de les nanofibres no és un paràmetre que porti informació sobre les propietats d'aquestes, és un valor important per tal d'incorporar la quantitat de CNF desitjada a la matriu de PLA. A més, informa sobre la quantitat de CNF seques presents en la suspensió.

La consistència de les CNF es determina a través d'una gravimetria. El procediment emprat va consistir en pesar una quantitat exacte de CNF en suspensió aquosa en un vidre de rellotge prèviament assecat a 105°C i del qual se n'hauria anotat la tara anteriorment. Llavors es va introduir el vidre de rellotge amb la mostra a l'estufa a 105°C fins a l'obtenció d'un pes constant. A continuació es va introduir el vidre de rellotge al dessecador per tal de refredar-lo sense que aquest agafés humitat i llavors es va pesar en una balança analítica. Finalment es va aplicar l'Equació 3.4 per tal de conèixer el valor de la consistència.

$$\text{consistència (\%)} = \frac{\text{pes mostra seca}}{\text{pes mostra inicial}} \cdot 100 \quad \text{Equació 3.4}$$

Determinació del rendiment

El rendiment de les CNF permet conèixer la quantitat de fibres que han estat nanofibril·lades al final del procés.

Per tal de determinar el rendiment de les nanofibres, primerament es va centrifugar a 4500 rpm durant 20 minuts una suspensió al 0,2% de CNF. D'aquesta manera es va poder aïllar la fracció nanofibril·lada (corresponent al sobrenedant) i la que no havia estat nanofibril·lada (corresponent al sediment). El sediment obtingut es va recuperar i assecar a 90°C fins a pes constant. El rendiment es va calcular a partir de la següent equació:

$$\text{Rendiment (\%)} = \left(1 - \frac{P_{\text{sediment}}}{P_{\text{mostra}}}\right) \cdot 100 \quad \text{Equació 3.5}$$

On P_{sediment} correspon al pes sec del sediment i P_{mostra} al pes sec de la mostra.

Determinació de la taxa de carboxils

La taxa de carboxils té com a objectiu determinar la quantitat de mmols d'àcid carboxílic presents per gram de cel·lulosa a la pasta. Aquesta determinació es pot dur a terme per dues vies ben diferenciades: Valoració conductimètrica i intercanvi iònic

entre dos pH definits. Aquest últim s'explica detalladament a continuació ja que ha estat l'utilitzat en la determinació de la taxa de carboxils d'aquest treball.

Intercanvi iònic entre dos pH definits

Aquest mètode de determinació de la taxa de carboxils es basa en la reacció d'intercanvi iònic que es produeix entre els grups carboxílics que conté la cel·lulosa i els cations de zinc d'una dissolució aquosa.

Mitjançant una valoració es pot determinar els meq de Zn^{2+} que pot fixar una pasta de cel·lulosa prèviament desmineralitzada.

Per a la valoració va ser necessari realitzar una desmineralització de les fibres afegint 50 mL d'una solució d'acetat de zenc a pH 1 a 0,8 g de fibra prèviament desintegrada. Llavors, es va deixar la solució en agitació durant 30 minuts i a continuació es va filtrar i netejar amb 250 mL de la mateixa solució d'acetat de zinc. Seguidament es va realitzar un nou rentat amb aigua destil·lada.

A continuació, es van addicionar 230 mL d'una solució d'acetat de zenc a pH 7 a la fibra. Llavors, es va rentar la fibra en les mateixes condicions que el pas anterior, recollint el filtrat que posteriorment s'enrasaria a 250 mL.

Finalment, es van valorar 50 mL de la solució anterior amb 4 mL de solució tampó a pH 10 i unes gotes d'indicador compost per negre d'ericrom, vermell de metil i clorur sòdic. La valoració es va realitzar amb EDTA 0,01 M fins a observar el canvi de color a verd. Paral·lelament es va realitzar la valoració de 50 mL de solució d'acetat de zinc.

Sabent que 1 mL de la solució d'EDTA equival a $5,3763 \cdot 10^{-6}$ eq·g de Zn^{+2} es va poder determinar el següent:

$$5,3763 \cdot 10^{-6} \text{ eq} \cdot \text{g de } Zn^{2+} \cdot \frac{32,69 \text{ g de } Zn^{2+}}{\text{eq} \cdot \text{g de } Zn^{2+}} = 0,1757 \text{ mg de } Zn^{2+} \quad \text{Equació 3.6}$$

$$0,1757 \cdot (V_1 - V_2) \cdot \frac{250}{50} \cdot \frac{100}{P} \cdot \frac{1}{32,69} = \frac{\text{meq de Zn}^{2+}}{100 \text{ g cel·lulosa}} \quad \text{Equació 3.7}$$

On V_1 és el volum d'EDTA consumit en la valoració, V_2 el volum consumit per valorar el filtrat i P els grams de fibra.

Determinació de la demanda catiònica

La demanda catiònica de les nanofibres es refereix a la quantitat de polímer catiònic necessari per neutralitzar la superfície de les fibres. El reactiu utilitzat ha estat el clorur de polidialildimetilamoni (poli-DADMAC).

Per tal de determinar la demanda catiònica de les CNF es va utilitzar un analitzador de càrregues elèctriques Mütek PCD 04 subministrat per l'empresa BTG, S.L (Eclépens, Suïssa) que permet detectar la càrrega de la partícula (q). Primerament es van diluir i dispersar 0,04 g de CNF seques en 1 L d'aigua destil·lada amb agitació mecànica durant 10 min a 3000 rpm. Seguidament, es va agafar una alíquota de 10 mL d'aquesta suspensió i es van afegir 25 mL (V_2) de poli-DADMAC amb una concentració coneguda (C_2). Llavors es va mantenir la solució en agitació magnètica durant 5 minuts. A continuació, es va centrifugar la suspensió durant 90 min a 4000 rpm amb una centrífuga model 6K15 subministrada per l'empresa Sigma Laborzentrifugen (Osterode am Harz, Alemanya). Un cop finalitzada la centrifugació, es va agafar una alíquota de 10 mL del sobrenedant i es va valorar l'excés de poli-DADMAC amb el polímer aniònic PES-Na amb una concentració (C_1) igual a la del poli-DADMAC. Es va utilitzar un analitzador Mütek per executar la valoració fins que el voltatge mesurat va ser igual a zero. El volum de PES-Na consumit correspon a V_1 .

El valor de la demanda catiònica es va obtenir aplicant les següents equacions:

$$Eq_{\text{adsorvits}} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C_1 \cdot V_{\text{total}}}{V_{\text{mostra}}} \quad \text{Equació 3.8}$$

$$\text{Demanda catiònica} = \frac{Eq_{\text{adsorvits}} \cdot 1.000.000}{\text{pes sec}} \quad \text{Equació 3.9}$$

Determinació de la transmitància

Per tal de determinar la transmitància de les CNF es va utilitzar un espectrofotòmetre de doble feix UV-Vis Shimadzu subministrat per l'empresa Shimadzu (Kyoto, Japó)

Es va mesurar el valor de la transmitància en un rang de longitud d'ona d'entre 400 i 800 nm d'una suspensió de CNF al 0,1% escollint com a referència l'aigua destil·lada.

3.2.4 Formació d'aerogels

Per tal de formar un aerogel es va utilitzar un liofilitzador de laboratori subministrat per l'empresa Coolvacuum Technologies (Barcelona, Espanya) el qual es pot veure en la Figura 3.4.

Primerament es va emplenar una de les safates que venen incorporades en l'equip amb la quantitat de nanofibres necessàries en funció del gramatge desitjat i seguidament la safata es va posar al congelador per tal de solidificar completament el seu contingut. Un cop les nanofibres es trobaven completament congelades, es va col·locar la safata dins del liofilitzador i aquest es va tancar amb la campana de plàstic que porta incorporada. A continuació es va engegar l'aparell i es va comprovar que la rodeta lateral, corresponent a la sortida d'aire, estava completament tancada. Llavors, en engegar l'aparell, al *display* apareixia un menú amb tres opcions que es trobaven en estat "OFF". Primerament es va activar la primera opció, corresponent al compressor, per tal de generar el fred necessari per produir-se la sublimació, després es va activar la segona opció, corresponent al vacuòmetre, i finalment la tercera que va fer engegar la bomba per tal d'iniciar el buit. Seguidament es va esperar a que es generés el buit i a que el vacuòmetre indiqués que la pressió havia arribat a zero. El temps de formació d'un aerogel va ser entre 24 h i 72 h en funció del gruix d'aquest. Quan es creia que l'aerogel estava completament format, es va aturar la bomba i el compressor deixant sortir l'aire de buit afluixant la rodeta lateral de l'aparell. Un cop la pressió es va haver

normalitzat i l'aire va sortir per complet, es va retirar la campana de plàstic i l'aerogel per tal de comprovar que aquest estava completament sec i format. En cas contrari es tornava a posar dins el liofilitzador repetint el procediment anterior fins a l'obtenció d'un aerogel completament sec (veure Figura 3.5).



Figura 3.4 Liofilitzador utilitzat en la formació d'aerogels [39].

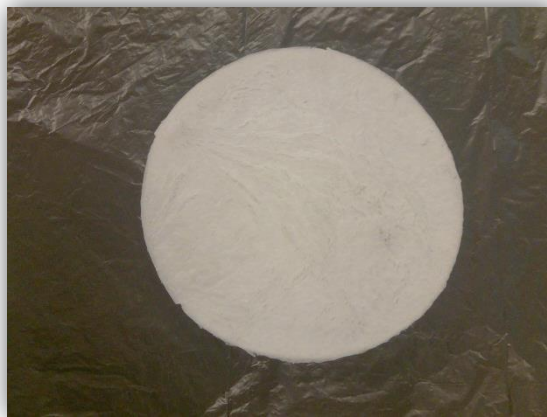


Figura 3.5 Exemple d'aerogel format

3.2.5 Producció de materials nanocompostos pel mètode d'injecció

Es va intentar la obtenció d'un material compost a través d'una amassadora Brabender per ser posteriorment injectat en forma de provetes estandarditzades. El PLA que es va utilitzar va ser subministrat en forma de *pellet* (Figura 3.6) amb una mida de partícula de 5 mm ja que és el format convencional utilitzat en aquesta metodologia. Aquest va ser reforçat amb unes nanofibres enzimàtiques sotmeses a diferents tractaments segons l'estratègia utilitzada (apartat 3.2.1).

En aquest apartat s'explica la metodologia que es va seguir per tal d'obtenir materials nanocompostos de nanofibres de cel·lulosa i PLA per injecció.



Figura 3.6 PLA en forma de pellet

Barreja de la matriu i el reforç natural

Per tal de dur a terme la barreja de la matriu polimèrica i les nanofibres de cel·lulosa es va utilitzar un equip modular Brabender Plastograph model W-50 EHT fabricat per l'empresa Brabender Technologie KG (Duisburg, Alemanya) el qual es pot veure en la Figura 3.7. Aquest aparell té una capacitat de 50 cc.



Figura 3.7 Mescladora Brabender [40]

Primerament, es va engegar l'aparell i l'ordinador que l'acompanya per tal de poder registrar totes les dades. Llavors, es va iniciar el programa "Win mix" que controla la Brabender, es va obrir un nou projecte i es van establir les condicions de treball òptimes. Per tal de determinar la temperatura de treball de la mescladora, es van realitzar diverses proves amb la matriu de PLA, finalment es va determinar que la temperatura òptima de treball fos de 195 °C. Per altra banda, la mescla es va dur a terme a una velocitat de 80 rpm, determinada a través de l'experiència que es tenia amb l'equip.

Abans de començar a realitzar la barreja, es va esperar a que les tres zones calefactades de l'aparell (Figura 3.8) assolissin la temperatura de treball. A continuació, es va introduir el PLA a la mescladora (prèviament assecat a 80 °C per eliminar la possible humitat absorbida), un cop aquest estava ben fos, es van afegir paulatinament les nanofibres, en l'estat desitjat, fins a quedar tot ben barrejat i homogeneïtzat. De seguit, calia desmuntar la mescladora desenroscant els dos cargols que tanquen la cambra amb l'ajut d'una clau Allen i separar les tres zones calefactades de l'aparell per tal de poder extreure, amb una espàtula, la barreja obtinguda fins deixar la zona de mescla de la Brabender el més neta possible. A la Figura 3.9 es pot observar un

exemple de la barreja abans de ser retirada de la mescladora i a la Figura 3.10 l'aspecte que té aquesta un cop s'ha retirat.

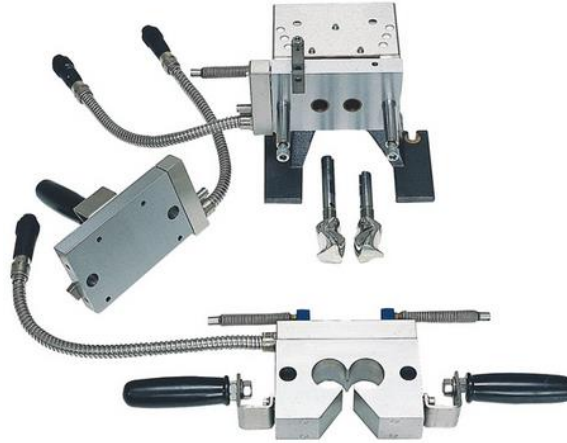


Figura 3.8 Les tres estacions de la zona de barreja de la mescladora Brabender [40].



Figura 3.9 Aspecte visual de la mescladora Brabender desmuntada i amb part del producte adherit



Figura 3.10 Aspecte visual de la mescla un cop ha estat retirada de la Brabender.

Trituració de la mescla

Una vegada obtinguda la mescla, es va deixar refredar el producte obtingut a temperatura ambient per triturar-la en un molí de ganivetes per a l'obtenció del producte en forma de gransa. L'equip utilitzat va ser fabricat per l'empresa Retsch Hmbh (Alemanya) el qual es pot observar en la Figura 3.11. Per tal de triturar la mescla, primerament es va engegar el molí i es va afegir el producte en petites quantitats per la zona d'alimentació de l'aparell. Llavors, es va aixecar manualment el pistó de fusta que es troba situat al lateral de la màquina per tal de permetre que el producte passés a través del conducte on es troben les ganivetes. Calia anar pujant i baixant el pistó per tal d'empènyer al producte a la cambra de triturat. Quan tota la mescla va estar ben triturada, es va aturar l'aparell i es va recollir tota la gransa emmagatzemada al cubell inferior. D'aquesta manera es va obtenir una gransa amb una mida de partícula homogènia entre 0,2 i 5 mm. Aquesta es va posar posteriorment dins una estufa a 80 °C durant 3 h per tal d'eliminar la possible humitat que hagués quedat absorbida. L'estufa utilitzada va ser el model AFA 288 fabricat per l'empresa Dycometal (Sant Boi de Llobregat, Espanya).

Les característiques tècniques del molí de ganivetes són les següents:

- Capacitat emmagatzematge: 5 L
- Velocitat del rotor: 1390 rpm
- Potència: 1500 W
- Mida de tall: 0,2-5 mm



Figura 3.11 Molí de ganivetes

Injecció de la mescla

La injecció de la gransa obtinguda es va dur a terme en una injectora de la marca Arburg model Allrounder 220M (Barcelona, Espanya). Primerament es va posar a punt la injectora, programant-la amb les condicions de treball que es mostren a continuació:

- Pressió d'injecció : 500 bars
- Segona pressió d'injecció: 190 bars
- Càrrega: 16 cc
- Contrapressió: 15 bars
- Pas a la segona pressió: a falta de 5 cc
- Temps de refredament: 25 segons

Llavors, es va alimentar la injectora amb la gransa obtinguda anteriorment introduint-la a la tremuja de l'equip. La mescla es transporta a través del vis sens fi a les diferents zones d'escalfament. L'eix plastifica el material a causa dels esforços de cisalla i a la calefacció de les resistències del cilindre. Un cop el material ha estat plastificat, aquest s'acumula a la boca de l'aparell i finalment l'eix empeny el material dins el motlle intern de la injectora, obtenint així una proveta normalitzada per a l'assaig a tracció segons la norma ISO 527-1:2012 [41]. A la Figura 3.12 i la Figura 3.13 es poden observar la injectora utilitzada i les provetes obtingudes, respectivament.

Posteriorment, les provetes obtingudes van ser condicionades, abans de la realització dels assaigs mecànics, dins una cambra climàtica a 23 °C durant 48 hores. La cambra climàtica utilitzada va ser el model CCK-30/1000 subministrada per l'empresa Dycometal (Sant Boi de Llobregat, Espanya).



Figura 3.12 Injectora Arburg model Allrounder 220M

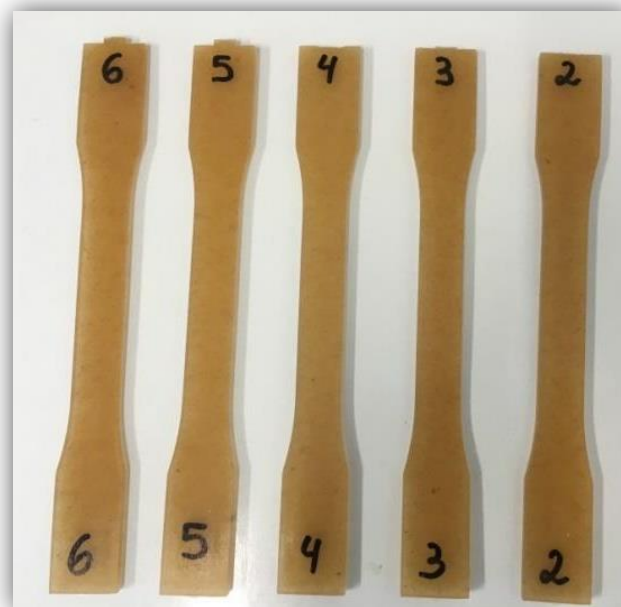


Figura 3.13 Material nanocompost obtingut pel mètode d'injecció

3.2.6 Caracterització dels materials nanocompostos per injecció

L'assaig a tracció indica la força necessària per tal de deformar les provetes a velocitat constant. Aquesta força aplicada també dependrà de les dimensions de la proveta. Per tant, per tal d'obtenir uns resultats lliures de la influència de les dimensions d'aquestes, es va expressar la força dividida per la secció de la proveta (MPa).

El comportament a tracció dels materials nanocompostos obtinguts per injecció es va determinar amb un aparell d'assajos universals model DTC-10 subministrat per l'empresa IDMtest (Sant Sebastià, Espanya). L'aparell es pot veure a la Figura 3.14. Per tal de determinar el mòdul de Young de les provetes obtingudes es va utilitzar un extensòmetre MFA 2 fabricat per l'empresa Walterbai ag (Löhningen, Suïssa) el qual es pot observar a la Figura 3.15.

Les característiques tècniques de l'aparell d'assajos universal DTC són:

- Velocitat de desplaçament: 0,2-750 mm/min
- Resolució: 0,004%

La cèl·lula de càrrega utilitzada va ser de 5000N i el registre i tractament de les dades obtingudes es va realitzar en un ordinador equipat amb el programa "Registra III".

La metodologia utilitzada segueix la norma ISO 527-1:2012 [41]

Els paràmetres determinats en aquest assaig van ser els següents:

- Resistència a tracció màxima (σ)
- Deformació en el punt de força màxima (ϵ)
- Mòdul de Young (E)

En l'obtenció d'aquests paràmetres es van seguir dos procediments diferents: un per a l'obtenció de la resistència màxima i la deformació, i l'altre per a obtenir el mòdul de Young.

El mòdul de Young (E) s'obté aplicant la Llei de Hook. Al tractar-se de la zona elàstica, es pot aplicar la relació lineal entre la deformació (ϵ) i l'esforç (σ):

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad \text{Equació 3.10}$$

L'esforç (σ) i la deformació (ϵ) venen determinats per les següents equacions, on ΔL és l'increment de la longitud, L_0 la longitud inicial, F la força i A la secció de la proveta.

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{Equació 3.11}$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Equació 3.12}$$



Figura 3.14 Aparell d'assajos universals IDMtest model DTC-10



Figura 3.15 Extensòmetre MFA 2

Determinació del mòdul de Young

El mòdul de Young es determina a partir del pendent de la gràfica esforç-deformació. Segons normativa, cal mesurar el pendent entre valors de deformació corresponents a un 0,05 i 0,25%.

Va ser necessari l'ús d'un extensòmetre per tal augmentar la precisió de la mesura. L'extensòmetre, es va subjectar sobre la proveta que es trobava col·locada entre les dues mordaces de l'aparell d'assajos universals. Per tal de protegir la integritat de l'extensòmetre, l'assaig es va aturar un cop superada la deformació de 0,25%.

Determinació de la resistència i deformació màximes

En aquest cas, es va utilitzar l'equip d'assajos universals sense l'extensòmetre. El procediment va ser semblant al de la determinació del mòdul de Young però amb un rang d'elongació molt més ampli, permetent l'obtenció d'un valor de resistència màxima de la proveta assajada.

3.2.7 Producció de materials nanocompostos pel mètode del premsat

Per realitzar un material nanocompost pel mètode del premsat es va optar per la utilització de fibra de PLA amb una llargada de 3,5 mm i un diàmetre de 10 – 15 µm. Com a reforç es van utilitzar unes nanofibres enzimàtiques, la producció de les quals està explicada a l'apartat 3.2.1. En la realització d'aquest tipus de materials nanocompostos es van seguir dues metodologies diferents, ambdues amb un premsat final. La primera va ser la formació del film per filtració al buit i la segona va ser per evaporació. A continuació s'expliquen les dues metodologies de manera detallada.

Formació del film per filtració al buit

Es va dur a terme la formació de materials nanocompostos amb la prèvia formació d'una formeta a través d'un procés de filtració al buit a pressió constant. A continuació s'explica detalladament el procés experimental que es va seguir en l'elaboració d'aquest tipus de films.

Barreja de la matriu i el reforç natural

Per tal de dur a terme la barreja de la matriu polimèrica i el reforç natural es va utilitzar un mesclador ultraturrax IKA T-25 fabricat per l'empresa IKA (Staufen, Alemanya) el qual es pot observar en la Figura 3.16.



Figura 3.16 Ultraturrax IKA T-25 utilitzat en la homogeneïtzació del PLA i les CNF [42]

Per fer-ho, es van agregar les quantitats de PLA i CNF necessàries per tal d'obtenir el material compost amb la composició i el gramatge finals desitjats. Per tal de determinar aquestes quantitats, primerament era necessari conèixer l'àrea del formador utilitzat i escollir el gramatge de la formeta que es volia obtenir. Coneixent que el diàmetre de la columna de formació, on posteriorment s'elaboraria el material nanocompost per aquest mètode, és de 21 cm, es podia conèixer l'àrea d'aquest aplicant l'Equació 3.13. Llavors, era necessari escollir el gramatge desitjat i aplicar el factor de conversió convenient per tal de conèixer la massa total de mescla. A l'Equació 3.14 es pot observar el factor aplicat per a l'obtenció d'un film amb un gramatge de 200 g/m². Un cop coneguda la quantitat de mescla total, calia decidir el percentatge de PLA i CNF que es volia aplicar. A l'Equació 3.15 i l'Equació 3.16 es poden observar els càlculs realitzats per tal de conèixer les quantitats de PLA i CNF necessàries per a l'obtenció d'un film amb un 20% de CNF i un 80% de PLA. Finalment, l'últim pas que es va dur a terme abans de realitzar la mescla va ser aplicar la sequedat de les CNF ja que els grams obtinguts en l'Equació 3.15 són en base seca i les CNF

utilitzades estaven en suspensió aquosa. L'Equació 3.17 mostra l'aplicació de la sequedat d'unes CNF que es troben a una consistència de 1,08%.

$$\text{Àrea formador} = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot 0,105^2 = 0,0346 \text{ m}^2 \quad \text{Equació 3.13}$$

$$0,0346 \text{ m}^2 \cdot \frac{200 \text{ g}}{\text{m}^2} = 6,92 \text{ g} \quad \text{Equació 3.14}$$

$$6,92 \cdot \frac{20}{100} = 1,384 \text{ g secs de CNF} \quad \text{Equació 3.15}$$

$$6,92 \cdot \frac{80}{100} = 5,536 \text{ g de PLA} \quad \text{Equació 3.16}$$

$$1,384 \text{ g secs} \cdot \frac{100 \text{ g humits}}{1,08 \text{ g secs}} = 128,15 \text{ g CNF humides} \quad \text{Equació 3.17}$$

Per a realitzar la barreja es van pesar les corresponents quantitats de CNF i PLA calculades anteriorment en una balança analítica i es va abocar tot en un vas de precipitats afegint aigua fins a l'obtenció una suspensió d'aproximadament un litre. Llavors, el vas es va col·locar sota l'utraturax de tal manera que la sortida d'aire que hi ha a l'extrem inferior d'aquest estigués introduïda dins la suspensió. Seguidament, es va engegar l'aparell i es van regular les revolucions a les quals es volia agitar la mescla. La velocitat de mescla es va anar augmentant paulatinament fins a arribar a 18.000 rpm i el temps de barreja va ser de 5 minuts per tots els casos estudiats.

Formació de la formeta del material nanocompost

Es va filtrar la suspensió mesclada anteriorment sobre una columna de formació de fulls de paper manual adaptada amb una bomba de buit. Aquesta ha estat fabricada per l'empresa Metrotec,S.A (Lezo, Espanya) la qual es pot observar en la Figura 3.17. Prèviament es va col·locar, sobre la malla metàl·lica de la columna, una membrana de nitrocel·lulosa amb una mida de porus de 22 µm subministrada per l'empresa Merck Millipore Ltd. (Darmstadt, Alemanya) per tal de que les nanofibres quedessin retingudes.



Figura 3.17 Columna de formació manual adaptada amb una bomba de buit

Assecat de la formeta del material nanocompost

Un cop obtinguda la formeta del material compost, es va assecat col·locant-la entre dos papers secants i introduint el conjunt dins un plat assecador. En aquest cas, l'equip utilitzat està constituït per dues parts: una columna de formació i dos plats assecadors. Es tracta d'un formador de fulles de paper model 786 FH fabricat per l'empresa ISP, S.L. (Gipuzkoa, Espanya). La part formada pels plats assecadors (veure Figura 3.18) va ser la utilitzada en l'eliminació de l'aigua de les formetes.



Figura 3.18 Plats assecadors model 786 FH (I.S.P)

Formació del film

Un cop obtinguda la formeta del material compost completament seca, calia aportar-li pressió i temperatura per tal de formar el film i fondre el PLA. Per fer-ho, es va utilitzar una premsa de plats calents model LPB-003 distribuïda per l'empresa Fortune Presses (Vlaardingen, Països Baixos) la qual es pot observar a la Figura 3.19. Primerament es va preescalfar la premsa a 185 °C, llavors es va col·locar la formeta completament seca entre dues làmines de plàstic amb un alt punt de fusió per tal de protegir la formeta. Aquest paquet es va col·locar entre dues plaques metàl·liques llises i quan la premsa va assolir els 185 °C es va introduir al seu interior. A continuació, es va programar la premsa perquè fes una pressió de 60 kN i mantingués la temperatura a 185 °C. Just quan la premsa començava a fer pressió contra les plaques metàl·liques, aquestes refredaven els plats de la premsa. Per aquest motiu, es va esperar a que la premsa recuperés la temperatura de treball i quan aquesta s'havia assolit, es van comptabilitzar 3 minuts. Un cop passat el temps de premsat, es va aturar la premsa, deixant-la refredar mitjançant l'activació del circuit de refrigeració i posteriorment es van retirar les plaques i els plàstics amb molta precaució, obtenint el film del material compost format. A la Figura 3.20 es pot observar un exemple d'una material nanocompost obtingut per aquest mètode.



Figura 3.19 Premsa de plats calents Fortune Presses



Figura 3.20 Material nanocompost obtingut pel mètode de filtració

Formació del film per evaporació

La segona metodologia emprada en l'elaboració de materials compostos per premsat consistia en la prèvia formació d'una formeta a través d'un procés d'evaporació. A continuació es descriu detalladament el procés experimental que es va dur a terme en la formació d'aquest tipus de films.

Barreja de la matriu i el reforç natural

Per tal de realitzar la barreja del PLA i les CNF, primerament es va dissoldre la fibra de PLA en acetona i a continuació es van afegir les nanofibres en suspensió aquosa. Per fer-ho, primerament era necessari conèixer la superfície del motlle escollit per tal de formar el film. En aquest cas, es va utilitzar una placa de Petri de 12x12 cm (veure Figura 3.21) amb una superfície de 144 cm^2 i un volum màxim de 172 mL. Es va decidir que en cap dels casos es superaria el volum total de suspensió de 150 mL per evitar possibles vessaments. Llavors, es va escollir un gramatge de 100 g/m^2 ja que aquest era el més alt que es podia assolir per a l'obtenció d'una suspensió de 150 mL suficientment homogeneïtzada. L'Equació 3.18 mostra els grams totals de CNF i PLA que ha de tenir el film per tal d'obtenir un material compost amb una secció de 144 cm^2 i un gramatge de 100 g/m^2 .

$$0,0144 \text{ m}^2 \cdot \frac{100 \text{ g}}{\text{m}^2} = 1,44 \text{ g totals}$$

Equació 3.18

Partint del pes total obtingut, es va calcular la quantitat de CNF i PLA necessària en cadascun dels films depenent del percentatge de cada component. L'Equació 3.19 i l'Equació 3.20 mostren els càlculs realitzats per tal de conèixer les quantitats de CNF i PLA necessaris en la producció d'un film amb un contingut del 20% de CNF i del 80% de PLA respectivament.

$$1,44 \text{ g} \cdot \frac{20}{100} = 0,288 \text{ g CNF}$$

Equació 3.19

$$1,44 \text{ g} \cdot \frac{80}{100} = 1,152 \text{ g PLA}$$

Equació 3.20

Un cop conegut el contingut de cada component, es va introduir en un vas de precipitats la quantitat de PLA calculada anteriorment i es va realitzar un càlcul de la quantitat d'acetona que calia afegir-hi per tal de que la suspensió final (incloent les CNF en suspensió aquosa afegides posteriorment) no superés els 150 mL (aproximadament 150 g). A continuació es mostra un exemple per tal d'explicar els càlculs realitzats. En aquest exemple es parteix d'una quantitat de 0,288 g secs d'unes nanofibres amb una consistència de 1,08% i d'una quantitat de 1,152 g de PLA. Realitzant el càlcul presentat en l'

Equació 3.21, on s'aplica la sequedat de les CNF, es coneixia la quantitat real de CNF que seria afegida posteriorment. L'Equació 3.22 presenta la quantitat màxima d'acetona disponible per tal de dissoldre el PLA i no superar els 150 mL totals que pot contenir la placa de Petri. Per compensar els errors comesos en les aproximacions realitzades en els càlculs anteriors, s'arrodoneixen els 122,18 g d'acetona calculats anteriorment a 100 g per assegurar l'acompliment de les condicions establertes. Llavors, un cop realitzats els càlculs pertinents, el PLA i l'acetona es van barrejar utilitzant un mesclador ultraturrax (IKA T-25) durant 3 minuts. A continuació es va afegir la quantitat de nanofibres en suspensió aquosa calculada i es va barrejar de nou a l'ultraturrax durant 3 minuts més.

$$0,288 \text{ g secs CNF} \cdot \frac{100 \text{ g humits}}{1,08 \text{ g secs}} = 26,67 \text{ g humits de CNF}$$

Equació 3.21

$$150 \text{ mL} - 26,67 \text{ g CNF} - 1,152 \text{ g PLA} = 122,18 \text{ g d'actona}$$

Equació 3.22



Figura 3.21 Placa de Petri utilitzada en la formació dels films per evaporació

Formació de la formeta del material compost

Un cop obtinguda la barreja de PLA i CNF, es va abocar el contingut del vas a la placa de Petri i aquest es va introduir en una estufa a 50 °C fins a la completa evaporació de l'acetona i l'aigua, obtenint una formeta humida.

Assecat de la formeta del material compost

La formeta humida es va introduir entre dos papers secants al plat assecador fins que aquesta va quedar lliure d'humitat.

Formació del film

Per tal de formar el film definitiu, es va utilitzar la premsa de plats calents (Fortune Presses). Primerament es van preescalfar els plats de la premsa a 185 °C, un cop aquests van arribar a la temperatura de treball, es va col·locar la formeta seca entre dues làmines de plàstic amb un punt de fusió elevat i aquestes entre dues plaques metàl·liques. Quan la premsa va assolir els 185 °C es va introduir al seu interior la formeta del material compost entre els plàstics i les plaques. A continuació, es va programar la premsa perquè fes una pressió de 100 kN i mantingués la temperatura a

185 °C. Just quan la premsa començava a fer pressió contra les plaques metàl·liques, aquestes, al estar fredes, feien que la temperatura de la premsa baixés, per aquest motiu, es va esperar a que la premsa recuperés la temperatura de treball i quan aquesta s'havia assolit, es van comptabilitzar 3 minuts. Un cop passat el temps de premsat, es va aturar la premsa, deixant-la refredar mitjançant l'activació el circuit de refrigeració i posteriorment es van retirar les plaques i els plàstics amb molta precaució obtenint el film del material compost format. A la Figura 3.22 es pot observar un exemple d'una material nanocompost obtingut per aquest mètode.



Figura 3.22 Material nanocompost obtingut pel mètode d'evaporació

3.2.8 Caracterització dels materials nanocompostos per premsat

Per tal de dur a terme l'assaig de resistència a tracció dels diferents materials compostos formats pel mètode del premsat es va utilitzar un dinamòmetre fabricat per l'empresa Metrotec,S.A (Lezo, Espanya) el qual es pot veure en la Figura 3.23. La màquina utilitzada proporciona la força necessària per tal de trencar una proveta del material compost amb unes dimensions determinades. Aquest assaig ve regit per la norma ISO 1924-2:2008 [43].



Figura 3.23 Dinamòmetre (Metrotec S.A)

Per a la preparació de les mostres es van tallar les diferents provetes de manera que, pel cas de la formació del film per filtració, la llargada de la proveta fos de 210 mm i l'amplada de 15 mm. En canvi, pel cas dels films formats per evaporació, la mida reduïda de les formetes obtingudes, va fer necessari obtenir provetes de 100 mm de llarg i 8 mm d'ample.

A l'hora de realitzar l'assaig es va col·locar la proveta entre les mordaces de manera totalment recta i tensada.

4 RESULTATS I DISCUSSIÓ

A continuació es descriuen i es discuteixen els resultats obtinguts de les diferents estratègies plantejades a l'inici de l'experimentació i d'altres que van anar sorgint en el seu transcurs. La Figura 4.1 mostra l'arbre de decisió que es va seguir en aquest estudi, començant per un primer mètode de formació de materials nanocompostos com a primera estratègia plantejada. Depenent dels resultats obtinguts en cadascuna de les proves, aquestes s'abandonaven si no s'obtenia una millora significativa en les propietats del nanocompost, iniciant noves estratègies per intentar resoldre els problemes anteriors, amb els corresponents canvis en la metodologia. El criteri per a determinar l'efectivitat de cadascuna de les estratègies estava basat en els resultats de resistència a tracció realitzats als materials nanocompostos obtinguts, sempre referenciats als valors de la matriu polimèrica de PLA. Per tant, si els resultats obtinguts en l'assaig de resistència a tracció d'una certa estratègia eren millors als obtinguts per la matriu, aquesta estratègia es donava per bona. Pel cas contrari, es seguia l'experimentació plantejant una nova estratègia realitzant canvis en la metodologia d'elaboració de MNC o bé modificant completament el mètode emprat.

La part experimental d'aquest estudi, està dividida en dos grups diferenciats pel tipus de metodologia emprada a l'hora de formar el nanocompost. El primer grup està basat en l'obtenció d'un MNC que permeti la seva transformació per injecció, el qual és un dels procediments de transformació de plàstics més comuns per a materials compostos convencionals. Utilitzant aquesta metodologia, s'obtenien provetes normalitzades pel seu assaig a tracció de 3,2 mm de gruix i 13,2 mm d'ample. El segon grup consisteix en l'obtenció d'un film a partir d'una premsa de plats calents. En aquesta metodologia es va realitzar un premsat a 185 °C per tal d'assegurar la fusió del PLA (temperatura de fusió de 170 °C aprox.). Alhora, aquest últim grup es pot classificar en dos subgrups, depenent del procediment dut a terme per a mesclar les fibres amb la matriu de PLA. El primer subgrup es basa en l'article de Nakagaito [12] on s'explica la possibilitat d'obtenir materials nanocompostos seguint la metodologia emprada en la producció de paper. La mescla de les nanofibres amb la matriu es feia mitjançant un formador on es filtrava al buit, per a obtenir films circulars amb un

diàmetre de 21 µm i un gruix variable. El segon subgrup està basat en l'evaporació, obtenint films quadrats amb unes dimensions de 12x12 cm amb un gruix variable. Aquest procediment va sorgir al pensar en utilitzar el mètode per *casting* d'obtenció de nanopapers (NP) per tal de formar MNC. Alhora, cadascun dels grups i subgrups esmentats anteriorment, estan formats per les diferents estratègies realitzades. Per tant, l'experimentació que es va dur a terme queda classificada de la següent manera:

- Formació de materials nanocompostos per injecció: Estratègies 1, 2 i 3
- Formació de materials nanocompostos per premsat
 - Filtració al buit: Estratègies 4, 5 i 6
 - Evaporació: Estratègies 7 i 8

Un cop realitzades les diferents estratègies, s'escollirà com a vàlida aquella amb la qual s'assoleixin els requisits establerts anteriorment. En cas de que cap estratègia compleixi amb els objectius plantejats, es valoraran els resultats obtinguts per tal de ser utilitzats per a altres usos. Cal destacar que en tot moment les estratègies, que han inclòs modificacions químiques, han estat enfocades cap a una aplicabilitat industrial gairebé immediata per a l'elaboració de MNC. En aquest sentit, un altre procediment que es podria haver explorat seria, per exemple, l'addició de CNF o bé de cel·lulosa bacteriana (BC) durant la polimerització de PLA. En aquest cas, el material de partida seria l'àcid làctic obtenint cadenes de PLA que haurien reaccionat amb els grups hidroxil de les nanofibres. No obstant això, la reacció de polimerització possiblement seria difícil de controlar ja que no es podria saber si aquesta es produiria en tots els grups hidroxil disponibles o bé podria haver-hi un impediment estèric. Malgrat això, possiblement seria una bona manera d'obtenir materials nanocompostos i no es descartaria com a estratègia en experimentacions futures.

En els apartats que es mostren a continuació, es designen en primer lloc els motius pels quals s'ha decidit realitzar dita estratègia i a continuació es mostren els resultats obtinguts en la caracterització de les CNF. Finalment es descriuen i discuteixen detalladament els resultats obtinguts en els assaigs a tracció duts a terme per cadascuna de les estratègies realitzades.

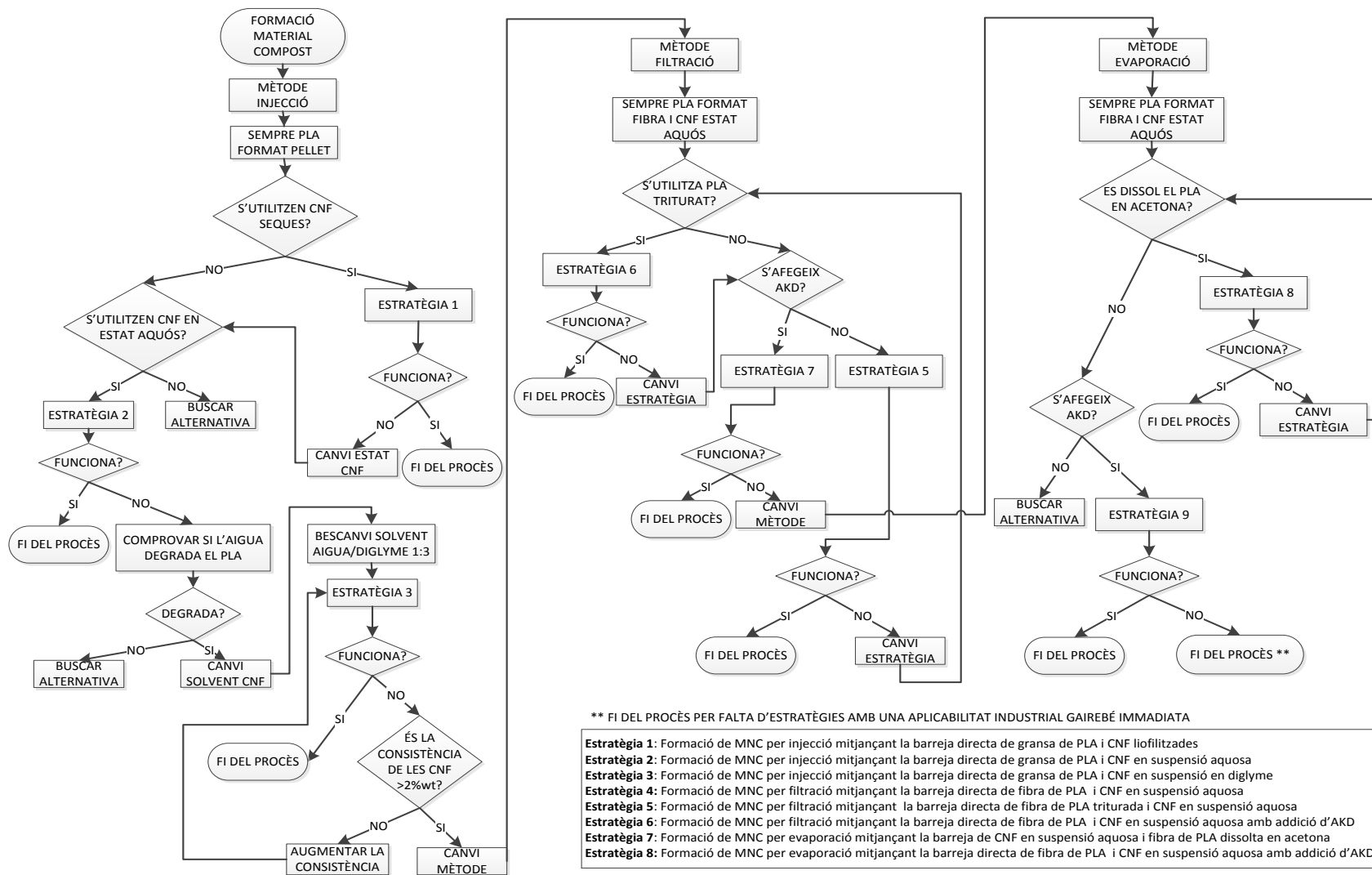


Figura 4.1 Arbre de decisió seguit en aquest estudi

4.1 CARACTERITZACIÓ DE LES NANOFIBRES DE CEL·LULOSA

Tal i com s'ha comentat anteriorment, hi ha molts tipus de nanofibres de cel·lulosa en funció del pretractament aplicat a la fibra: les tractades per oxidació TEMPO, hidròlisi enzimàtica, carboximetilació, hidròlisi àcida, tractades mecànicament, etc. Cada tipus de CNF pot ser utilitzada per a diverses aplicacions en funció de les seves propietats intrínseques. En aquest treball, es va decidir utilitzar nanofibres de cel·lulosa tractades per hidròlisi enzimàtica. Aquest tipus de tractament té una bona relació qualitat/cost (13,66 €/Kg CNF) en comparació amb altres tractaments com els d'oxidació TEMPO que donen lloc a unes CNF amb un rendiment mecànic molt més elevat però el seu cost augmenta exponencialment ja que el catalitzador TEMPO encareix molt el tractament (205,73 – 175,39 €/Kg CNF depenent del grau d'oxidació), a part, el fet d'oxidar la fibra fa que aquesta esdevingui més polar, la qual cosa no interessa en aquest estudi. Altrament, la hidròlisi enzimàtica aplica una metodologia basada en bioprocessos i per tant, possiblement es tracti d'un procés més respectuós amb el medi ambient. No obstant això, no s'ha realitzat cap anàlisi del cicle de vida d'aquesta metodologia. Cal tenir en compte que hi ha paràmetres que es consideren crucials a l'hora d'obtenir unes bones propietats com ara la temperatura, la consistència de la pasta, el pH, la composició química de la fibra o la dosi d'enzim per tal d'hidrolitzar enzimàticament la cel·lulosa [44]. Hi ha força controvèrsia al voltant de la dosificació d'aquests enzims. En aquest sentit, alguns investigadors van decidir aplicar a la suspensió de la polpa quantitats d'enzim de 200 a 30.000 g/tona; altres van decidir aplicar dosis més baixes, de 80 g/tona. No obstant això, Wang et al. [45] van demostrar que la baixa dosificació com ara d'1 mg d'enzim per gram de fibra era suficient per tal d'observar diferències en la disminució del grau de polimerització de les cadenes de cel·lulosa.

Les condicions establertes en aquest treball per tal d'elaborar les nanofibres tractades per hidròlisi enzimàtica (CNF-enz) es van basar en els resultats obtinguts per Tarrés et al. [44]. Pel que fa a la temperatura, es coneix que la cinètica de reacció de l'enzim depèn d'aquesta, com la majoria de reaccions bioquímiques. Sabent que l'enzim utilitzat en aquest treball experimenta la seva desnaturalització a 80°C, Tarrés et al.

van realitzar canvis en la temperatura de reacció per tal de conèixer la relació d'aquesta amb les propietats mecàniques finals d'un paper amb un 3% de CNF-enz. Es va determinar que la temperatura òptima de reacció era de 50°C. Per altra banda, en quant al pH de reacció, Tarrés et al. van determinar que aquest tipus d'enzim presentava la seva màxima activitat a valors de pH al voltant de 5. Finalment, van determinar que l'eficàcia de les endo- β -1,4-glucanases millorava en treballar a una consistència de la pasta del 5% en pes.

Altrament, Tarrés et al. van estudiar la relació entre el temps de reacció i la quantitat d'enzim dosificada respecte la longitud de ruptura d'un paper format amb un 3% de les CNF-enz resultants (Figura 4.2). La dosi d'enzim oscil·lava entre 80-320 g/tona i el temps de reacció entre 2 i 4 hores. Les diferents CNF-enz obtingudes van ser caracteritzades en termes de transmitància, demanda catiònica, taxa de carboxils, rendiment de nanofibril·lació i grau de polimerització tal i com es pot observar en la Taula 4.1.

En la Figura 4.2 s'observa com la propietat de longitud de ruptura arriba al seu màxim per un tractament 160/4, corresponent a una dosificació de 160 g/tona i a un temps de reacció de 4 hores. En augmentar aquesta dosificació no van observar millores en la propietat mecànica estudiada. A més, a la Taula 4.1 s'observa com la majoria dels resultats obtinguts en la caracterització dels diferents tipus de CNF són superiors per aquest tipus de tractament. A la taula de caracterització no apareix el valor de la taxa de carboxils ja que per tots els casos van obtenir un valor de 76 $\mu\text{eq g/g}$. Altrament, a la Figura 4.3 s'observa l'evolució de la superfície específica de les CNF obtingudes per Tarrés et al. respecte la dosificació de l'enzim i el temps de tractament. Es pot comprovar com pel tractament 160/4 la superfície específica arriba al seu màxim en comparació amb la resta de tractaments estudiats.

Taula 4.1 Caracterització de les CNF obtingudes a diferents tractaments de temps i dosificació d'enzim [44]

Sample	DP	Cationic demand ($\mu\text{eq g/g}$)	Yield of nanofibrillation (%)	Transmittance at 800 nm (%)
CNF-80/2	450	175	14.2	28.7
CNF-80/3	431	179	19.5	30.4
CNF-80/4	412	187	20.5	31.5
CNF-160/2	419	183	16.3	28.7
CNF-160/3	346	215	20.1	30
CNF-160/4	320	255	29.4	34.5
CNF-240/2	317	252	27.9	30
CNF-240/3	315	253	28.9	33.6
CNF-240/4	307	258	34	38.9
CNF-320/2	324	246	29.2	31.9
CNF-320/3	318	250	28.7	32.1
CNF-320/4	309	255	38.9	36.1

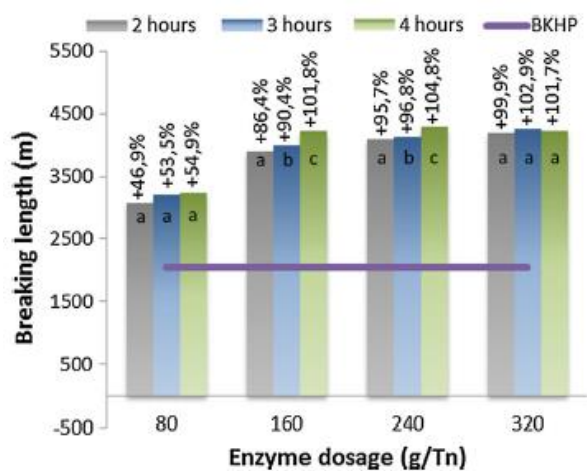


Figura 4.2 Evolució de la longitud de ruptura de diferents papers reforçats amb CNF-enz respecte increments en la dosificació de l'enzim i el temps de reacció [44]

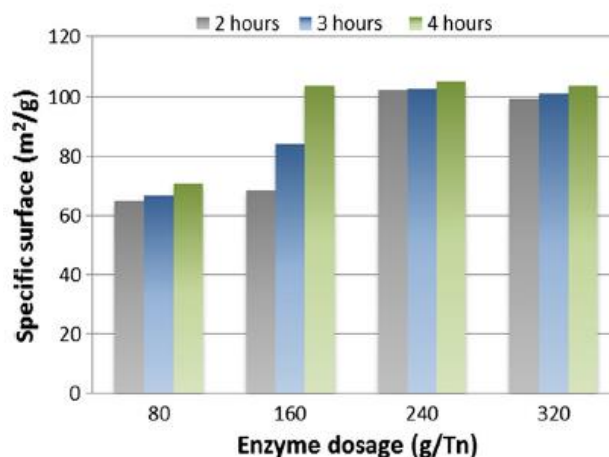


Figura 4.3 Evolució d'ela superfície específica respecte l'increment de la dosificació de l'enzim i el temps de tractament [44]

En vistes dels resultats obtinguts per Tarrés et al. es va optar per escollir un tractament enzimàtic basat en les següents condicions de reacció:

- Temperatura de reacció: 50°C
- pH de reacció: 4,8
- Consistència de la pasta: 5%
- Dosificació enzim: 160 g/tona corresponent a un 0,8% respecte fibra del preparat enzimàtic Novozym 476
- Temps de reacció: 4 hores

Un cop obtingudes les CNF-enz, es va decidir realitzar una caracterització d'aquestes per tal de comprovar que els resultats obtinguts eren similars als trobats per Tarrés et al. en el seu article. En aquest cas, la caracterització que es va realitzar estava basada en la determinació del rendiment de nanofibril·lació, la taxa de carboxils, la demanda catiònica i la transmitància (Taula 4.2).

Taula 4.2 Resultats obtinguts en la caracterització de les CNF-enz

Rendiment nanofibril·lació (%)	Taxa de carboxils ($\mu\text{eq g/g}$)	Demanda catiònica ($\mu\text{eq g/g}$)	Transmitància a 800 nm (%)
30,1	75	254	34,7

Comparant els resultats obtinguts amb els de l'article de Tarrés et al. s'observa q són molt similars. Per tant les nanofibres produïdes tenen les propietats desitjades per tal de realitzar els materials nanocompostos.

4.2 FORMACIÓ DE MATERIALS NANOCOMPOSTOS DE PLA/CNF PER INJECCIÓ

Per tal d'obtenir materials nanocompostos es va optar en primer lloc per a la formació d'aquests a partir d'un mesclat en amassadora calefactada per a la posterior injecció de diferents nanocompostos. El motlle utilitzat permet l'obtenció de provetes de tracció normalitzades. A continuació es descriuen les diferents estratègies plantejades a l'hora de realitzar aquestes mescles.

4.2.1 Estratègia 1: Formació de materials nanocompostos per injecció mitjançant la barreja directa de grana de PLA i CNF liofilitzades

La primera estratègia plantejada va ser la de barrejar grana de PLA amb nanofibres de cel·lulosa liofilitzades tractades amb dietilenglicol dimetil èter (diglyme). L'objectiu d'aquesta primera estratègia va ser obtenir unes nanofibres individualitzades que, un cop es barrejessin amb el PLA, s'adherissin bé a la matriu polimèrica donant com a resultat una bona interfase matriu/reforç. El diglyme per la seva part, hauria de recobrir les CNF dificultant les interaccions entre les molècules de la cel·lulosa, i per tant de la formació d'enllaços d'hidrogen entre elles, afavorint la seva dispersió dins la matriu de PLA.

Tal i com van descriure Lopez et al. [6], les propietats dels materials compostos termoplàstics són el resultat de la combinació de les propietats de la matriu i la fibra i de la capacitat de transferir els esforços a través de la seva interfase. Variables com el contingut de fibra, la uniformitat de la dispersió d'aquestes en la matriu, la relació d'aspecte de la fibra, la seva resistència intrínseca, la seva orientació i la qualitat de la interfase, tenen una gran importància en el balanç final de les propietats exhibides pel material compost resultant. Aquesta capacitat per a transferir les tensions a través de la interfase depèn de la qualitat i quantitat d'enllaços creats entre la fibra i la matriu. Obtenir una bona interfase és de vital importància perquè el reforç actuï com a tal.

S'han realitzat molts estudis sobre la formació de materials compostos reforçats amb fibres naturals i PLA com a matriu [46–51]. No obstant, en alguns dels estudis citats

anteriorment, els MC van mostrar una interfase fibra-matriu feble i en alguns casos va ser necessari l'addició d'un agent d'acoblament. Un aspecte important que cal millorar és la qualitat d'aquesta interfase i és per aquest motiu, que en alguns estudis s'han sotmès les fibres a processos amb tractaments alcalins, acetilacions i tractaments amb anhídrid maleic [46,52–55] obtenint millores moderades de les propietats mecàniques. No obstant, el que es buscava en aquest projecte, era una aplicació industrial directa utilitzant mètodes amb el mateix nivell de sofisticació que els utilitzats en la formació de materials compostos tipus polipropilè/fibra de vidre. És per aquesta sèrie de factors, que els autors de l'article de Granda et al. [56] van considerar atractiva la cerca d'alternatives sota un punt de vista industrial. Aquest article està basat en l'experiència de Rodriguez et al. [57] i Serrano et al. [58] en la incorporació de diglyme com agent dispersant de les fibres. Aquest reactiu no impedeix la formació d'enllaços d'hidrogen entre les fibres cel·lulòsiques però sí que la limita, la qual cosa facilita la individualització de les fibres. L'article de Granda et al. [56] presenta i discuteix els resultats obtinguts pel grup de recerca LEPAMAP en la formació de diferents tipus de materials compostos on s'inclou, en algun d'ells, l'addició de diglyme com agent dispersant. A l'article, es comparen els valors de resistència a tracció de diferents MC utilitzant com a matriu polimèrica el PLA. Per una banda, parlen d'un MC format per PLA i un reforç d'un 20% de pasta mecànica de pi (SGW) sense agent d'acoblament i, tal com s'esperava, es van obtenir propietats mecàniques superiors a les de la matriu (49,85 MPa), el valor de resistència a tracció va ser, en aquest cas, d'aproximadament 55 MPa. L'augment de la resistència a tracció va ser d'un 10,1%, sent un augment moderat en comparació amb materials compostos formats per PP/SGW. Per altra banda, es van comparar els resultats de resistència a tracció obtinguts per MC formats per PLA i un 20% de pasta de pi blanquejada (BKSF) sense agent d'acoblament. En aquest últim, va augmentar sensiblement la resistència a tracció respecte la propietat mecànica del MC format per PLA/SGW, arribant a valors de 56,39 MPa. Segons Granda et al., comparativament, el baix rendiment d'aquest últim es deu probablement a la manca de dispersió de la fibra durant la composició del MC. En aquest sentit, durant la preparació del MC de PLA/BKSF es va afegir diglyme al licor de fabricació de la pasta en proporcions 1:3 i 2:3 amb la finalitat de limitar la formació d'enllaços d'hidrogen entre les fibres cel·lulòsiques durant la seva composició. Tal i com es reflecteix en la Figura

4.4, l'ús de diglyme com a dispersant promou la dispersió de la fibra i, consegüentment, millora la interfase ja que es poden aconseguir valors de resistència a tracció més alts. En augmentar la proporció de diglyme, augmenta la resistència a tracció, passant d'un valor de gairebé 60 MPa en afegir una proporció 1:3 de diglyme a valors de 62,9 MPa en afegir-lo en una proporció 2:3, augmentant un 26,2% la resistència a tracció pel segon cas respecte la matriu de PLA. Segons Granda et al., la raó principal podria ser la major superfície específica de la fibra a causa de la seva individualització, tot i que les interaccions són febles, una major superfície afavoreix la transmissió dels esforços entre la matriu i la fibra. Finalment la última columna del gràfic mostrat en la Figura 4.4, reflecteix l'efecte de l'addició d'un 20% de pasta fluff. Aquesta, és una pasta química de fibra de cel·lulosa blanquejada provinent de fusta tova. La polpa resultant, en la seva forma seca, es caracteritza per tenir les fibres individualitzades que poden ser fàcilment dispersades en algunes matrius. En quant als resultats observats, la resistència a tracció d'aquest MC no supera a la obtinguda pel cas del PLA/20% BKSF (2:3 diglyme), per tant, únicament es pot observar una correcta dispersió de les fibres però no un millora de la interfase fibra/matriu.

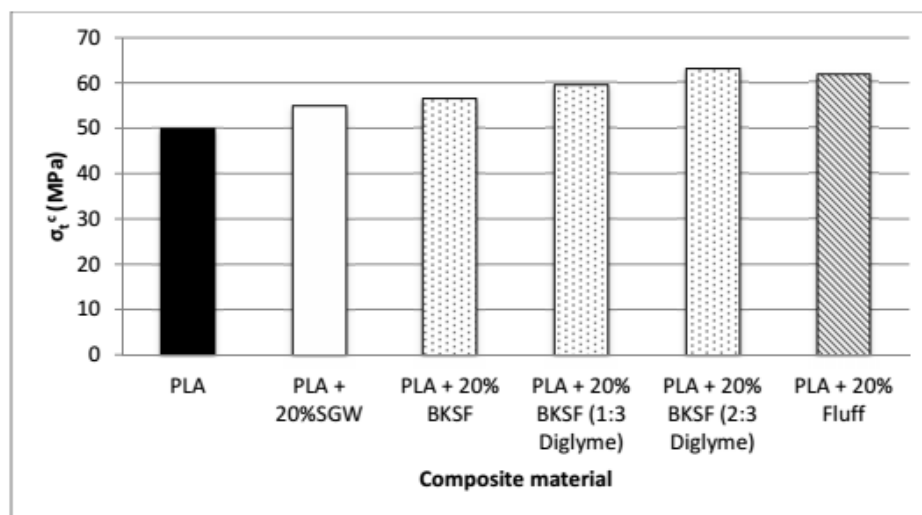


Figura 4.4 Resultats obtinguts pel grup de recerca LEPAMAP en la producció de MC [56]

Comparativament, la pasta blanquejada (BKSF) utilitzada per Granda et al. i les CNF enzimàtiques utilitzades en el present estudi, tenen una composició química similar però, pel cas de les CNF, la superfície específica d'aquestes és molt més alta i per tant la densitat de grups hidroxils és superior fent que la dispersió de les fibres en la matriu

de PLA sigui més complicada. Ha estat aquesta similitud la que va portar a realitzar aquesta primera estratègia, escollint el diglyme com agent dispersant en una proporció de 2:3 respecte fibra.

D'altra banda, les CNF produïdes es trobaven en suspensió aquosa, no obstant, en la producció de MC, el grup LEPAMAP sempre ha utilitzat fibra completament seca. Per tant, es va decidir plantejar una primera estratègia on les CNF es trobessin en estat de completa sequedat. Si les nanofibres no estiguessin completament seques, el fet d'haver-hi presència d'aigua, podria donar lloc a degradació hidrolítica i a cavitats d'aire dins la matriu convertint-se en punts susceptibles a fractura. Per tal d'obtenir unes nanofibres completament seques, era necessari evitar l'assecat d'aquestes mitjançant una estufa ja que s'obtingria un nanopaper on els enllaços entre les fibres serien molt forts i posteriorment, seria impossible dispersar-les. Per tal d'evitar aquest fet, es va pensar en formar una estructura tridimensional porosa on el nombre d'enllaços entre les CNF seria inferior, en comparació amb el nanopaper, a causa de l'augment del volum. Per aconseguir aquest tipus d'estructura, es va optar per liofilitzar les CNF obtenint un aerogel que posteriorment seria triturat. En aquell moment, es tenia consciència sobre les aglomeracions que es produïrien però aquestes serien molt inferiors a les obtingudes pel cas dels NP a causa de l'augment del volum dels porus.

Per tal de formar l'aerogel es va seguir el procediment explicat a l'apartat 3.2.4 de materials, equips i mètodes. Un cop obtingut l'aerogel, tal i com s'ha comentat anteriorment, es va procedir a la seva trituració utilitzant un molinet de cafè (Moulinex), obtenint així CNF completament seques en forma de pols (veure Figura 4.5). Seguidament, es va dispersar la pols obtinguda en diglyme. Per fer-ho, es van posar les nanofibres en suspensió amb aquest amb una concentració del 2% de fibra. El temps de contacte per agitació entre les CNF i el diglyme va ser de 10 minuts i a continuació es va abocar la suspensió en una safata d'alumini. Aquesta, seguidament, es va introduir dins una estufa a 80°C per tal d'evaporar el diglyme paulatinament fins que les nanofibres arribessin a una sequedat total. A continuació, es va procedir a realitzar la barreja d'aquestes amb el PLA seguint el procés de producció de materials compostos per injecció explicat en l'apartat 3.2.5 de materials, equips i mètodes. Es va

decidir que, en aquest cas, el percentatge de nanofibres respecte el total de la barreja fos del 2,5%.



Figura 4.5 Aparència de les CNF un cop han estat liofilitzades i triturades

Per altra banda, es van formar també provetes normalitzades de PLA (prèviament assecat a 80°C) per tal de poder comparar els resultats de resistència a tracció obtinguts del MNC de PLA/CNF amb la matriu polimèrica.

Finalment, un cop obtingudes les provetes, aquestes van ser assajades a tracció obtenint els resultats mostrats a la taula següent on es mostra la mitjana junt amb la desviació estàndard.

Taula 4.3 Taula comparativa dels resultats obtinguts en l'assaig a tracció de l'estratègia 1 i els del PLA

Material	Resistència a tracció (MPa)	Mòdul de Young (GPa)	Allargament (mm)
PLA	51,23 ± 0,82	3,33 ± 0,05	3,576 ± 0,077
PLA+2,5% CNF	39,70 ± 1,08	3,15 ± 0,07	3,108 ± 0,098

Tal i com es pot observar, no s'observa cap efecte de reforç sobre la matriu ja que les propietats mecàniques del material compost obtingut van disminuir respecte els valors obtinguts per la matriu sense reforçar. La resistència a tracció, va experimentar una disminució del 22,5% respecte el PLA. En quant al mòdul de Young obtingut, s'observa com aquest va disminuir lleugerament respecte al de la matriu, per tant, es va obtenir un material nanocompost un 5% menys rígid. El mòdul de Young està lligat a la dispersió del reforç dins la matriu, per tant, que aquest no hagués patit un augment significatiu és possiblement a causa d'una mala dispersió de les CNF en la matriu de PLA. Finalment s'observa una petita decreixença de l'elongació del MC format a causa de l'addició de nanofibres que provoquen discontinuïtats en la matriu formant punts d'acumulació de tensions que faciliten el trencament del MC. Per altra banda, es pot observar en les provetes obtingudes (veure Figura 4.6), la formació d'aglomeracions per part de les CNF. Per tant, probablement els resultats obtinguts s'atribueixen a les aglomeracions produïdes entre les CNF, disminuint la superfície de contacte entre el reforç i la matriu i repercutint en les propietats mecàniques del material. Quan es va plantejar aquesta estratègia ja s'esperaven aglomeracions, no obstant això, no es va preveure que aquestes poguessin ser suficientment importants com per provocar tal davallada de les propietats mecàniques del material resultant.



Figura 4.6 Aspecte del material nanocompost, vist a contra-llum, obtingut en l'estratègia 1



Figura 4.7 Comparativa d'aspectes entre una proveta de PLA (dreta) i una de PLA+CNF liofilitzades (esquerra)

S'esperava que, en el moment d'addicionar les CNF a la Brabender, les quals teòricament estarien recobertes per una capa de diglyme que no s'hauria evaporat, aquest impediria les interaccions entre les CNF, facilitant la seva dispersió en la matriu. Llavors, en entrar en contacte amb la matriu que es trobaria a 190°C, el diglyme arribaria al seu punt d'ebullició i per tant s'evaporaria deixant les CNF atrapades per la matriu. No obstant, en vista dels resultats obtinguts, no es va complir l'objectiu esmentat, possiblement a causa d'afegir el diglyme un cop s'havien assecat les nanofibres i aquestes ja es trobaven molt aglomerades. Per tant, una possible solució pensada va ser la de tractar les CNF amb diglyme abans de ser assecades.

Per tal d'obtenir unes CNF seques prèviament tractades amb diglyme, es va decidir formar un aerogel on les CNF es trobessin en suspensió amb diglyme enlloc d'aigua. Per fer-ho es va realitzar un bescanvi de solvent aigua/diglyme i es va procedir a la formació d'un aerogel seguint el procés explicat a l'apartat 3.2.4 de materials, equips i mètodes. No obstant, a l'hora de solidificar les CNF en suspensió amb diglyme (que presenta una temperatura de fusió de -64°C), es va introduir la safata en un

congelador a -70°C durant 72 hores i la suspensió no va solidificar. Per tant, no va ser possible la formació d'un aerogel amb l'equipament que es tenia disponible en aquell moment. Per la qual cosa, aquesta possible estratègia queda pendent de realitzar en futures investigacions que comptin amb equipament adequat.

En vista dels resultats obtinguts i del no assoliment dels objectius, es va decidir descartar l'aerogel com a metodologia d'assecat de les CNF.

Per tal de continuar amb l'experimentació, es va decidir implantar un nou sistema d'alimentació de les CNF a la mescladora Brabender. En el següent apartat, corresponent a l'estratègia 2, s'explica detalladament el nou procés adoptat.

4.2.2 Estratègia 2: Formació de materials nanocompostos per injecció mitjançant la barreja directa de grana de PLA i CNF en suspensió aquosa

En vista dels resultats obtinguts en l'estratègia 1, se'n va plantejar una de nova consistent en addicionar paulatinament nanofibres de cel·lulosa en suspensió aquosa (consistència 1%) sobre la matriu de PLA per tal de que, en assolir el seu punt d'ebullició, s'anés evaporant deixant les CNF disperses en la matriu. En utilitzar la mescladora Brabender, al tractar-se d'una barrejadora vis sens fi concèntrica, les possibles cavitats de vapor d'aigua que haguessin quedat a la mescla anirien desapareixent gràcies a la rotació que es produeix en el seu interior.

Aquesta tècnica es va basar en el procediment emprat per N.Herrera, A.Mathew i K.Oksman [13] explicat breument en l'apartat 1.1 de la introducció d'aquest treball. Tot i la caiguda de propietats observada en aquest article, al ser atribuïdes a l'acció del plastificant (GTA) es va decidir treballar sense aquest i ajustar el procés dut a terme als recursos disponibles. En afegir el plastificant, la temperatura de transició vítria disminueix i consegüentment el mòdul de Young també ho fa, fent que el material necessiti molta menys força per tal de realitzar una mateixa deformació. L'augment de la mobilitat de les cadenes polimèriques també provoca que la resistència màxima a tracció disminueix. En aquesta situació, es va decidir no afegir el plastificant per tal de conservar les propietats originals de la matriu.

La dificultat que suposava afegir les nanofibres en suspensió aquosa treballant a una temperatura tan elevada va fer decidir que, per tal de disminuir el volum a afegir, el percentatge de CNF respecte PLA fos d'un 2% enlloc del 2,5% afegit en l'estratègia anterior.

El procés a seguir, va ser primerament posar la mescladora (Brabender) en les condicions de treball exposades a l'apartat 3.2.5 de materials, equips i mètodes i a continuació, afegir la grana de PLA i esperar fins que aquesta fongués completament. Seguidament, i amb l'ajuda d'una xeringa, es va injectar la suspensió aquosa de nanofibres paulatinament. Calia anar amb molta cura en aquest pas ja que a l'hora de posar en contacte el PLA amb l'aigua de la suspensió de les CNF, probablement l'alta temperatura de treball feia que es produïssin vapors a elevades temperatures i algunes esquitxades. Un cop incorporades les CNF, es va seguir barrejant la mescla durant uns minuts més per tal d'assegurar una completa homogeneïtzació i la desaparició de les possibles cavitats de vapor de l'interior de la mescla. Posteriorment, es va seguir amb el procediment descrit en l'apartat 3.2.5 de materials, equips i mètodes per tal d'obtenir el material nanocompost.

A simple vista es podia observar que, a l'hora d'extreure la mescla, el PLA semblava afectat negativament ja que el seu aspecte era fràgil i blanquinós. No obstant, es va transformar en provetes que es van assajar a tracció per tal de conèixer els resultats.

La Taula 4.4 mostra la mitjana de tots els resultats obtinguts amb la corresponent desviació estàndard:

Taula 4.4 Taula comparativa dels resultats obtinguts en l'assaig a tracció de l'estratègia 2 i els corresponents a la matriu

Material	Resistència a tracció (MPa)	Mòdul de Young (GPa)	Allargament (mm)
PLA	51,23 ± 0,82	3,33 ± 0,06	3,576 ± 0,077
PLA+2%CNF	26,75 ± 3,36	3,43 ± 0,01	1,425 ± 0,192

En vista dels resultats es pot observar com la resistència a tracció del material nanocompost respecte el valor de la matriu polimèrica va disminuir un 48%, passant de 51 MPa a 27 MPa. També es pot contemplar com el mòdul de Young es va mantenir pràcticament constant, la qual cosa indica que, en aquest cas, el fet d'incorporar les CNF en suspensió aquosa i el no haver afegir cap mena de plastificant, pràcticament no va influir en la rigidesa del material. Finalment, s'observa com la capacitat d'allargament del material compost obtingut es va veure reduïda en un 60% respecte a la capacitat que té la pròpia matriu polimèrica.



Figura 4.8 Comparativa d'aspectes entre una proveta de PLA (dreta) i una de PLA/CNF_{aq} (esquerra)

Abans de realitzar aquesta estratègia ja es tenia consciència sobre la reacció entre el PLA i l'aigua. Les molècules d'aigua ataquen el grups èster del PLA fent que la cadena s'hidrolitzi i per tant es degradi i despolimeritzi el PLA. No obstant, es va voler saber fins a quin punt aquest fet afectaria a les propietats mecàniques del material resultant. Per tal de saber el nivell d'afectació de l'aigua enfront la possible mala dispersió i/o interfase, es va decidir posar en contacte el PLA amb aigua (exempta de CNF) sota les mateixes condicions en les quals s'havia dut a terme l'estratègia 2 per tal de corroborar experimentalment el nivell de degradació del PLA per part de l'aigua. Per fer-ho, es va condicionar la mescladora Brabender i a continuació es va agregar el PLA. Un cop aquest va fondre per complet, es va afegir la mateixa quantitat d'aigua que s'havia afegit anteriorment a l'incorporar les CNF en suspensió aquosa,

aproximadament un 2% respecte el PLA agregat. Aquesta aigua es va afegir de la mateixa manera i amb la mateixa velocitat que pel cas de les CNF en suspensió aquosa. A l'hora d'agregar l'aigua es va poder observar com el PLA es comportava de la mateixa manera que a l'introduir les CNF en suspensió aquosa, fragilitzant-se i tornant-se blanquinós. Seguidament, es va acabar de realitzar la barreja i es va continuar amb els passos explicats en l'apartat 3.2.5 per tal d'aconseguir les provetes de PLA corresponents. Finalment aquestes van ser assajades i dels resultats obtinguts se'n va realitzar una mitjana, la qual es presenta en la següent taula junt amb la desviació estàndard corresponent.

Taula 4.5 Taula comparativa dels resultats obtinguts en l'assaig a tracció de les provetes de PLA en contacte amb l'aigua i els de la matriu de PLA

Material	Resistència a tracció (MPa)	Mòdul de Young (GPa)	Allargament (mm)
PLA	51,23 ± 0,82	3,33 ± 0,06	3,576 ± 0,077
PLA+H ₂ O	30,92 ± 3,43	3,26 ± 0,02	1,697 ± 0,231

A la Taula 4.5 es poden observar els resultats obtinguts de l'assaig a tracció que es va realitzar per tal de comprovar que l'aigua era la causant de la baixada de les propietats mecàniques del material nanocompost. Els resultats obtinguts constaten que la resistència a tracció del PLA quan ha estat en contacte amb l'aigua a elevades temperatures disminueix, respecte a la que presenta la matriu polimèrica. Per altra banda, l'allargament del PLA quan ha estat en contacte amb aigua, disminueix més d'un 50% el seu valor seguint el mateix comportament que quan es van addicionar CNF en suspensió aquosa. Per tant, aquest assaig va demostrar que l'aigua degrada el PLA i fa que aquest es torni menys deformable a causa de l'escurçament de les cadenes. La Figura 4.9 mostra la comparativa d'aspectes entre una proveta de PLA (dreta) i una proveta de PLA degradada per l'acció de l'aigua (esquerra). S'observa com disminueix la transparència del material tornant-se lleugerament més marronós.



Figura 4.9 Comparativa d'aspectes entre una proveta de PLA (dreta) i una de PLA degradat amb aigua (esquerra)

Un cop finalitzada aquesta estratègia, s'ha conclòs que l'estratègia seguida per Herrera era contraproductent i calia buscar un solvent alternatiu per tal de dispersar les nanofibres sense perjudicar la matriu.

4.2.3 Estratègia 3: Formació de materials nanocompostos per injecció mitjançant la barreja directa de gransa de PLA i CNF en suspensió en diglyme

Coneixent els resultats obtinguts en la primera i segona estratègia, calia mantenir les CNF en suspensió per tal d'evitar aglomeracions i el solvent no podia ser aigua ja que degradava el PLA. Per tant, es va plantejar canviar el tipus de solvent per tal de mantenir en suspensió les CNF. Coneixent les propietats del diglyme i el seu satisfactori comportament experimentat davant la fibra de cel·lulosa explicat en el desenvolupament de l'estratègia 1, es va decidir realitzar un bescanvi de solvent aigua/diglyme amb una proporció de 2:3 respecte el diglyme. Per tant, aquesta nova estratègia consistia en barrejar gransa de PLA amb CNF en suspensió en diglyme.

El causant de la disminució de propietats de l'estratègia 1 no es podia associar al diglyme ja que aquest va ser afegit un cop les nanofibres ja es trobaven aglomerades. Per tant, calia comprovar si realment el diglyme funcionava o no per tal de que el producte final adquirís una bona interfase i dispersió. Per tal de dur a terme el bescanvi de solvent aigua/diglyme, es va utilitzar un reactor encamisat i agitat amb control de temperatura on primerament s'hi va abocar el volum corresponent al diglyme (2/3 del total) controlant el nivell. Seguidament s'hi va abocar el volum corresponent de les nanofibres en suspensió aquosa (1/3 del total) i es va programar el *set point* del reactor a una temperatura de 80°C per tal d'anar evaporant tota l'aigua sense que ho fes el diglyme, tot i així és possible que part d'aquesta quedés retinguda pel diglyme a causa de la seva miscibilitat. Era necessari anar controlant el volum i aturar el reactor quan tota l'aigua es cregués evaporada. Finalment es va obtenir una suspensió de CNF en diglyme amb una consistència del 0,57%.

Posteriorment, calia tenir en compte que al posar en contacte el diglyme amb la mescladora Brabender, que es trobava a una alta temperatura de treball, es produïrien vapors tòxics a causa de l'evaporació d'aquest, per tant, es van prendre les mesures de seguretat necessàries. Per altra banda, es va decidir que el contingut de CNF del material nanocompost fos de 1,5% respecte el PLA per tal de disminuir el volum de diglyme a afegir i consegüentment el temps d'exposició personal davant aquestes vapors.

Per tal de realitzar la barreja del PLA amb la suspensió de CNF amb diglyme, primerament es va posar a punt la mescladora Brabender amb les condicions de treball descrites a l'apartat 3.2.5 i a continuació, quan l'aparell havia arribat a la temperatura de treball, es va abocar la grana de PLA. Un cop la grana estava ben fosa es va afegir paulatinament i amb molta cura la suspensió de CNF amb l'ajuda d'una xeringa. En afegir la suspensió, es va poder observar com la viscositat del PLA disminuïa, consegüentment cada vegada es feia més complicat afegir les CNF. Un cop finalitzada la barreja, es van trobar moltes complicacions a l'hora de retirar la mescla de la Brabender a causa de la seva fluïdesa. Per altra banda el temps de solidificació d'aquesta mescla va ser molt més elevat que per les altres dues estratègies estudiades.

Un cop retirada la barreja de la mescladora Brabender es van seguir els passos descrits en l'apartat 3.2.5 de materials, equips i mètodes per tal de transformar el material nanocompost.

Una vegada obtingudes les diferents provetes del MNC, aquestes van ser assajades a tracció obtenint els resultats presentats a la Taula 4.6 on s'observa la mitjana junt amb la desviació estàndard corresponent.

Taula 4.6 Taula comparativa dels resultats obtinguts en l'assaig a tracció de l'estratègia 3 (consistència CNF 0,57%) i els de la matriu polimèrica

Material	Resistència a tracció (MPa)	Mòdul de Young (GPa)	Allargament (mm)
PLA	51,23 ± 0,82	3,33 ± 0,06	3,576 ± 0,077
PLA+1,5%CNF	37,71 ± 4,27	3,01 ± 0,10	2,312 ± 0,660

Es pot observar en la taula anterior com la resistència a tracció del MNC obtingut va disminuir considerablement respecte la resistència que presentava la matriu polimèrica, tot i que el resultat obtingut va ser menys perjudicial que en l'estratègia anterior. En quant al mòdul de Young, s'observa com el valor obtingut pel MNC és pràcticament el mateix que el pertanyent a la matriu de PLA. Per tant, la rigidesa del material no es va veure afectada pel diglyme i les CNF, la qual cosa indica que la dispersió no ha estat bona. Finalment, l'allargament va experimentar una davallada del 35%. Les disminucions de la resistència a tracció i de l'allargament poden ser conseqüència de la degradació del PLA per part de l'aigua que hagi pogut quedar retinguda i per la possibilitat de que el diglyme no s'hagués evaporat per complet i hagués quedat adherit a la matriu.



Figura 4.10 Comparativa d'aspectes entre una proveta de PLA (dreta) i una de PLA+CNF_{2/3} diglyme (consistència 0,57%) (esquerra)

En vistes dels resultats obtinguts, i per tal de disminuir les possibilitats de que el diglyme quedés adherit a la matriu i de que part de l'aigua quedés dissolta amb el diglyme, es va optar per disminuir la quantitat de solvent de la suspensió de CNF augmentant així la consistència de la suspensió. Per fer-ho, es va seguir el mateix procediment que pel cas anterior a l'hora de realitzar el bescanvi de solvent aigua/diglyme amb una relació 2:3 respecte el diglyme. No obstant, un cop l'aigua va ser aparentment evaporada a 80°C, es va incrementar la temperatura fins a 95°C per tal d'evaporar part del diglyme i la possible aigua que hagués quedat retinguda, fins a l'obtenció d'una pasta suficientment consistent però evitant aglomeracions. Finalment es va obtenir una pasta amb una consistència del 2,59%. Llavors, es van agregar les CNF amb una espàtula ja que la seva viscositat impossibilitava l'ús de les xeringues.

Un vegada obtingudes les provetes del material compost, aquestes van ser assajades a tracció i els resultats obtinguts de la mitjana junt amb la desviació estàndard es mostren a la Taula 4.7.

Taula 4.7 Taula comparativa dels resultats obtinguts en l'assaig a tracció de l'estratègia 3 (Suspensió CNF 2,59%) i els de la matriu polimèrica

Material	Resistència a tracció (MPa)	Mòdul de Young (GPa)	Allargament (mm)
PLA	51,23 ± 0,82	3,33 ± 0,06	3,576 ± 0,077
PLA+1,5%CNF	42,20 ± 0,88	3,50 ± 0,01	2,426 ± 0,089



Figura 4.11 Comparativa d'aspectes entre una proveta de PLA (dreta) i una de PLA+CNF_{2/3} diglyme (consistència 2,59%) (esquerra)

En vista dels resultats observats en la taula anterior, es pot veure que tot i haver disminuït considerablement el volum de diglyme, la resistència a tracció i l'allargament del material compost obtingut seguien disminuint respecte als valors de la pròpia matriu. No obstant, aquesta davallada va ser més lleugera en comparació amb les estratègies anteriors. A l'hora de realitzar la barreja del PLA amb les CNF, el PLA continuava comportant-se de la mateixa manera, per tant és possible que part d'aquest seguís quedant retingut a la matriu i no s'hagués evaporat per complet, a part de la possible quantitat d'aigua que hagués pogut quedar retinguda pel diglyme.

Aquests fets poden ser els causants de la davallada de les propietats mecàniques del material. No obstant, disminuint el volum de diglyme s'observava un increment tant de la resistència a tracció (11,9%) com de l'allargament (4,9%), possiblement causat per la disminució de la quantitat d'aigua retinguda per part del diglyme a l'hora d'augmentar la temperatura de treball. Per tant, es pot concloure que el diglyme és millor solvent que l'aigua ja que comparativament ha millorat la resistència a tracció. Tot i així, aquest no es pot considerar adequat ja que les propietats mecàniques obtingudes no són suficientment altes com per superar a les de la matriu polimèrica, a més de la problemàtica a l'hora de treballar amb aquest solvent. A més a més, comparant la

Figura 4.11 amb la Figura 4.10, s'observa com l'aparença del material nanocompost era molt més favorable al disminuir el volum de diglyme, obtenint una proveta amb un color molt més clar i semblant al de la matriu polimèrica, la qual cosa indica una menor degradació del PLA per part de la possible aigua que hagués quedat retinguda.

4.3 FORMACIÓ DE MATERIALS NANOCOMPOSTOS DE PLA/CNF PER PREMSAT

En vista dels resultats obtinguts en la formació de materials compostos per injecció (veure apartat 4.1) es va optar per canviar totalment de metodologia d'elaboració d'aquests. Les estratègies que es plantegen a continuació estan basades en l'elaboració de MNC per premsat on s'obtenen en forma de film amb el gramatge i percentatge de CNF i PLA desitjats. Les tres primeres estratègies estan basades en la formació de films mitjançant el mètode de filtració, mentre que les dues últimes es basen en el mètode d'evaporació.

4.3.1 Estratègia 4: Formació materials nanocompostos per filtració mitjançant la barreja directa de fibra de PLA i CNF en suspensió aquosa

L'objectiu d'aquesta estratègia és l'obtenció de materials nanocompostos en forma de film a través de la barreja de fibra de PLA i nanofibres de cel·lulosa en suspensió aquosa. El procediment dut a terme va ser la filtració d'aquesta mescla amb un posterior premsat.

Tal i com s'ha pogut comprovar a l'estratègia 2, l'aigua fa que les cadenes de PLA s'hidrolitzin amb la consegüent degradació i despolimertització d'aquest. No obstant això, les elevades temperatures afavoreixen aquesta reacció, per la qual cosa s'ha volgut intentar el desenvolupament d'aquesta nova estratègia, les condicions de treball de la qual són molt més moderades que pel cas de l'estratègia 2. En aquest cas, es treballa a temperatura ambient durant la formació del film i es realitza el premsat final a elevades temperatures quan tota l'aigua s'ha evaporat.

Aquesta nova estratègia estava basada en la formació de materials nanocompostos en forma de film a través del premsat, seguint en gran mesura la metodologia emprada per Nakagaito et al. [12]. Tal i com s'ha explicat a l'apartat 1.1 d'aquest treball, en aquest article s'explica la metodologia de formació de materials nanocompostos basats en un procés similar a la fabricació de paper, que permet la producció de làmines de fibres de cel·lulosa microfibrilades (MFC) dispersades uniformement sobre

fibres d'àcid polilàctic, obtenint un material compost que finalment seria modelat per compressió. Segons Nakagaito, el procediment és prou simple per a la seva adaptació a escala industrial a causa dels alts rendiments i de la ràpida deshidratació. Les microfibrilles utilitzades en la part experimental d'aquest article, el nom comercial de les quals és Celish KY-100G, van ser proporcionades per l'empresa Daicel Chemical Industries, Ltd. Investigant sobre la procedència i característiques d'aquestes MFC, es va conèixer que van ser refinades únicament mitjançant processos físics, sense cap mena de tractament químic [59] i per tant, es tracta d'unes fibres amb unes característiques bastant diferents en comparació a les utilitzades en aquest estudi.

El procés de formació de materials compostos dut a terme per Nakagaito et al. es basa primerament en barrejar les microfibrilles, amb un 10-35% de sequedat amb aigua utilitzant un *Waring blender* durant 30 segons per tal d'obtenir una suspensió aquosa del 3% en fibra. Seguidament s'addiciona la fibra de PLA (quantitats variables depenent del tipus de MC que es volia obtenir) i es barreja durant 10 segons més. A continuació, s'afegeix un 1% de poliàcrilamida (PAM) per tal d'afavorir el drenatge. Llavors, la suspensió es deshidrata sobre un tamís de metall (mida de porus de 70 mesh per continguts de MFC fins al 70% i 400 mesh per continguts de MFC superiors al 70%) seguint el procés de producció de paper d'acord amb la norma JIS P 8209. Les fulles formades s'intercalen entre papers secants i s'assequen a 98°C durant 15 minuts sota una càrrega de 26 Kg. Les fulles finals tenen un pes base d'aproximadament 50 g/m². Aquestes s'assequen posteriorment a 105°C durant 1 hora per tal d'eliminar la humitat absorbida. Les làmines obtingudes s'apilen en 8 capes emparedades entre dues plaques d'acer inoxidable i seguidament es preescalfa tot junt dins una premsa de plats calents a 180°C sense pressió durant 3 minuts. A continuació, durant 3 minuts més, es segueixen les indicacions de la Taula 4.8 per tal d'aplicar la temperatura i pressió adients segons la quantitat de MFC afegida i en acabat, es refreda la premsa i es retira el film obtingut.

Taula 4.8 Pressions i temperatures aplicades en la fabricació de materials compostos MFC/PLA pels
diferents continguts de MFC [12]

MFC fiber content (wt%)	90	70	50	30	20	10
Compressing pressure (MPa)	30	10		3	2	1
Compressing temperature (°C)	185			180		

En l'experimentació del present estudi, primerament es va intentar seguir la producció de materials compostos presentada per Nakagaito et al., amb algunes diferències:

- L'aparell de barreja utilitzat en la mescla de les CNF i el PLA va ser un ultraturrax (IKA T-25) ja que no es disposava amb un aparell de barreja *Waring blender* com l'utilitzat en l'article de Nakagaito.
- Després de la realització de proves prèvies, es va optar per no afegir la poliacrilamida ja que el drenatge era ja molt ràpid i la seva addició no influïa en els resultats.
- Es va decidir utilitzar dues làmines d'un plàstic amb una alta temperatura de fusió per tal de cobrir el MC obtingut per les dues cares i evitar que aquest quedés adherit a les plaques metàl·liques a l'hora del premsat.
- Primerament es van realitzar proves prèvies amb làmines individuals i posteriorment es va realitzar l'apilament de les 8 capes per tal de conèixer el comportament del MC en ambdós casos.

En aquesta estratègia, primerament es van produir fulles amb un gramatge de 50 g/m², tal i com indicava la bibliografia, amb un contingut de CNF d'un 10% obtenint formetes amb grans aglomeracions de PLA i moltes perforacions entre les fibres de la matriu. Un cop es van obtenir les formetes, aquestes van ser premsades a 180°C i 60 kN de pressió durant 3 minuts una vegada assolida la temperatura de treball. Finalment, els diferents films resultants no van poder ser obtinguts de forma completa ja que eren molt trencadissos i quedaven adherits als plàstics protectors.

A continuació es va intentar l'elaboració de fulles amb un gramatge de 80 g/m² amb un contingut de CNF d'un 10%, les quals també van ser premsades a 180°C i 60 kN durant 3 minuts un cop assolida la temperatura de treball. Els films obtinguts continuaven

sent molt fràgils i era impossible obtenir-los de forma completa ja que en part seguien quedant adherits als plàstics protectors.

Posteriorment, es va decidir augmentar el gramatge fins a 200 g/m^2 per comprovar si d'aquesta manera es podien obtenir els films complets per tal de poder ser assajats. Primerament, aquests van ser premsats a 180°C a una pressió de 60 kN durant 3 minuts un cop assolida la temperatura de treball, el resultat obtingut va ser més favorable ja que el film va poder ser retirat de la premsa sense trencar-se i posteriorment va poder ser assajat. No obstant, es va observar com les fibres de PLA no havien fos per complet i es va decidir fer una nova prova augmentant la temperatura de premsat fins a 185°C . En obtenir els films resultants amb aquesta nova temperatura de treball es va poder observar com aquesta vegada el PLA si havia fos per complet i es va decidir establir aquests últims paràmetres com a definitius per tal d'elaborar films a diferents percentatges de CNF i PLA. Per tant, les condicions de treball finals van ser les següents:

- Temperatura de treball: 185°C
- Pressió de treball: 60 kN
- Temps de premsat: 3 min un cop assolida la temperatura de treball
- Gramatge: 200 g/m^2

Establint com a predeterminades les condicions de treballs presentades anteriorment, es van produir un seguit de films amb diferents continguts de CNF i PLA i posteriorment van ser assajats a tracció. Els resultats obtinguts en els diferents assaigs es mostren en la Taula 4.9. La Figura 4.12 i la Figura 4.13 mostren respectivament la representació gràfica de la resistència a tracció i del mòdul de Young enfront la quantitat de nanofibres afegida. Es poden observar els films obtinguts un cop van ser assajats a la Figura 4.14.

Taula 4.9 Resultats obtinguts en l'assaig a tracció per cadascun dels films obtinguts a l'estratègia 4

%CNF	Càrrega màxima (MPa)	Mòdul de Young (GPa)
0	42,92 ± 0,96	3,17 ± 0,03
10	14,97 ± 2,04	3,79 ± 0,27
20	15,17 ± 0,94	3,82 ± 0,08
30	17,09 ± 1,88	3,80 ± 0,31
40	21,05 ± 2,85	4,17 ± 0,06
50	24,31 ± 1,68	4,33 ± 0,20
60	26,95 ± 1,95	5,15 ± 0,06
70	30,15 ± 0,54	6,13 ± 0,28
80	40,44 ± 9,73	7,81 ± 0,30
90	53,89 ± 8,56	9,00 ± 0,38
95	65,58 ± 1,08	10,13 ± 0,93
100	82,31 ± 9,07	11,40 ± 0,51

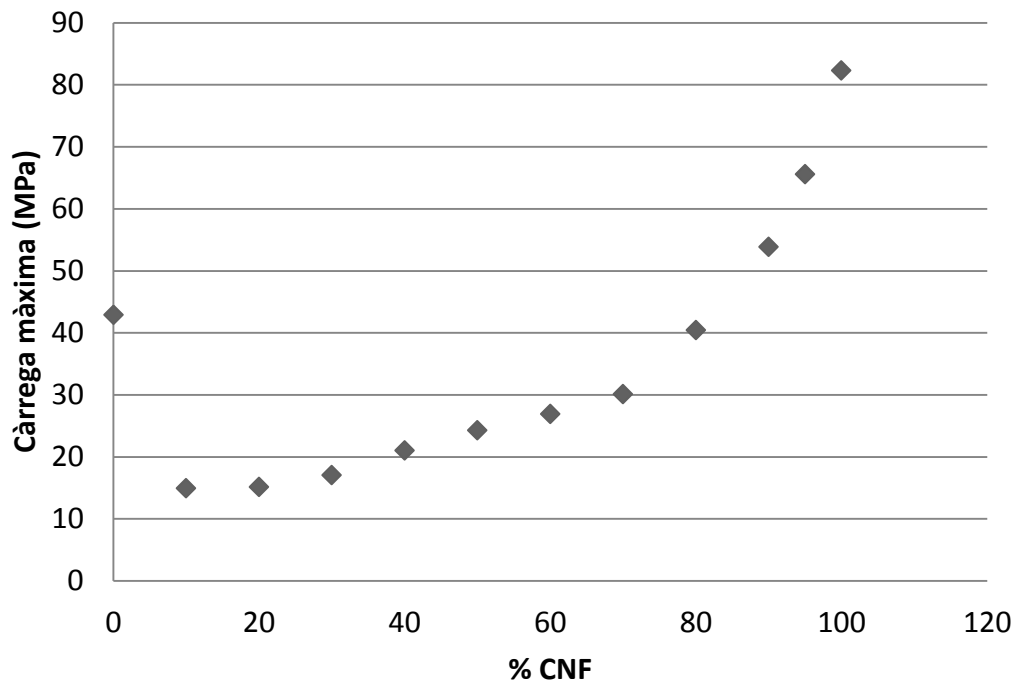


Figura 4.12 Evolució que presenta la resistència a tracció en incrementar el percentatge de nanofibres dels materials nanocompostos de l'estratègia 4

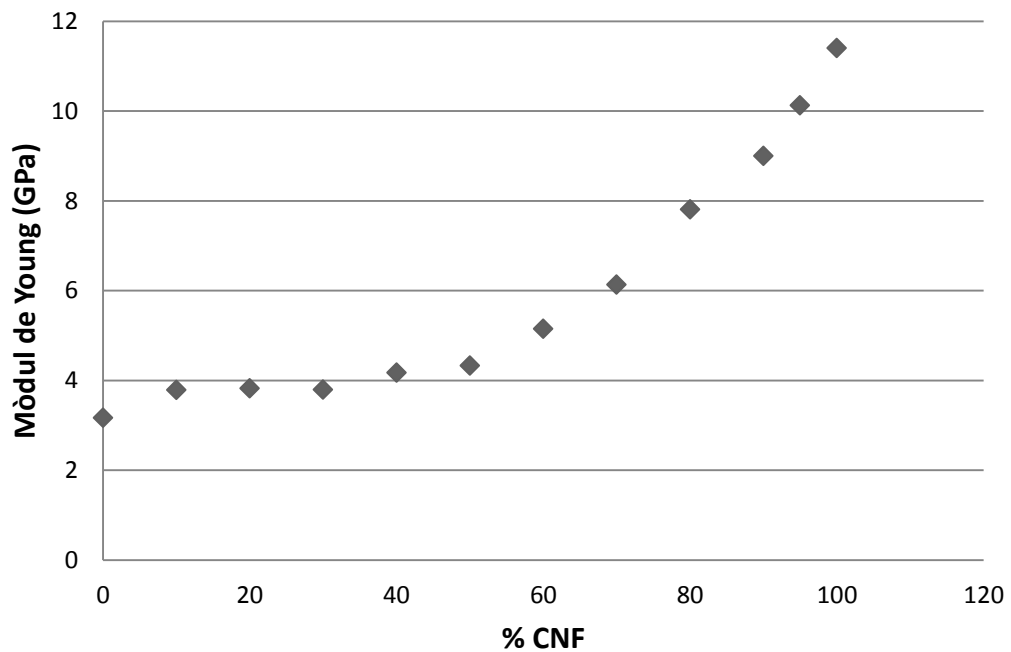


Figura 4.13 Evolució que presenta el mòdul de Young en incrementar el percentatge de nanofibres dels materials compostos de l'estratègia 4

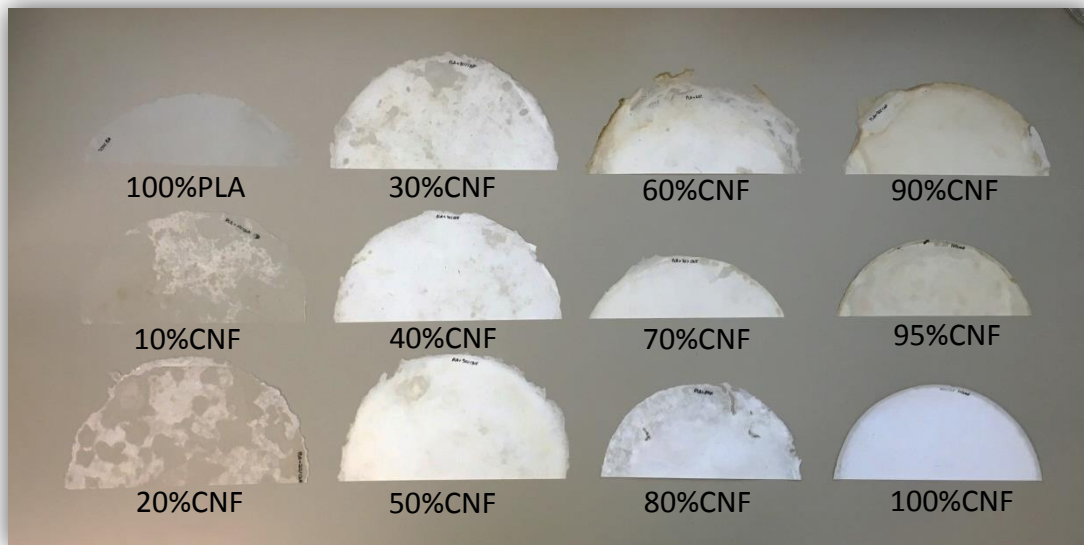


Figura 4.14 Aparència dels films obtinguts a l'estratègia 4 (fotografia presa un cop assajats)

A la Figura 4.12 s'observa com l'augment de la resistència a tracció del MNC fins a un reforç del 70% va ser molt lleuger, augmentant entre 2 i 4 MPa per cada increment del 10% de CNF. En canvi, l'augment que es va produir a partir d'un reforç del 70% va ser d'un interval de 10 a 17 MPa per a cada increment del 10% de reforç. Per tant, sense tenir en compte els resultats que es van obtenir de la matriu polimèrica, es pot considerar que la interfase i dispersió entre la matriu i el reforç no van ser bones quan aquest últim es trobava en proporcions inferiors al 70% ja que l'augment de la resistència a tracció no es va considerar gaire significatiu. En canvi, aquestes propietats van anar millorant quan la proporció de CNF superava el 70% ja que la resistència a tracció va experimentar augments més evidents. No obstant, molt probablement aquest augment va ser causat per la gran quantitat de CNF enfront a la matriu. El fet de tenir un 70% de reforç, aquest es trobava aglomerat de tal manera que no interaccionava amb la matriu tal i com ho hauria de fer. Per tant, aquest augments observats per a reforços superiors al 70% de CNF, possiblement siguin causats per les pròpies propietats intrínseques de les nanofibres ja que aquestes presenten una major continuïtat dins la matriu, amb la qual cosa és possible que la interfase no tingui res a veure amb aquest augment.

Comparant els resultats obtinguts en aquesta estratègia amb els obtinguts per Nakagaito et al. (Figura 4.15), pel cas de la resistència a tracció, aquesta segueix la

mateixa tendència en ambdós casos, augmentant en fer-ho el contingut de CNF/MFC. No obstant això, tal i com es pot comprovar, la tendència dels seus resultats és molt més lineal que pel cas del present estudi. Tot i el progrés lineal de la resistència mecànica, es desconeix el valor del PLA sense reforçar. No obstant, si la tendència lineal es conservés fins a un 0% d'addició de CNF, s'obtindria un valor de resistència a tracció pel PLA de 20 MPa. Tenint en compte que la fibra de PLA és la mateixa que la utilitzada en aquest estudi i que pel cas de la present estratègia, es va determinar una resistència a tracció pel PLA de 43 MPa, és probable que els MNC de Nakagaito et al. presentessin la mateixa problemàtica en quant a interfase i dispersió. Tal i com s'ha comentat, pel cas estudiat, si que es va poder obtenir un film de la matriu polimèrica ja que es va formar directament una làmina amb un gramatge de 200 g/m² enlloc d'apilar 8 làmines de 50 g/m². En l'experimentació d'aquesta estratègia es va corroborar que era impossible, seguint aquesta metodologia, obtenir films de la matriu amb un gramatge inferior a 200 g/m² a causa de la seva fragilitat. Per tant, s'entén que els autors no haguessin pogut obtenir aquest tipus de film seguint la seva pròpia metodologia.

Comparant quantitativament els valors de resistència a tracció obtinguts en aquesta estratègia i els valors bibliogràfics de Nakagaito et al., s'observa que els valors aconseguits pels autors són bastant superiors als obtinguts en aquest estudi. Per exemple, els compostos reforçats amb un 10% de CNF ofereixen uns 15 MPa enfront dels 30 MPa que es troben en l'estudi d'en Nakagaito. Al reforçar amb un 50% de CNF, Nakagaito et al. obtenen 90 MPa mentre que s'han aconseguit 24 MPa de resistència a tracció en aquest projecte, i de 170 MPa a 54 MPa per un reforç del 90% de CNF. La diferència entre els valors pot ser causada per varis motius, primerament i el més evident, la dispersió de les CNF dins la matriu de PLA és possible que fos molt més bona a l'hora d'utilitzar un *Waring blender* com a aparell de barreja. Per altra banda és possible que la interfase entre fibra/matriu fos més favorable pel cas dels japonesos a causa de la diferència de tractaments que han patit les CNF en ambdós casos.

En quant als resultats obtinguts pel mòdul de Young en aquesta estratègia, s'observa com la tendència d'aquest és d'augmentar en fer-ho el contingut de CNF, l'evolució dels resultats obtinguts es pot observar en la Figura 4.13. Es pot veure com el mòdul

de Young segueix una tendència similar a la que segueix la resistència a tracció però amb un creixement exponencial a continguts inferiors de reforç. Fins a valors de reforç del 50%, l'augment del mòdul de Young no es considera significatiu, en canvi, en arribar a un reforç del 60%, si que s'observen augments més evidents amb increments d'entre 1 i 1,7 GPa per cada interval del 10% de CNF afegides. Aquests augments són causats probablement per la gran quantitat de CNF afegides, les quals intrínsecament posseeixen un mòdul de Young molt alt.

Comparant els resultats bibliogràfics de Nakagaito et al. amb els obtinguts en aquesta estratègia, els valors obtinguts pels autors de l'article segueixen sent superiors i amb una tendència més lineal (fins a un 70% de reforç), però les diferències no són tan notables en comparació amb els resultats de resistència a tracció obtinguts. Nakagaito et al. parteixen d'un valor de l'ordre de 4,5 GPa per MC amb un reforç del 10% en canvi, en aquest estudi es van obtenir valors de l'ordre de 3,8 GPa. No obstant, per a reforços del 50% CNF/MFC les diferències entre els valors bibliogràfics i els experimentals es tornen molt més evidents. A l'article de Nakagaito et al. van obtenir valors de l'ordre de 8 GPa mentre que a l'experimentació d'aquest estudi es van obtenir valors de l'ordre de 4,3 GPa. En canvi, en sobrepassar el 50% del reforç, els resultats obtinguts en la bibliografia segueixen una tendència lineal fins arribar a reforços del 70%, mentre que els obtinguts en aquest estudi creixen exponencialment. En el present estudi, s'observen augments de l'ordre de 2 GPa en incrementar el reforç del 50 al 70% de CNF, mentre que pels resultats bibliogràfics, aquests augments únicament arribaven a 1 GPa. Per tant, generalment, els materials compostos obtinguts per Nakagaito et al., són més rígids en comparació amb els obtinguts en aquesta estratègia. El fet de que la dispersió de la fibra dins la matriu fos més favorable pel cas de la bibliografia fa que el mòdul de Young hagi augmentat més en comparació amb els resultats experimentals.

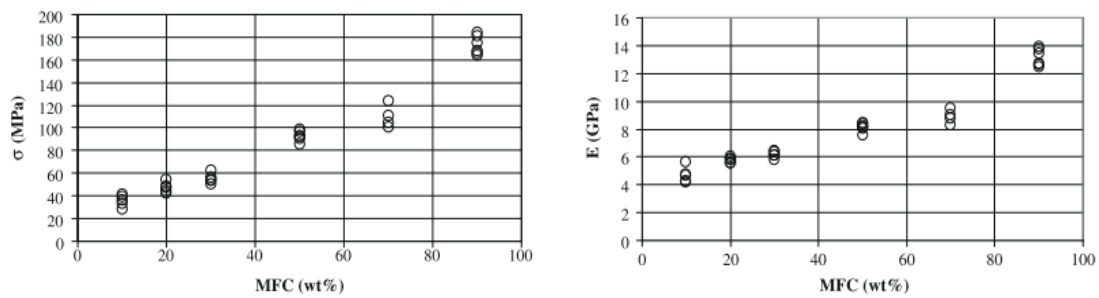


Figura 4.15 Resultats de resistència a tracció (esquerra) i mòdul de Young (dreta) obtinguts per Nakagaito et al. [12]

La Figura 4.14 mostra l'aspecte que presenten els film obtinguts en aquesta estratègia un cop van ser assajats. A simple vista s'observen millores, en quant a l'aspecte, en augmentar el percentatge de nanofibres possiblement a causa de l'increment de la continuïtat de les CNF dins la matriu. No obstant, en vista dels resultats obtinguts, és molt probable que la dispersió del PLA no fos correcte i que, per tant, hi hagués zones del film amb aglomeracions de PLA on la resistència a tracció era més alta i altres on es podien veure mancances d'aquest i per tant la resistència a tracció disminuïa bruscament. Per altra banda aquests resultats obtinguts també poden representar el comportament de la interfase entre la matriu i el reforç.

En quant als resultats obtinguts pel nanopaper (film amb un 100% de CNF), es va obtenir una resistència a tracció de 82 MPa i un mòdul de Young de 11,4 GPa. En canvi, Gonzalez et al. [60] van produir nanopapers formats per un 100% de CNF tractades per oxidació TEMPO. Comparant els resultats obtinguts experimentalment amb CNF enzimàtiques i els obtinguts per Gonzalez et al., (veure resultats a la Taula 4.10), s'observa com el mòdul de Young és del mateix ordre (11,9 GPa pel NP amb CNF-TEMPO) però, la resistència a tracció és bastant més alta pel cas de les CNF-TEMPO, 135 MPa concretament. Per tant, si s'haguessin realitzat els MNC amb nanofibres TEMPO enlloc de enzimàtiques, és possible que la resistència a tracció del material nanocompost resultant hagués tingut unes propietats de resistència a tracció més elevades mantenint la mateixa rigidesa. No obstant, tal i com s'ha comentat en apartats anteriors, el motiu més important pel qual es van escollir les CNF enzimàtiques i no les tractades per oxidació TEMPO va ser un aspecte econòmic a part de l'elevada polarització. A la Taula 4.11 es mostra una taula-resum de l'estudi

econòmic que van fer Delgado-Aguilar et al. [61] sobre la producció dels diferents tipus de CNF. Es pot observar la gran diferència de costos entre la producció de CNF enzimàtiques i la de CNF per oxidació TEMPO. Sabent que possiblement caldrien grans quantitats de CNF per poder realitzar proves i dur a terme les diferents estratègies, es va decidir utilitzar nanofibres enzimàtiques tot i sabent que les seves propietats mecàniques eren inferiors.

Taula 4.10 Propietats mecàniques del nanopaper amb CNF-TEMPO [60]

NFC content	σ (MPa)	E (GPa)	Elastic limit (MPa)	ε (%)
0 % NFC	41.20 \pm 2.32	2.85 \pm 0.81	15.12 \pm 1.01	0.65 \pm 0.02
25 % NFC	82.98 \pm 2.95	6.91 \pm 0.25	23.47 \pm 0.38	3.23 \pm 0.21
50 % NFC	91.82 \pm 4.45	8.20 \pm 0.69	30.01 \pm 0.61	3.24 \pm 0.46
75 % NFC	113.48 \pm 8.01	10.90 \pm 0.34	36.51 \pm 1.39	1.90 \pm 0.14
100 % NFC	135.21 \pm 18.28	11.90 \pm 0.78	46.35 \pm 1.32	3.59 \pm 0.71

Taula 4.11 Estudi econòmic dels diferents tipus de CNF segons el seu tractament [61]

CNF Grade	Production Cost (€/kg CNF)				Cost to Obtain a 75% increase (€/kg paper)	
	Pretreatment Cost			Homogenization Cost		Total Cost
	Chemical	Enzyme	Energy ^{***}			
T10-CNF [*]	203.6538 €	-	0.5439 €	1.5351€	205.7328 €	4.5260 €
T7-CNF ^{**}	173.5312 €	-	0.3248 €		175.3911 €	4.3847 €
Acid-CNF	0.9216 €	-	4.8727 €		7.3294 €	0.2198 €
Enz-CNF	11.1135 €	0.6432 €	0.3643 €		13.6561 €	0.3414 €
Mec-CNF	-	-	0.7121 €		2.2472 €	0.0674 €
Price of the original pulp: 0.5512€/kg						
[*] TEMPO catalyst cost was estimated at 140.8€/kg CNF						
^{**} TEMPO catalyst cost was estimated at 44€/kg CNF						
^{***} Production cost was calculated assuming an energy cost of 0.08€/kWh						

Finalment i coneixent els resultats obtinguts, es va intentar realitzar l'apilament de 8 fulles de 50 g/m² amb la posterior compressió a 180°C i 60 kN tal i com indicaven Nakagaito et al. en el seu article. El resultat final no va ser satisfactori ja que en el film obtingut s'observaven grans acumulacions de PLA. A part la seva fragilitat dificulta l'obtenció d'un film íntegre.

En vista dels resultats obtinguts en aquesta estratègia, es va optar per idear-ne una de nova per tal de solucionar el tema de la dispersió i interfase del PLA i les CNF, principal aspecte conflictiu en aquesta estratègia.

4.3.2 Estratègia 5: Formació materials nanocompostos per filtració mitjançant la barreja directa de fibra de PLA triturada i CNF en suspensió aquosa

En vista dels resultats obtinguts en l'estratègia anterior, calia estudiar una nova metodologia per tal de millorar la dispersió de les nanofibres dins la matriu de PLA. Per fer-ho, es va optar per seguir el mateix procediment que a l'estratègia anterior però triturant prèviament la fibra de PLA amb l'objectiu d'evitar aglomeracions. A la Figura 4.16 es pot observar la diferència d'aspectes entre la fibra de PLA comercial de 3 mm de longitud i la mateixa fibra un cop va ser triturada. Per realitzar aquesta estratègia, es va triturar la fibra de PLA en un molinet de cafè (Moulinex) i es va seguir la metodologia explicada en l'apartat 3.2.7 on es detalla la producció de films per filtració al buit i que correspon al procediment seguit en l'estratègia anterior.



Figura 4.16 Diferència d'aspectes entre la fibra de PLA comercial de 3 mm de longitud (dreta) i la mateixa fibra un cop ha estat triturada (esquerra)

Es va decidir elaborar films de 200 g/m^2 ja que era el gramatge que millor havia funcionat en l'estratègia anterior. A l'hora de realitzar la barreja de la fibra de PLA triturada amb les CNF, es va observar una gran millora de la barreja. Un cop obtinguda la formeta seca, just abans de ser premsada, observant-la a contrallum es podia visualitzar com la fibra de PLA havia quedat barrejada de manera més uniforme que en l'estratègia anterior, sense poder-se percebre gairebé cap tipus d'aglomeració.

Es van realitzar proves a diferents percentatges de reforç; no obstant, un cop els films van ser premsats, únicament van poder ser obtinguts en bon estat els films amb un percentatge de 90 i 95% de nanofibres. La resta de films no es van poder obtenir complets ja que eren molt rígids i trencadissos, fent impossible la retirada de la formeta d'entre els plàstics i les plaques metàl·liques. Per tant, només es van poder assajar a tracció els films amb un contingut superior al 90% de CNF. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula 4.12.

Taula 4.12 Resultats obtinguts a l'assaig a tracció per cadascun dels films obtinguts a l'estratègia 5

%CNF	Càrrega màxima (MPa)	Mòdul de Young (GPa)
90	32,06 ± 1,13	10,53 ± 1,34
95	50,26 ± 1,85	8,11 ± 0,11

A causa de la curta longitud de les fibres de PLA, la fragilitat del MNC resultant va augmentar molt significativament. Això va ser causat per la dificultat per part del PLA de formar una xarxa entre les pròpies fibres. Al no poder-se formar aquesta xarxa, la fragilitat del MNC resultant es va veure incrementada; addicionalment, el MNC no tenia una base "estable" per tal de retenir les CNF. Consegüentment, la resistència a tracció dels films que es van aconseguir crear, va disminuir respecte els resultats obtinguts a l'estratègia anterior on el PLA no va ser triturat i sí va poder formar una xarxa amb les seves fibres. Pel film format per un 90% de CNF, la resistència a tracció va disminuir més d'un 40% el seu valor respecte l'estratègia anterior i pel film format per un 95% de CNF va disminuir un 23%. Abans de realitzar aquesta estratègia, ja s'esperava que, en major o menor grau, no es formaria una xarxa entre les fibres de PLA a causa de la seva reduïda longitud. No obstant, s'esperava que a l'hora de premsar el film i fondre el PLA aquest problema desapareixes ja que les curtes fibres haurien quedat adherides unes amb les altres formant una nova xarxa. Però, en vista dels resultats obtinguts, se'n conclou que la decisió de triturar el PLA no va ser

encertada. Es va complir l'objectiu de millorar la barreja entre la fibra de PLA i les CNF, però probablement la mala interfase i el fet de no formar-se una xarxa de fibra de PLA prèvia al premsat, va fer que no es poguessin obtenir resultats positius per part de la resistència a tracció del material. Un altre aspecte en contra, seria l'augment de la superfície específica de la fibra de PLA que entra en contacte amb l'aigua generant una major degradació d'aquest.

Un cop estudiada i analitzada aquesta estratègia, es va decidir no tornar a triturar la fibra de PLA i buscar noves alternatives.

4.3.3 Estratègia 6: Formació materials nanocompostos per filtració mitjançant la barreja directa de fibra de PLA i CNF en suspensió aquosa amb addició d'AKD

En vista dels resultats obtinguts en les dues estratègies anteriors i per tal de millorar la interfase matriu/reforç, es va decidir seguir amb la metodologia d'elaboració de films per filtrat però realitzant una modificació superficial de la cel·lulosa amb l'addició d'AKD. L'objectiu principal d'aquesta estratègia va ser realitzar una modificació química superficial de la cel·lulosa per tal de disminuir la seva polaritat i millorar la interfase i dispersió en la matriu de PLA. En aquest cas, es continuava treballant amb l'aigua com a dissolvent. Tot i treballar a temperatura ambient s'esperava una lleugera degradació del PLA per part d'aquesta.

La molècula d'AKD reacciona químicament amb el grup hidroxil del carboni 6 de la cel·lulosa promovent la formació d'enllaços β -cetoèsters. Aquesta reacció de primer ordre uneix les molècules d'AKD de tal manera que els grups hidrofòbics cobreixen la superfície fibrosa, disminuint la seva energia. Per altra banda també es duu a terme la reacció entre l'aigua i l'AKD donant lloc a una cetona que permet la formació d'enllaços d'hidrogen amb els grups hidroxils de la cel·lulosa, impeding també la seva interacció amb l'aigua i atorgant-li propietats hidrofòbiques. La Figura 4.17 mostra esquemàticament les reaccions esmentades [62].

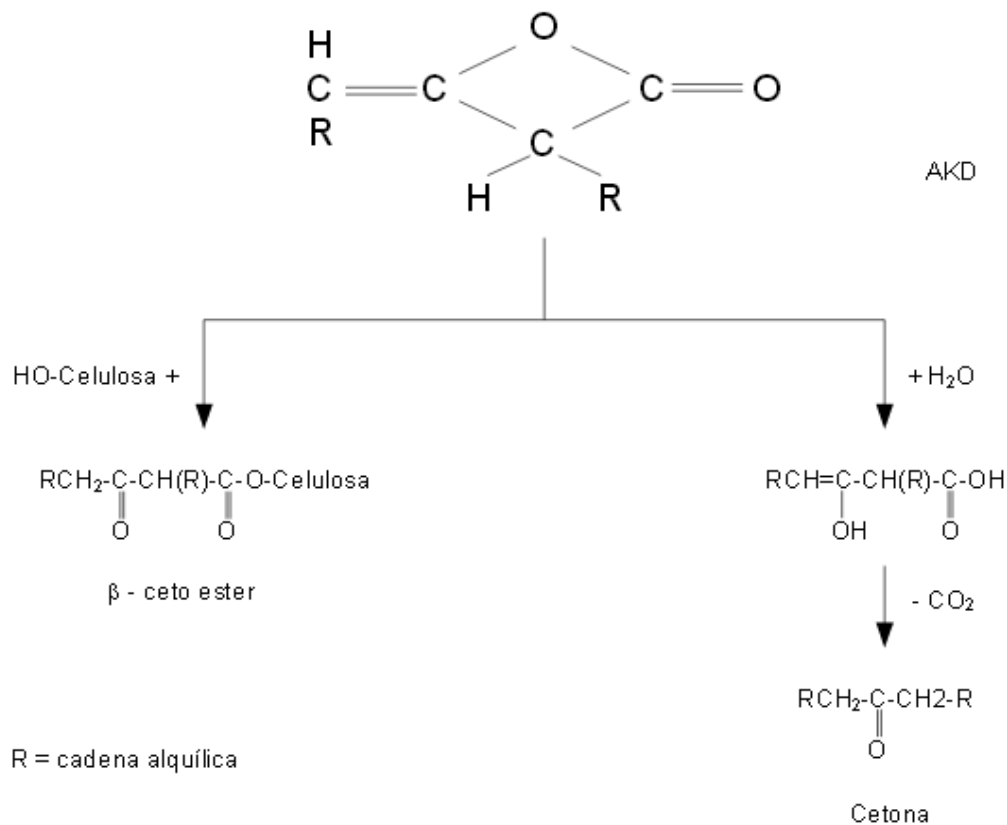


Figura 4.17 Esquema de la reacció química de l'AKD amb la cel·lulosa i l'aigua [62]

A l'article de Yan et al. [63] van demostrar l'efectivitat en la hidrofobització de microfibrilles de cel·lulosa amb l'addició d'AKD. No obstant, en aquest estudi van aconseguir produir MFC completament seques i hidròfobes. Es va dur a terme mitjançant un procés químic força elaborat que s'allunyava del tipus de metodologia que es volia emprar en aquest projecte. No obstant, es va decidir intentar l'addició d'aquest reactiu a les CNF en suspensió aquosa per tal de modificar la superfície de la cel·lulosa, hidrofobitzar-la, evitar aglomeracions entre les pròpies nanofibres i millorar la dispersió d'aquestes dins de la matriu de PLA.

Per tal de realitzar aquesta estratègia es va optar per elaborar films amb un 60 i 70% de CNF, ja que en l'estratègia 4 aquests van ser els percentatges a partir dels quals la resistència a tracció començava a augmentar exponencialment. Es van realitzar aquests films per tal d'addicionar-hi AKD i comprovar si s'observaven millores en les seves propietats mecàniques en comparació amb els resultats obtinguts en l'estratègia 4 (veure Taula 4.9). Per cadascun dels films seleccionats s'hi van addicionar els

següents percentatges d'AKD referits a les CNF afegides en base seca: 0,1%, 0,25%, 0,5% i 6%. El mecanisme d'hidrofobització de l'AKD és irreversible, és per això que es va optar per l'addició de dosificacions moderades de 0,1, 0,25 i 0,5% i d'una dosi d'un 6% per tal de conèixer el comportament del MNC amb quantitats d'AKD més elevades.

Per tal de dur a terme aquesta metodologia, es va seguir el procediment descrit en l'apartat 3.2.7 de materials, equips i mètodes basat en la formació de films pel mètode del filtrat i es va addicionar AKD a les CNF abans de ser barrejades amb el PLA. Per fer-ho, un cop realitzats els càlculs pertinents per tal de conèixer les quantitats de PLA i CNF necessàries en la formació del film, era necessari calcular també la quantitat d'AKD que es volia addicionar aplicant el percentatge desitjat a la quantitat de CNF en base seca calculada anteriorment. Un cop conegut aquest valor, es van abocar les CNF i l'AKD en un vas de precipitats i es va barrejar durant 3 minuts amb l'equip de mescla ultraturrax a 18.000 rpm. Llavors s'hi va addicionar la quantitat de PLA calculada anteriorment a més d'1 litre d'aigua per tal d'obtenir una bona mescla i es va tornar a barrejar tot durant 3 minuts més a la mateixa velocitat. Finalment es va seguir amb el procediment descrit en l'apartat 3.2.7 per tal d'obtenir els films mitjançant un procés de filtrat al buit amb premsat final.

Un cop obtinguts els diferents films, es van tallar les provetes i es van realitzar els pertinents assaigs a tracció, els resultats dels quals es troben a la Taula 4.13. Les gràfiques presentades en la Figura 4.18 i la Figura 4.19 mostren la representació de l'evolució de la càrrega màxima suportada i el mòdul de Young respectivament enfront la quantitat d'AKD afegida.

Taula 4.13 Resultats obtinguts a l'assaig a tracció per cadascun dels films obtinguts a l'estratègia 6

%CNF	%AKD	Càrrega màxima (MPa)	Mòdul de Young (GPa)
	0	26,95 ± 1,95	5,15 ± 0,06
	0,1	28,69 ± 1,98	5,83 ± 0,02
60	0,25	24,28 ± 1,23	6,21 ± 0,06
	0,5	23,05 ± 2,03	6,36 ± 0,04
	6	22,28 ± 1,05	5,83 ± 0,10
	0	30,15 ± 0,54	6,13 ± 0,28
	0,1	34,32 ± 1,50	6,35 ± 0,11
70	0,25	32,61 ± 0,89	7,32 ± 0,06
	0,5	29,45 ± 1,45	8,01 ± 0,70
	6	27,99 ± 1,78	6,48 ± 0,12

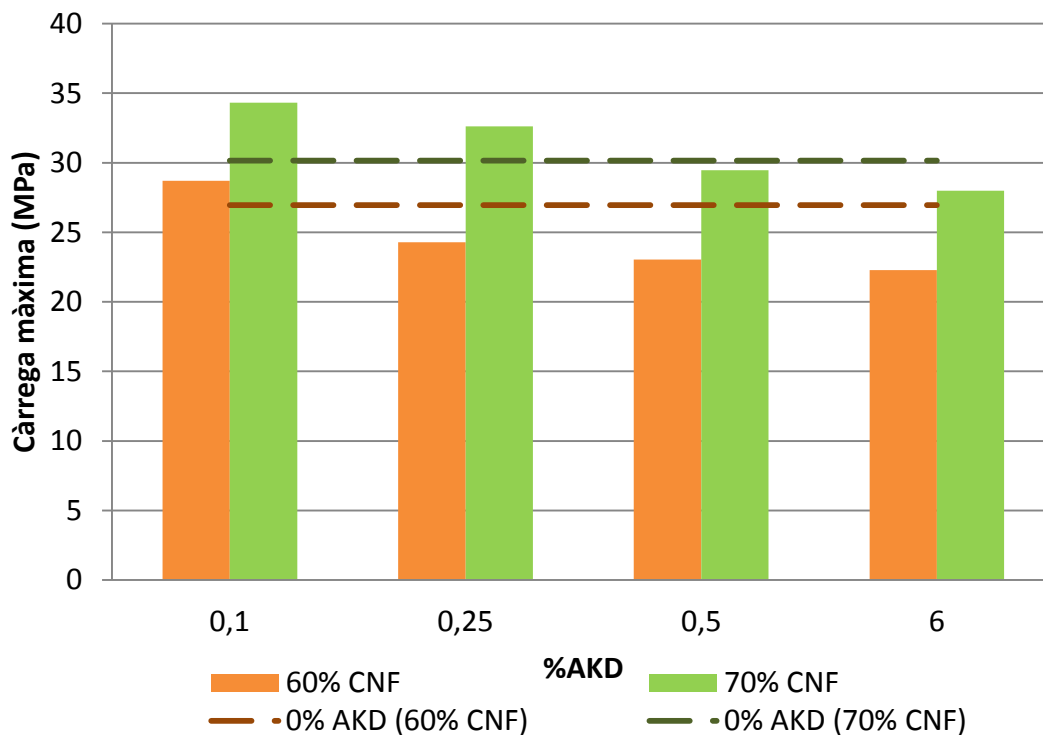


Figura 4.18 Evolució que presenta la resistència a tracció respecte el percentatge d'AKD addicionat pels films obtinguts a l'estratègia 6

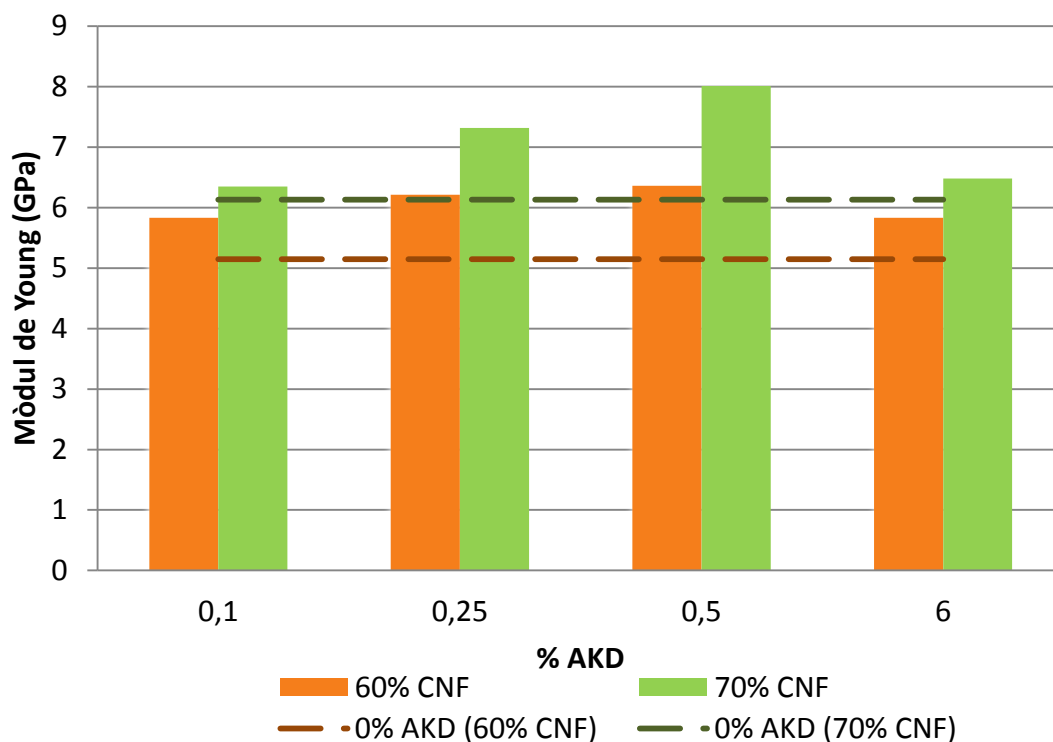


Figura 4.19 Evolució que presenta el mòdul de Young respecte el percentatge d'AKD addicionat pels films obtinguts a l'estratègia 6

Tal i com es pot observar, la tendència d'ambdós tipus de films (60% i 70% de CNF) és molt similar, el punt màxim de càrrega suportada es dona quan la quantitat d'AKD addicionada correspon al valor mínim afegit: un 0,1% respecte la fibra seca. Llavors, s'observa com tendeix a disminuir en augmentar la quantitat d'AKD. Comparant aquests resultats amb els obtinguts a l'estratègia 4 on es realitzava la mateixa metodologia sense addicionar AKD, es pot comprovar com la càrrega màxima del film format per un 60% de CNF va augmentar un 6,46% el seu valor en afegir-hi un 0,1% d'AKD. Pel cas del film amb un 70% de CNF, la càrrega màxima va augmentar un 13,83%. No obstant, l'augment no va ser molt elevat respecte les expectatives mostrades abans de realitzar l'estratègia. En quant al mòdul de Young, a la Figura 4.13 s'observa com novament la tendència d'ambdós tipus de films és similar, el mòdul de Young va anar augmentant el seu valor en addicionar l'AKD fins arribar a un màxim registrat amb una addició del 0,5% del reactiu. Llavors, en afegir un 6% d'aquest, el valor del mòdul va tornar a disminuir. El valor de mòdul més baix, corresponent a una rigidesa inferior, es va obtenir per una addició del 0,1% d'AKD, tot i així, comparant aquest valor amb l'obtingut a l'estratègia 4, s'observa un augment del 13,23% pel film format per un 60% de CNF i un increment del 3,64% pel film corresponent a un 70% de nanofibres. És a dir, l'addició d'AKD, fa que les propietats mecàniques de tracció del material es vegin augmentades, format un film més rígid i resistent a tracció.

4.3.4 Estratègia 7: Formació materials nanocompostos per evaporació mitjançant la barreja directa de CNF en suspensió aquosa i fibra de PLA dissolta en acetona

Coneixent els resultats obtinguts en totes les estratègies on el medi solvent era l'aigua, s'ha optat per utilitzar un dissolvent orgànic capaç de dissoldre el polímer i millorar la seva dispersió amb les nanofibres.

Buscant en la bibliografia, es va trobar un article escrit per A. Iwatake et al. [17] que parlava sobre la utilització d'acetona com a medi solvent de microfibrilles de cel·lulosa i PLA per tal de formar materials compostos en forma de film. A l'article, es comparava la mateixa metodologia utilitzant acetona i aigua com a medi solvent, obtenint com a

resultat una millora de les propietats mecàniques en la utilització del primer solvent. Per tal de produir els MC, es va afegir un 5% de MFC obtenint un valor de resistència a tracció pel mètode de l'acetona de 66 MPa comparat amb un valor de 56,2 MPa pel PLA. En quan al mòdul de Young, aquest es va veure incrementat de 3,4 GPa pel PLA natural a 4,3 GPa pel MC obtingut pel mètode de l'acetona.

En vista dels resultats obtinguts per Iwatake et al. es va decidir idear una nova estratègia basada en l'acetona com a medi de dispersió del PLA. L'objectiu d'aquesta estratègia va ser obtenir un PLA dissolt en acetona per tal de millorar la dispersió matriu/reforç.

Per tal d'utilitzar acetona, va ser necessari canviar la metodologia de treball i descartar el mètode de la filtració ja que les membranes utilitzades per tal de retenir les nanofibres estaven fabricades amb nitrocel·lulosa i aquest material es dissol al posar-se en contacte amb l'acetona. Per tant, es va idear una nova metodologia basada en la evaporació de tot el solvent per tal d'obtenir un film dins un motlle. Per fer-ho es va seguir el procediment descrit a l'apartat 3.2.7 on parla sobre la formació d'un film per evaporació. Un cop escollit el mètode de formació dels films, es va procedir amb l'elaboració d'aquests i el seu assaig final. Els resultats de càrrega màxima i mòdul de Young obtinguts en aquesta estratègia es mostren a la Taula 4.14.

Per una banda, la Figura 4.20 mostra l'evolució de la càrrega màxima respecte la quantitat de CNF afegides i per altra banda Figura 4.21 l'evolució del mòdul de Young enfront el percentatge de CNF addicionat.

Taula 4.14 Resultats obtinguts en l'assaig a tracció per cadascun dels films obtinguts a l'estratègia 7

%CNF	Càrrega màxima (MPa)	Mòdul de Young (GPa)
30	14,11 ± 0,87	3,56 ± 0,09
40	17,39 ± 2,60	4,07 ± 0,09
50	19,39 ± 2,44	4,75 ± 0,11
60	19,02 ± 1,08	6,00 ± 0,08
70	19,81 ± 1,75	6,43 ± 0,11
80	25,42 ± 3,89	6,64 ± 0,09

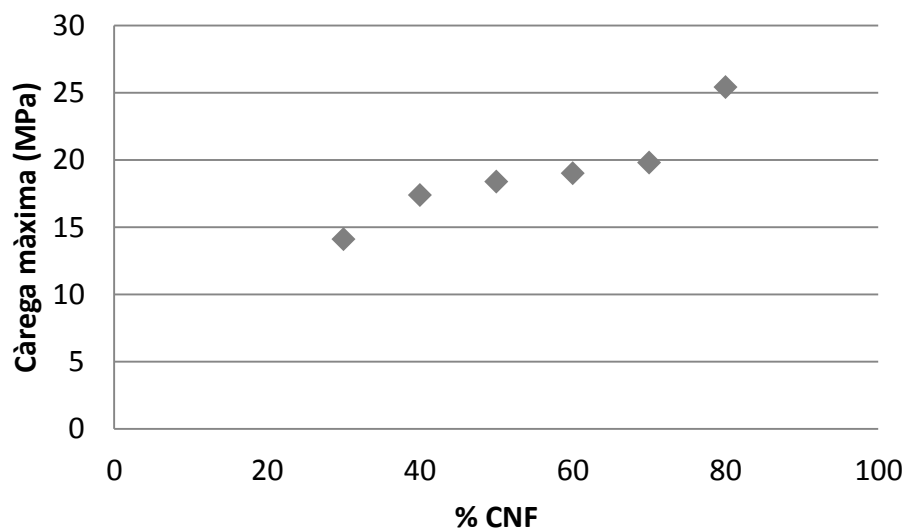


Figura 4.20 Evolució que presenta la resistència a tracció en incrementar el percentatge de nanofibres dels materials nanocompostos de l'estratègia 7

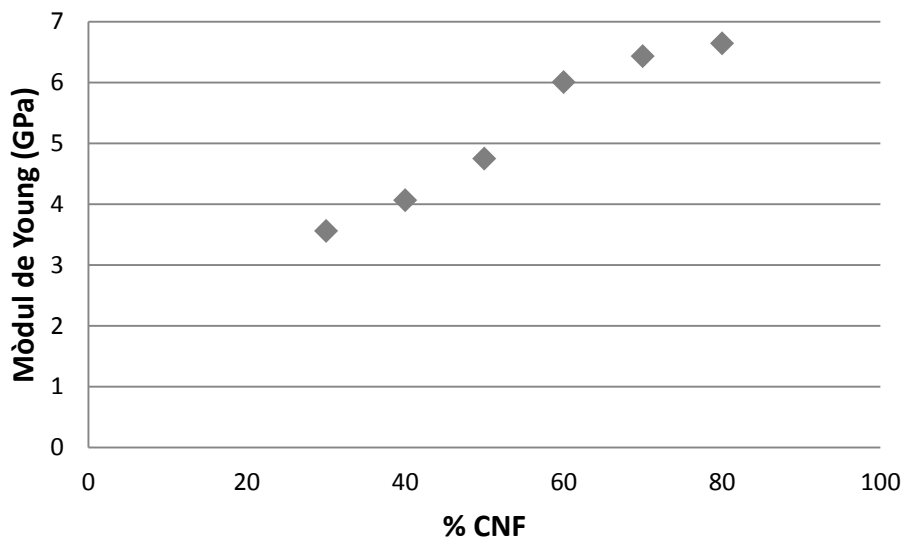


Figura 4.21 Evolució que presenta el mòdul de Young en incrementar el percentatge de nanofibres dels materials nanocompostos de l'estratègia 7

En quant a la primera gràfica, s'observa com la càrrega màxima tendeix a augmentar en fer-ho el contingut de CNF, no obstant això els valors obtinguts són més baixos que els registrats per altres metodologies. Respecte els valors obtinguts a l'estratègia 4 per un film del 30% de CNF, la càrrega màxima va disminuir de 17,09 MPa a 14,11 MPa però, la davallada més important es va donar pels films formats per un 70% i 80% de nanofibres on els valors de càrrega màxima van disminuir de 30,15 MPa a 19,81 MPa i de 40,44 MPa a 25,42 MPa respectivament, corresponent a uns decreixements del 34,29% i del 37,14%.

En canvi, pels valors obtinguts en el mòdul de Young, s'observa com els resultats són més similars als obtinguts a l'estratègia 4. La disminució més important va ser pel cas del film format amb un 80% de CNF on el mòdul de Young va disminuir un 14,9% el seu valor, disminuint per tant la seva rigidesa. No obstant, pels films formats per un 50, 60 i 70% de CNF, el mòdul va augmentar sensiblement en comparació amb els resultats obtinguts pels films formats per filtració.

Per tant, en la present estratègia es van obtenir resultats desfavorables ja que, a part de ser valors inferiors als del PLA, no es van millorar les propietats respecte les obtingudes en estratègies anteriors. L'acetona produeix la dissolució del PLA,

provocant que les cadenes del polímer es dispersin i perdin les forces intermoleculars que les uneixen. Aquest fet, juntament amb la mala interfase del PLA amb les CNF durant la composició del MNC comporta una disminució de les propietats mecàniques. Per tant, es va rebutjar la utilització de l'acetona com a medi solvent del PLA.

4.3.5 Estratègia 8: Formació materials nanocompostos per evaporació mitjançant la barreja directa de fibra de PLA i CNF en suspensió aquosa amb l'addició d'AKD

Coneixent els resultats obtinguts en l'estratègia 6 on s'obtenien films pel mètode de filtració amb addició d'AKD i sabent, per tant, que l'addició d'aquest reactiu feia augmentar lleugerament les propietats mecàniques del material compost, es va decidir realitzar el mateix procediment però utilitzant com a metodologia el procés basat en l'evaporació del medi solvent. Coneixent també els resultats desfavorables obtinguts en la utilització de l'acetona com a medi solvent, es va decidir retornar a la utilització d'aigua. Per tant, es van fusionar les estratègies 6 i 7 per crear-ne una de nova, utilitzant l'evaporació com a metodologia de formació dels films (veure formació film per evaporació de l'apartat 3.2.7) però substituint l'acetona per aigua evitant així la dissolució total del PLA en el solvent. A més a més, es va decidir addicionar AKD per tal de millorar la dispersió de les CNF dins la matriu de PLA, afegint els mateixos percentatges que a l'estratègia 6. Un cop obtinguts els films corresponents (60 i 70% de CNF, tal i com s'havia fet en l'estratègia 6), es van realitzar els corresponents assaigs a tracció els resultats dels quals es mostren a la Taula 4.15.

Altrament, s'han realitzat les corresponents representacions gràfiques de l'evolució de la càrrega màxima i el mòdul de Young enfront la quantitat d'AKD addicionada.

Taula 4.15 Resultats obtinguts a l'assaig a tracció per cadascun dels films obtinguts a l'estratègia 8

%CNF	%AKD	Càrrega màxima (MPa)	Mòdul de Young (GPa)
	0	19,02 ± 1,08	6,00 ± 0,08
	0,1	22,69 ± 1,25	5,73 ± 0,09
60	0,25	22,02 ± 1,35	6,49 ± 0,12
	0,5	21,32 ± 0,98	7,10 ± 0,06
	6	20,52 ± 1,04	5,90 ± 0,08
	0	19,81 ± 1,75	6,43 ± 0,11
	0,1	30,02 ± 0,87	6,16 ± 0,09
70	0,25	29,45 ± 1,05	6,97 ± 0,10
	0,5	28,30 ± 0,078	8,23 ± 0,09
	6	25,36 ± 0,99	6,16 ± 0,09

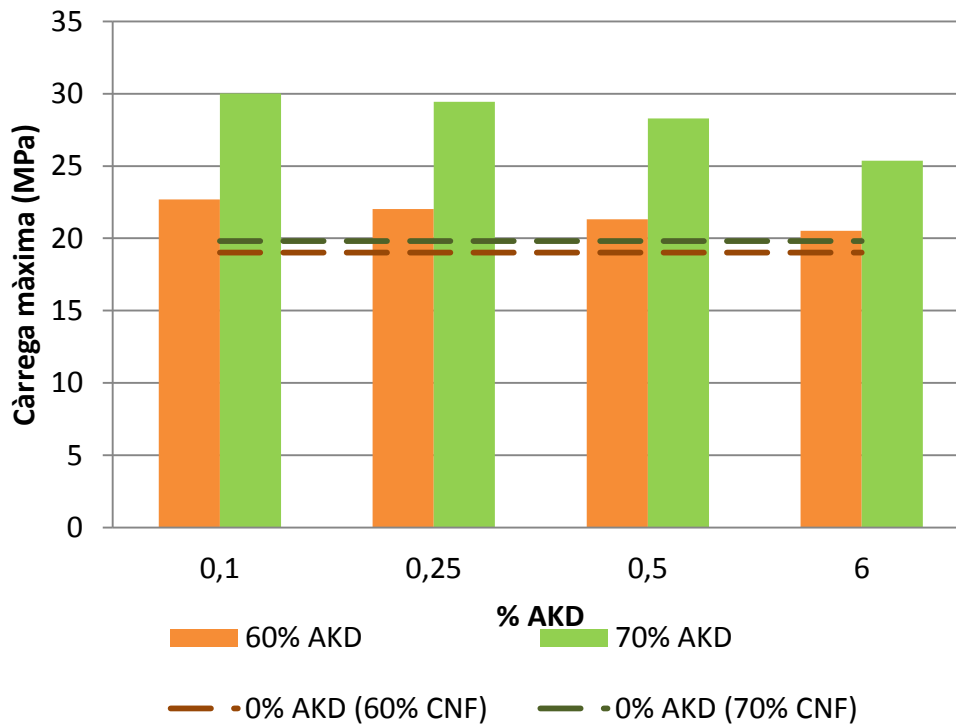


Figura 4.22 Evolució que presenta la resistència a tracció respecte el percentatge d'AKD addicionat pels films obtinguts a l'estratègia 8

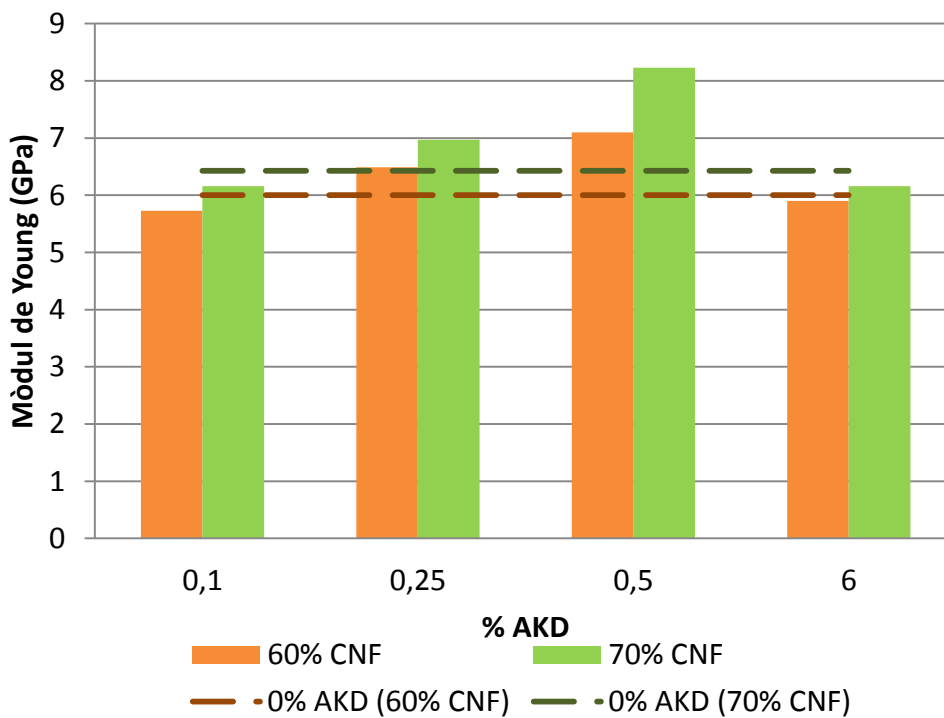


Figura 4.23 Evolució que presenta la resistència a tracció respecte el percentatge d'AKD addicionat pels films obtinguts a l'estratègia 8

A la Figura 4.22 s'observa com la tendència d'ambdós films és similar, obtenint una càrrega màxima a l'hora d'addicionar un 0,1% d'AKD que va disminuint fins a l'obtenció del valor més baix registrat per un percentatge d'AKD afegit del 6%.

Altrament, a la Figura 4.23 s'observa l'evolució del mòdul de Young respecte el percentatge d'AKD addicionat en cada cas. Tal i com es pot comprovar, novament la tendència d'ambdós tipus de films és la mateixa, aconseguint un valor de mòdul màxim en afegir un 0,5% d'AKD.

Comparant els resultats obtinguts amb els de l'estratègia anterior, es pot comprovar com el fet d'utilitzar aigua com a dissolvent enlloc d'acetona i el fet d'afegir l'AKD, influeix positivament en els resultats obtinguts en l'assaig de resistència a tracció. No obstant això, la degradació que experimenta el PLA per la presència d'aigua i la temperatura d'evaporació provoca que la resistència a tracció segueixi sense millorar enfront a la obtinguda per a la matriu de PLA. Altrament, l'increment del mòdul de Young probablement sigui degut a la gran quantitat de CNF i al seu mòdul intrínsec.

Si es comparen els resultats obtinguts a l'estratègia 6 (formació de films pel mètode de filtració amb addició d'AKD) amb els obtinguts en aquesta estratègia, s'observa com els valors de càrrega màxima d'aquesta estratègia són bastant més baixos que els obtinguts pel mètode de filtració. Comparant els resultats dels films obtinguts amb un 0,1% d'AKD, ja que és el MNC amb les propietats més favorables en ambdós metodologies, s'observa que pel film format per un 60% de CNF, la resistència a tracció va disminuir en un 20,91% el seu valor i el mòdul de Young no va experimentar canvis. Pel cas del film format per un 70% de CNF, el valor de la càrrega màxima va disminuir un 14,32% i el mòdul de Young va disminuir sensiblement tot i mantenir-se sobre els 6 GPa en ambdós casos. El fet d'utilitzar el mètode de filtració, fa que s'indueixi una orientació a les fibres fent que es formi una xarxa més densa, en canvi pel mètode d'evaporació les fibres queden col·locades aleatòriament. Aquest és el motiu pel qual els valors de resistència a tracció són superiors pel mètode de filtració.

5 CONCLUSIONS

A l'inici d'aquest treball l'objectiu plantejat va ser formar materials nanocompostos utilitzant àcid polilàctic com a matriu i nanofibres de cel·lulosa d'eucaliptus blanquejat com a reforç. Un cop realitzades i analitzades les diferents estratègies desenvolupades per tal de poder formar aquests MNC, es poden extreure les següents conclusions segons el tipus de metodologia emprada:

- Es van obtenir materials nanocompostos pel mètode d'injecció utilitzant com a reforç natural nanofibres de cel·lulosa liofilitzades i posteriorment tractades amb diglyme, no obstant això, les propietats de tracció no van superar a les de la matriu polimèrica ja que la resistència a tracció va disminuir un 22,5%. Possiblement aquesta davallada va ser conseqüència de la mala dispersió entre les CNF liofilitzades i el PLA junt amb la deficient interfase existent entre ambdues parts. La mala dispersió es va fer evident en poder observar les grans aglomeracions formades entre les nanofibres de cel·lulosa dins la matriu. És possible que aquestes aglomeracions ja estiguessin formades abans de barrejar les CNF amb el PLA ja que l'addició de diglyme per tal de limitar la formació d'enllaços d'hidrogen entre les CNF va ser posterior a l'aglomeració d'aquestes.
- Es van obtenir materials nanocompostos pel mètode d'injecció utilitzant com a reforç natural nanofibres de cel·lulosa en suspensió aquosa, no obstant això, les propietats de tracció no van superar a les de la matriu polimèrica. Abans de realitzar l'estratègia, ja es tenia coneixement de la possible degradació del PLA per acció de l'aigua no obstant això, es va voler saber fins a quin punt aquesta degradació afectaria a les propietats mecàniques del material. Un cop format el MNC es va observar com la resistència a tracció va disminuir un 48% el seu valor, posteriorment es va realitzar una comprovació per tal de corroborar que l'aigua era la causant de la davallada de les propietats a tracció del PLA.

- Es van obtenir materials nanocompostos pel mètode d'injecció utilitzant com a reforç natural nanofibres de cel·lulosa en suspensió amb diglyme. No obstant això, les propietats de tracció no van superar a les de la matriu polimèrica. En disminuir el volum de diglyme es va observar un augment de la resistència a tracció del MNC però, aquest augment no va ser suficient per tal de superar el valor de resistència a tracció de la matriu. Possiblement, l'augment d'aquesta propietat en disminuir la quantitat de diglyme estigui relacionat amb la disminució de la retenció d'aigua per part del diglyme a l'hora d'augmentar la temperatura per tal d'evaporar-lo. No obstant, tal i com mostren els resultats, el diglyme és més eficaç que l'aigua per tal de ser utilitzat com a solvent.
- Es van obtenir materials nanocompostos pel mètode de filtració amb premsat final formats per fibra de PLA i CNF en suspensió aquosa amb reforços superiors al 90%. Per a reforços inferiors, la resistència a tracció del MNC resultant no va superar a la obtinguda per la matriu polimèrica probablement per a la degradació del PLA per part de l'aigua. No obstant, aquesta estratègia estava basada en un article els resultats obtinguts pel qual mostraven la mateixa tendència als obtinguts en aquest treball sense ser comparats amb la matriu. El valor de resistència a tracció augmentava en fer-ho el contingut de CNF no obstant això, comparant els valors d'aquest estudi amb els bibliogràfics s'observen davallades importants.
- Es van obtenir materials nanocompostos formats per fibres de PLA triturades i CNF en suspensió aquosa pel mètode de filtració amb premsat final per a reforços superiors al 90% de CNF. La mida reduïda de les fibres de PLA va impedir la formació d'una xarxa entre elles i, per tant, la fragilitat del material resultant va augmentar notablement. Conseqüentment, únicament es van poder obtenir MNC ben formats amb reforços superiors al 90% de CNF. No obstant, els resultats obtinguts d'aquests no van ser satisfactoris.

- Es van obtenir algunes millores a l'hora d'addicionar AKD als MNC obtinguts pel mètode de filtració amb premsat final formats per fibres de PLA i CNF en suspensió aquosa. Es va observar que els millors valors de resistència a tracció obtinguts van ser per a addicions de 0,1% d'AKD respecte les CNF en base seca afegides. Aquesta addició va fer augmentar un 6,46% la resistència a tracció dels films formats per un 60% de CNF i un 13,83% la dels formats per un 70% de reforç. Per tant, l'addició d'AKD en dosis moderades va fer millorar les propietats de resistència a tracció dels MNC obtinguts pel mètode de filtració amb premsat final.
- Es van obtenir materials nanocompostos formats per fibres de PLA dissoltes en acetona i CNF en suspensió aquosa pel mètode d'evaporació amb premsat final. No obstant, els resultats obtinguts de resistència a tracció van ser molt inferiors als obtinguts pel mètode de filtració amb premsat final, obtenint davallades de fins a un 37,14% per films formats per un 80% de CNF. A més, els resultats obtinguts van ser molt inferiors als de la matriu polimèrica. L'acetona va fer que es trenquessin les forces intermoleculars perdent la cristal·linitat del PLA, a més la presència de les CNF fa més difícil la formació d'aquestes forces.
- Pel cas dels films obtinguts pel mètode d'evaporació amb premsat final formats per fibres de PLA i CNF en suspensió aquosa amb addició d'AKD, es van obtenir millores en comparació amb els films obtinguts pel mètode d'evaporació dissolent el PLA en acetona. Es van observar augments superiors al 50% per films formats per un 70% de CNF a l'hora de modificar el tipus de dissolvent, aigua per acetona, i a l'addicionar AKD per tal d'hidrofobitzar les CNF. No obstant això, comparant aquests resultats amb els obtinguts pels films formats pel mètode de filtració amb la mateixa addició d'AKD, els resultats són molt més desfavorables, disminuint fins a un 20% el valor de la resistència a tracció respecte la matriu.

Per tant, un cop finalitzat aquest treball, es pot concloure que amb cap de les metodologies estudiades s'han pogut obtenir materials nanocompostos, amb un percentatge de reforç relativament baix, que superin la resistència a tracció de la matriu. Arribats a aquest punt, s'arriba a la següent qüestió: En superar d'addició del 50% de CNF, s'està reforçant PLA amb CNF o bé s'està incorporant PLA a un nanopaper? En aquest sentit, s'ha observat que per a gramatges baixos, els nanopapers per si sols són molt rígids, de la mateixa manera els films de PLA també ho són ja que no s'han pogut obtenir sense trencar-se; en canvi, en afegint CNF, el PLA es va tornant més processable, així com els productes resultats tenen major aplicabilitat.

En totes les estratègies explorades, s'ha pretès utilitzar les tecnologies existents en la indústria per a formar MC amb nanofibres de cel·lulosa. S'ha pogut comprovar que d'aquesta manera no és possible i per tant, les investigacions futures haurien d'anar encaminades a la cerca d'agents d'acoblament entre l'àcid polilàctic i les nanofibres. No obstant això, aquests agents d'acoblament molt probablement hauran d'incorporar tècniques d'acetilació o silanització, la qual cosa implica la utilització de solvents orgànics. Arribats a aquest moment, caldria valorar fins a quin punt la utilització d'aquests solvents es considera sostenible mediambientalment ja que, inicialment, s'estarien utilitzant matèries primeres biodegradables. En qualsevol cas, si l'objectiu final és desenvolupar MNC que, a percentatges baixos de reforç, mostrin augments en les propietats mecàniques en comparació amb les de la matriu, les investigacions probablement hauran d'anar encaminades cap a la utilització d'aquests agents d'acoblament.

6 PLANIFICACIÓ I PRESSUPOST

En aquest apartat es presenta el pressupost d'aquest projecte desglossat en quatre apartats: mà d'obra, material, reactius i lloguer de la maquinària. Finalment es presenta una taula amb el pressupost resumit i l'import final de la realització d'aquest estudi. Altrament, es presenta una planificació del treball realitzat utilitzant un diagrama de Gantt.

Taula 6.1 Pressupost de la mà d'obra

MÀ D'OBRA

Ref.	Concepte / Descripció	Quantitat (h)	Preu per hora (€/h)	Total (€)
TC	Mà d'obra Tècnic	721	18,00	12.978,00
			TOTAL	12.978,00 €

Taula 6.2 Pressupost del material utilitzat

MATERIAL

Ref.	Concepte / Descripció	Quantitat (Kg)	Preu per Kg (€/Kg)	Total (€)
PL	Àcid polilàctic "pellet"	2	7,00	14,00
			TOTAL	14,00 €

Taula 6.3 Pressupost dels reactius utilitzats

REACTIUS

Ref.	Concepte / Descripció	Quantitat (L)	Preu per L (€/L)	Total (€)
DY	Diglyme	2	183,50	367,00
AC	Acetona	2	23,91	47,82
			TOTAL	414,82 €

Taula 6.4 Pressupost del lloguer de la maquinària utilitzada

LLOGUER MAQUINÀRIA

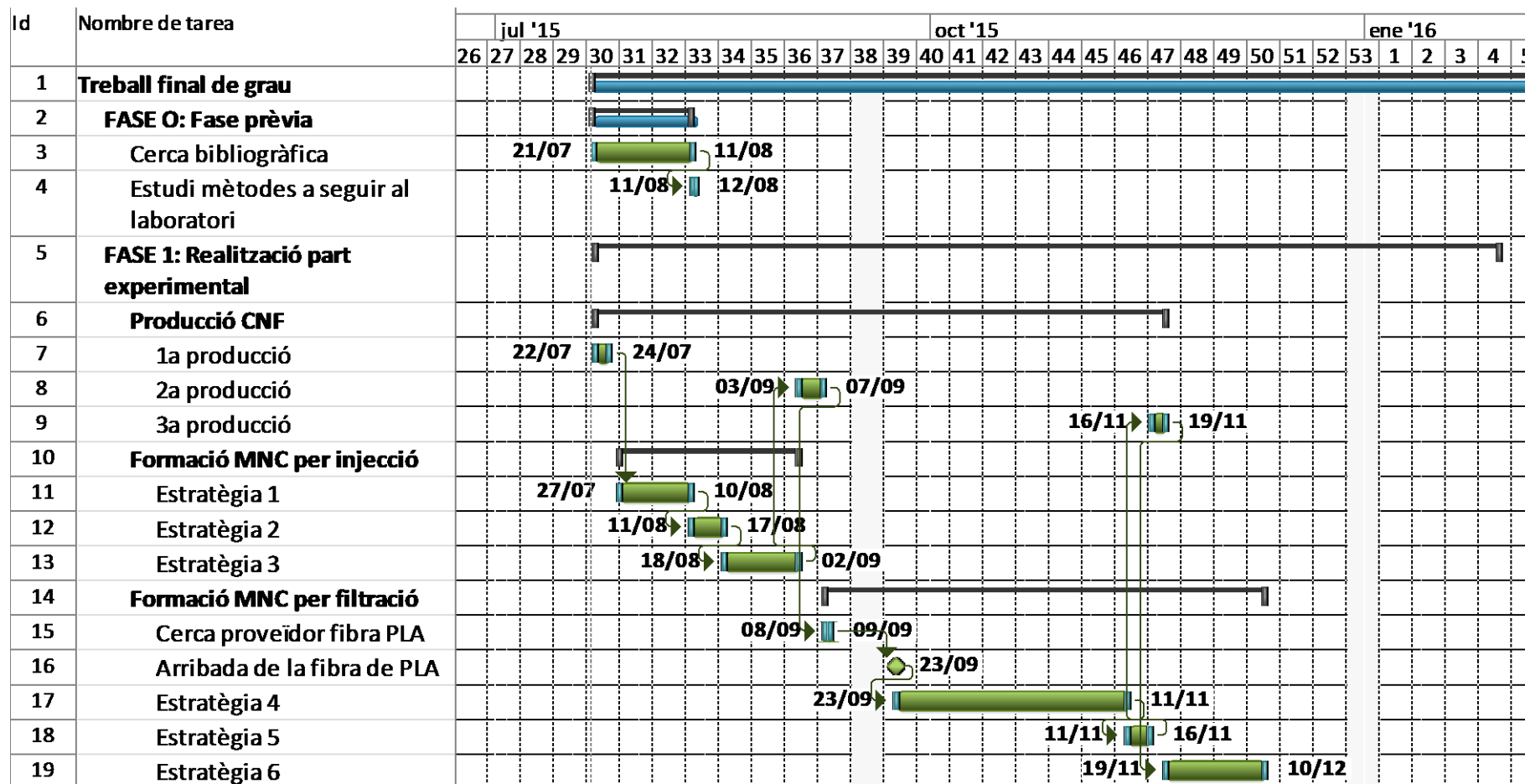
Ref.	Concepte / Descripció	Quantitat (h)	Preu per hora (€/h)	Total (€)
BR	Aparell mescla Brabender	27	55,00	1.485,00
HG	Aparell homogeneïtzador	29	20,00	580,00
FM	Formador manual	11	15,00	165,00
ER	Equip de refí PFI	3	5,00	15,00
LF	Liofilitzador	88	25,00	2.200,00
MG	Molí de ganivetes	2	55,00	110,00
IJ	Injectora	10	55,00	550,00
PA	Plats assecadors	8	2,00	16,00
PP	Premsa plats calents	16	20,00	320,00
RC	Reactor	33	7,00	231,00
DI	Dinamòmetre IDMtest	2	55,00	110,00
DM	Dinamòmetre Metrotec	7	55,00	385,00
			TOTAL	6.167,00 €

Taula 6.5 Resum del pressupost

RESUM PRESSUPOST

Concepte/Descripció	Total Brut (€)	21% IVA (€)	Total Net (€)
Mà d'obra	12.978,00	2.725,38	15.703,38
Materials	14,00	2,94	16,94
Reactius	414,82	87,11	501,93
Lloguer maquinària	6.167,00	1.295,07	7.462,07
TOTAL	19.573,82	4.110,50	23.684,32

A continuació es presenta el diagrama de Gantt corresponent a la planificació d'aquest estudi.



7 BIBLIOGRAFIA

- [1] Lee K-Y, Aitomäki Y, Berglund L a., Oksman K, Bismarck A. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Compos Sci Technol* 2014;105:15–27. doi:10.1016/j.compscitech.2014.08.032.
- [2] Abdulkhali A, Hosseinzadeh J, Ashori A, Dadashi S, Takzare Z. Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite. *Polym Test* 2014;35:73–9. doi:10.1016/j.polymertesting.2014.03.002.
- [3] Raquez J-M, Habibi Y, Murariu M, Dubois P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Prog Polym Sci* 2013;38:1504–42. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014.
- [4] Mutjé P, Vallejos ME, Gironès J, Vilaseca F, López A, López JP, et al. Effect of maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with hemp strands. *J Appl Polym Sci* 2006;102:833–40. doi:10.1002/app.24315.
- [5] Franco-Marquès E, Méndez JA, Pèlach MA, Vilaseca F, Bayer J, Mutjé P. Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers. *Chem Eng J* 2011;166:1170–8. doi:10.1016/j.cej.2010.12.031.
- [6] López JP, Méndez JA, Mansouri NE El, Mutjé P, Vilaseca F. Mean intrinsic tensile properties of stone groundwood fibers from softwood. *BioResources* 2011;6:5037–49. doi:10.15376/biores.6.4.5037-5049.
- [7] Vilaseca F, Méndez JA, López JP, Vallejos ME, Barberà L, Pèlach MA, et al. Recovered and recycled Kraft fibers as reinforcement of PP composites. *Chem Eng J* 2008;138:586–95. doi:10.1016/j.cej.2007.07.066.
- [8] López JP, Mutjé P, Angels Pèlach M, El Mansouri NE, Boufi S, Vilaseca F. Analysis of the tensile modulus of polypropylene composites reinforced with stone groundwood fibers. *BioResources* 2012;7:1310–23.
- [9] YU T, LI Y, REN J. Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2009;19:s651–5. doi:10.1016/S1003-6326(10)60126-4.
- [10] Petinakis E, Yu L, Simon G, De K. Natural Fibre Bio-Composites Incorporating Poly(Lactic Acid). *Fiber Reinf Polym - Technol Appl Concr Repair* 2013. doi:10.5772/52253.

- [11] Tawakkal ISM a. ., Talib R a. ., Abdan K, Ling CN. Mechanical and physical properties of kenaf- derived cellulose (kdc)-filled polylactic acid (pla) composites. *BioResources* 2012;7:1643–55.
- [12] Nakagaito AN, Fujimura A, Sakai T, Hama Y, Yano H. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. *Compos Sci Technol* 2009;69:1293–7. doi:10.1016/j.compscitech.2009.03.004.
- [13] Herrera N, Mathew AP, Oksman K. Plasticized polylactic acid/cellulose nanocomposites prepared using melt-extrusion and liquid feeding: Mechanical, thermal and optical properties. *Compos Sci Technol* 2015;106:149–55. doi:10.1016/j.compscitech.2014.11.012.
- [14] Jonoobi M, Mathew AP, Abdi MM, Makinejad MD, Oksman K. A Comparison of Modified and Unmodified Cellulose Nanofiber Reinforced Polylactic Acid (PLA) Prepared by Twin Screw Extrusion. *J Polym Environ* 2012;20:991–7. doi:10.1007/s10924-012-0503-9.
- [15] Capadona JR, Van Den Berg O, Capadona L a, Schroeter M, Rowan SJ, Tyler DJ, et al. A versatile approach for the processing of polymer nanocomposites with self-assembled nanofibre templates. *Nat Nanotechnol* 2007;2:765–9. doi:10.1038/nnano.2007.379.
- [16] Wang X, Sun H, Bai H, Zhang L. Thermal, Mechanical, and Degradation Properties of Nanocomposites Prepared using Lignin-Cellulose Nanofibers and Poly(Lactic Acid). *BioResources* 2014;9:3211–24.
- [17] Iwatake a, Nogi M, Yano H. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. *Compos Sci Technol* 2008;68:2103–6. doi:10.1016/j.compscitech.2008.03.006.
- [18] Robles E, Urruzola I, Labidi J, Serrano L. Surface-modified nano-cellulose as reinforcement in poly(lactic acid) to conform new composites. *Ind Crops Prod* 2015;71:44–53. doi:10.1016/j.indcrop.2015.03.075.
- [19] Besednjak A. *Materiales compuestos. Procesos de fabricación de embarcaciones*. 1st ed. Ediciones UPC; 2005.
- [20] Universitat Politècnica de Catalunya. Càtedra UNESCO de sostenibilitat n.d. <https://tecnologiaisostenibilitat.cus.upc.edu/continguts/materials/4.-materials-polimers>.
- [21] AENOR. *Agentes de superficie. Determinación del contenido en amina libre en alquil dimetil betaínas*. UNE-EN 13435:2002. 2002.
- [22] AENOR. *Plásticos. Evaluación de la compostabilidad. Programa de ensayo y especificaciones*. UNE-EN 14995:2007. 2007.

- [23] ISO. Specifications for compostable plastics. ISO 17088:2008. 2008.
- [24] ASTM D6400-12. Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. West Conshohocken: 2012.
- [25] Valero-Valdivieso M, Ortegon Y, Uscategui Y. Biopolímeros: Avances Y Perspectivas Biopolymers: Progress and Prospects. SciELO Colômbia 2013:171–80.
- [26] Sigma-aldrich química SL. SIGMA-ALDRICH n.d.
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/38534?lang=es®ion=ES>.
- [27] Lopez JP, Girones J, Mendez J a., Puig J, Pelach M a. Recycling Ability of Biodegradable Matrices and Their Cellulose-Reinforced Composites in a Plastic Recycling Stream. *J Polym Environ* 2012;20:96–103. doi:10.1007/s10924-011-0333-1.
- [28] Hartmann M. High molecular weight polylactic acid polymers. In: Kaplan D, editor. *Biopolym. from Renew. Resour.* 1st ed., Medford, MA: Springer; 1998, p. 367–411.
- [29] Pääkko M, Ankerfors M, Kosonen H, Nykänen A, Ahola S, Österberg M, et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* 2007;8:1934–41. doi:10.1021/bm061215p.
- [30] Turbak AF, Snyder FW, Sandberg KR. Suspensions containing microfibrillated cellulose. Patent US, 4500546 A, 1985.
- [31] Saito T, Kimura S, Nishiyama Y, Isogai A. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* 2007;8:2485–91. doi:10.1021/bm0703970.
- [32] Zimmermann T, Pöhler E, Geiger T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Adv Eng Mater* 2004;6:754–61. doi:10.1002/adem.200400097.
- [33] Cadena EM, Iulia Chriac a., Javier Pastor FI, Diaz P, Vidal T, Torres AL. Use of cellulases and recombinant cellulose binding domains for refining TCF kraft pulp. *Biotechnol Prog* 2010;26:960–7. doi:10.1002/btpr.411.
- [34] Henriksson M, Henriksson G, Berglund L a., Lindström T. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *Eur Polym J* 2007;43:3434–41. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038.

- [35] Michaeli W, Wegener M, Capella F. Tecnología de los composites/plásticos reforzados. 1st ed. Munich: Hanser Editorial, S.L; 1989.
- [36] AENOR. Pastas. Refino de laboratorio. Parte 2: Método del molino PFI. (ISO 5264-2:2011). 2011.
- [37] Systems, Techlab SL. TSL Performance Tested n.d.
http://www.techlabsystems.com/en/pulp_testing.html#PFI.
- [38] GEA Engineering for a better world n.d.
<http://www.gea.com/global/en/products/homogenizers-table-top.jsp>.
- [39] Coolvacuum Technologies S. Coolvacuum Technologies n.d.
<http://coolvacuum.es/liofilizadores-de-laboratorio/>.
- [40] Brabender GmbH & Co. Brabender n.d.
<http://www.brabender.com/english/plastics/products/mixers/measuring-mixers.html>.
- [41] AENOR. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales. (ISO 527-1:2012). 2012.
- [42] IKA-Werke GmbH & Co. IKA n.d.
http://www.ika.com/owa/ika/catalog.product_detail?iProduct=3720000&iProductgroup=177&iSubgroup=1&iCS=1.
- [43] ISO. Paper and board. Determination of tensile properties. Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min) (ISO 1924-2:2008). 2008.
- [44] Tarrés Q, Saguer E, Pèlach M a., Alcalà M, Delgado-Aguilar M, Mutjé P. The feasibility of incorporating cellulose micro/nanofibers in papermaking processes: the relevance of enzymatic hydrolysis. Cellulose 2016.
doi:10.1007/s10570-016-0889-y.
- [45] Wang W, Mozuch MD, Sabo RC, Kersten P, Zhu JY, Jin Y. Production of cellulose nanofibrils from bleached eucalyptus fibers by hyperthermostable endoglucanase treatment and subsequent microfluidization. Cellulose 2015;22:351–61. doi:10.1007/s10570-014-0465-2.
- [46] Islam MS, Pickering KL, Foreman NJ. Influence of alkali treatment on the interfacial and physico-mechanical properties of industrial hemp fibre reinforced polylactic acid composites. Compos Part A Appl Sci Manuf 2010;41:596–603. doi:10.1016/j.compositesa.2010.01.006.
- [47] Sawpan MA, Pickering KL, Fernyhough A. Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites. Compos Part A Appl Sci Manuf 2011;42:1189–96.
doi:10.1016/j.compositesa.2011.05.003.

- [48] Nishino T, Hirao K, Kotera M, Nakamae K, Inagaki H. Kenaf reinforced biodegradable composite. *Compos Sci Technol* 2003;63:1281–6. doi:10.1016/S0266-3538(03)00099-X.
- [49] Arao Y, Fujiura T, Itani S, Tanaka T. Strength improvement in injection-molded jute-fiber-reinforced polylactide green-composites. *Compos Part B Eng* 2015;68:200–6. doi:10.1016/j.compositesb.2014.08.032.
- [50] Lee S-H, Wang S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2006;37:80–91. doi:10.1016/j.compositesa.2005.04.015.
- [51] Bax B, Müssig J. Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites. *Compos Sci Technol* 2008;68:1601–7. doi:10.1016/j.compscitech.2008.01.004.
- [52] Netravali AN, Chabba S. Composites get greener. *Mater Today* 2003;6:22–9. doi:10.1016/S1369-7021(03)00427-9.
- [53] La Mantia FP, Morreale M. Green composites: A brief review. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2011;42:579–88. doi:10.1016/j.compositesa.2011.01.017.
- [54] Serrano A, Espinach FX, Tresserras J, Pellicer N, Alcala M, Mutje P. Study on the technical feasibility of replacing glass fibers by old newspaper recycled fibers as polypropylene reinforcement. *J Clean Prod* 2014;65:489–96. doi:10.1016/j.jclepro.2013.10.003.
- [55] Kovacevic Z, Bischof S, Fan M. The influence of *Spartium junceum* L. fibres modified with montmorillonite nanoclay on the thermal properties of PLA biocomposites. *Compos Part B Eng* 2015;78:122–30. doi:10.1016/j.compositesb.2015.02.034.
- [56] Granda L a., Espinach X, Tarrés Q, Méndez J a, Delgado-Aguilar M, Mutjé P. Towards a good interphase between bleached kraft softwood fibers and poly(lactic) acid. *Compos Part B Eng* 2016.
- [57] Rodriguez M, Rodriguez A, Bayer R. J, Vilaseca F, Gironès J, Mutjé P. Determination of Corn Stalk Fibers' Strength Through Modeling of the Mechanical Properties of its Composties. *BioResources* 2010;5:2535–46.
- [58] Serrano A, Espinach FX, Julian F, Del Rey R, Mendez JA, Mutje P. Estimation of the interfacial shears strength, orientation factor and mean equivalent intrinsic tensile strength in old newspaper fiber/polypropylene composites. *Compos Part B Eng* 2013;50:232–8. doi:10.1016/j.compositesb.2013.02.018.
- [59] Daicel FineChem Ltd. DAICEL CORPORATION n.d. <http://www.daicelfinechem.jp/en/business/wspdiv/celish.html>.

- [60] González I, Alcalà M, Chinga-Carrasco G, Vilaseca F, Boufi S, Mutjé P. From paper to nanopaper: Evolution of mechanical and physical properties. *Cellulose* 2014;21:2599–609. doi:10.1007/s10570-014-0341-0.
- [61] Delgado-aguilar M, González I, Tarrés Q, Alcalà M, Pèlach MÀ. Approaching a Low-Cost Production of Cellulose Nanofibers for Papermaking Applications 2015;10:5345–55.
- [62] Interno E, Papel DEL, Liliana I, Molina B. Breve Reseña De La Física Y Química De Los Agentes Encolantes Mas Relevantes En La Actualidad n.d.:1–12.
- [63] Yan Y, Amer H, Rosenau T, Zollfrank C, Dörrstein J, Jobst C, et al. Dry, hydrophobic microfibrillated cellulose powder obtained in a simple procedure using alkyl ketene dimer. *Cellulose* 2016:1189–97. doi:10.1007/s10570-016-0887-0.