

Treball final de grau

Estudi: Grau en Tecnologies Industrials

Títol: Disseny i fabricació de materials compostos de PHA's totalment biodegradables reforçats amb residus agrícoles.

Document: Memòria i annexos

Alumne: Ariadna Oller Martínez

Tutor: Helena Oliver-Ortega / José Alberto Méndez

Departament: EQATA

Àrea: Enginyeria química – EPS

Convocatòria setembre 2019

ÍNDEX

1	Introducció	1
1.1	Plàstic a l'Agricultura.....	1
1.1.1	Polietilè (PE)	2
1.1.2	Polipropilè (PP).....	4
1.1.3	Poliestirè d'alt impacte (HIPS)	7
1.2	Els biopolímers	7
1.2.1	Poli(3-hidroxi-butirat) (PHB)	9
1.3	Materials Compostos	17
1.3.1	Compostos de matriu ceràmica (CMC).....	18
1.3.2	Compostos de matriu metàl·lica (MMC)	18
1.3.3	Compostos de matriu polimèrica (PMC)	19
1.4	Sostenibilitat dels materials compostos	19
2	Antecedents, objectius i abast	25
2.1	Antecedents	25
2.2	Objectius	25
2.3	Abast	25
3	Metodologia, càlculs i modelitzacions.....	27
3.1	Materials.....	27
3.2	Metodologia experimental.....	28
3.2.1	Assecat de la matèria prima	28
3.2.2	Obtenció dels materials compostos	28
3.2.3	Obtenció de gransa per a injecció.....	29
3.2.4	Transformació dels compostos per injecció.....	29
3.2.5	Condicionament de les mostres	30
3.2.6	Assaig a tracció	31
3.2.7	Assaig de flexió.....	33
3.2.8	Assaig d'impacte	34

3.2.9	Densitat dels materials	35
3.2.10	Morfologia de les fractures: Microscòpia electrònica d'escombrat (SEM)	35
3.2.11	Termogravimetria analítica (TGA)	36
3.2.12	Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)	36
3.2.13	Absorció d'humitat	38
4	Resultats i discussió	40
4.1	Propietats mecàniques a tracció	40
4.2	Propietats mecàniques a flexió	45
4.3	Impacte	50
4.4	Absorció d'aigua	52
4.5	Densitats	59
4.6	Estabilitat i degradació tèrmica dels materials compostos mitjançant el seu estudi termogravimètric (TGA)	61
4.7	Calorimetria diferencial de rastreig	66
4.8	SEM i microscòpia òptica	70
5	Resum del pressupost	79
6	Conclusions	80
7	Documents del projecte	83
8	Referències bibliogràfiques	84
9	Glossari	89

ÍNDEX FIGURES

FIGURA 1 ESTRUCTURA MOLECULAR DEL PP AMB DIFERENT TACTICITAT: A) ISOTÀCTIC, B) SINDIOTÀCTIC I C) ATÀCTIC	5
FIGURA 2 CLASSIFICACIÓ PER ETAPES PROPOSAT PER P.J. HALLEY I J.R. DORGAN (HALLEY AND DORGAN 2011)	8
FIGURA 3 (A) GRÀNULS DE PHB ACUMULATS A LA CÈL·LULA DEL BACTERI AZOBACTER CHROOCOCCUM (LENZ AND MARCHESSAULT 2005) (B) ESTRUCTURA DEL GRÀNUL DE PHB (ZINN, WITHOLT, AND EGLI 2001)	11
FIGURA 4 ESTRUCTURA QUÍMICA DEL PHB	11
FIGURA 5 ESTRUCTURA HELICOIDAL PROPOSADA PER LA MOLÈCULA DE PHB (DOS SANTOS ET AL. 2017)	13
FIGURA 6 EVOLUCIÓ ESQUEMÀTICA DE L'EVOLUCIÓ DELS MATERIALS COMPOSTOS	21
FIGURA 7 ESQUEMA D'ASSAIG A TRACCIÓ	31
FIGURA 8 ESQUEMA D'ASSAIG A TRACCIÓ	33
FIGURA 9 ESQUEMA D'ASSAIG A IMPACTE. FONT: HARDIE POLYMERS	35
FIGURA 10 ESQUEMA FORN DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL D'ESCOMBRAT. FONT: NETZSCH ANALYSIS AND TESTING GMBH	37
FIGURA 11 RESISTÈNCIA MECÀNICA A TRACCIÓ OBTINGUDA EXPERIMENTALMENT PER A LA MÀTRIU PHB I PER ALS COMPÒSITS DE PHB+ORDI SEGONS EL SEU PERCENTATGE DE REFORÇ	42
FIGURA 12 MÒDUL DE YOUNG OBTINGUT EXPERIMENTALMENT PER A LA MÀTRIU PHB I PER ALS COMPÒSITS DE PHB+ORDI SEGONS EL SEU PERCENTATGE DE REFORÇ	44
FIGURA 13 DEFORMACIÓ MÀXIMA EN % OBTINGUT EXPERIMENTALMENT PER A LA MÀTRIU PHB I ELS COMPOSTOS PHB+ORDI SEGONS EL PERCENTATGE DE REFORÇ	45
FIGURA 14 ESQUEMA DE LES CÀRREGUES ACTUANT DURANT L'ASSAIG A FLEXIÓ	47
FIGURA 15 RESISTÈNCIA MECÀNICA A FLEXIÓ OBTINGUDA EXPERIMENTALMENT PER A LA MÀTRIU PHB I PER ALS COMPÒSITS DE PHB+ORDI SEGONS EL SEU PERCENTATGE DE REFORÇ	48
FIGURA 16 MÒDUL ELÀSTIC A FLEXIÓ OBTINGUT EXPERIMENTALMENT PER A LA MÀTRIU PHB I PER ALS COMPÒSITS DE PHB+ORDI SEGONS EL SEU PERCENTATGE DE REFORÇ	49
FIGURA 17 DEFLEXIÓ A RESISTÈNCIA MÀXIMA OBTINGUDA EXPERIMENTALMENT PER A LA MÀTRIU PHB I PER ALS COMPÒSITS DE PHB+ORDI SEGONS EL SEU PERCENTATGE DE REFORÇ	49
FIGURA 18 W_f PELS COMPOSTOS DE PHB-FIBRA ORDI PER QUE FA AL CONTINGUT DE FIBRES	52
FIGURA 19 PERCENTATGE D'ABSORCIÓ D'AIGUA A 23°C DE TEMPERATURA I 100% D'HUMITAT DELS MATERIALS COMPOSTOS REFORÇATS AMB FIBRES D'ORDI SW	53
FIGURA 20 PERCENTATGE D'ABSORCIÓ D'AIGUA A 23°C DE TEMPERATURA I 100% D'HUMITAT DELS MATERIALS COMPOSTOS REFORÇATS AMB FIBRES D'ORDI SP	54
FIGURA 21 PERCENTATGE D'ABSORCIÓ D'AIGUA A 23°C DE TEMPERATURA I 100% D'HUMITAT DELS MATERIALS COMPOSTOS REFORÇATS AMB FIBRES D'ORDI CC	54
FIGURA 22 PERCENTATGE D'ABSORCIÓ D'AIGUA A 23°C DE TEMPERATURA I 100% D'HUMITAT DELS MATERIALS COMPOSTOS REFORÇATS AMB FIBRES D'ORDI BL	55
FIGURA 23 PERCENTATGE D'ABSORCIÓ (%H) AL PUNT DE SATURACIÓ DELS MATERIALS COMPOSTOS REFORÇATS AMB FIBRES D'ORDI EN CONDICIONS HUMITAT TOTAL I 23°C DE TEMPERATURA	57
FIGURA 24 RESULTAT DEL COEFICIENT DE DIFUSIÓ DELS MATERIALS COMPOSTOS REFORÇATS AMB FIBRES D'ORDI SEGONS EL CONTINGUT DE FIBRA	59

FIGURA 25 DENSITATS DE LA MATRIU PHB I ELS COMPÒSITS PHB+ORDI D'ACORD AMB EL CONTINGUT DE FIBRA	61
FIGURA 26 CORBES TGA I PRIMERA DERIVADA DE LES CORBES TGA PER LA MATRIU PHB I ELS COMPÒSITS PHB+SW	62
FIGURA 27 CORBES TGA I PRIMERA DERIVADA DE LES CORBES TGA PER LA MATRIU PHB I ELS COMPÒSITS PHB+SP	63
FIGURA 28 CORBES TGA I PRIMERA DERIVADA DE LES CORBES TGA PER LA MATRIU PHB I ELS COMPÒSITS PHB+CC	64
FIGURA 29 CORBES TGA I PRIMERA DERIVADA DE LES CORBES TGA PER LA MATRIU PHB I ELS COMPÒSITS PHB+BL	65
FIGURA 30 TERMOGRAMES DE LA SEGONA FUSIÓ AL DSC DEL PHB I ELS COMPÒSITS AMB FIBRES D'ORDI SW	66
FIGURA 31 TERMOGRAMES DE LA SEGONA FUSIÓ AL DSC DEL PHB I ELS COMPÒSITS AMB FIBRES D'ORDI SP	67
FIGURA 32 TERMOGRAMES DE LA SEGONA FUSIÓ AL DSC DEL PHB I ELS COMPÒSITS AMB FIBRES D'ORDI CC	67
FIGURA 33 TERMOGRAMES DE LA SEGONA FUSIÓ AL DSC DEL PHB I ELS COMPÒSITS AMB FIBRES D'ORDI BL	68
FIGURA 34 IMATGES SEM DE LA SUPERFÍCIE DE LES PROVETES ASSAJADES A TRACCIÓ DE LA MATRIU PHB	71
FIGURA 35 IMATGES SEM DE LA SUPERFÍCIE DE LES PROVETES ASSAJADES A TRACCIÓ DEL COMPOST PHB+SW AL 30% DE FIBRA.....	72
FIGURA 36 FOTOGRAFIA AMB MICROSCOPI ÒPTIC DE LES FIBRES SW	73
FIGURA 37 IMATGES SEM DE LA SUPERFÍCIE DE LES PROVETES ASSAJADES A TRACCIÓ DEL COMPOST PHB+SP AL 30% DE FIBRA	74
FIGURA 38 FOTOGRAFIA AMB MICROSCOPI ÒPTIC DE LES FIBRES SP	75
FIGURA 39 IMATGES SEM DE LA SUPERFÍCIE DE LES PROVETES ASSAJADES A TRACCIÓ DEL COMPOST PHB+CC AL 30% DE FIBRA.....	76
FIGURA 40 FOTOGRAFIA AMB MICROSCOPI ÒPTIC DE LES FIBRES CC	76
FIGURA 41 IMATGES SEM DE LA SUPERFÍCIE DE LES PROVETES ASSAJADES A TRACCIÓ DEL COMPOST PHB+BL AL 30% DE FIBRA	77
FIGURA 42 FOTOGRAFIA AMB MICROSCOPI ÒPTIC DE LES FIBRES BL	78
FIGURA 43 REPRESENTACIÓ GRÀFICA DEL TOTAL DE COSTOS.	79

ÍNDEX TAULES

TAULA 1 RELACIÓ DE PROPIETATS DEL PP AMB DIFERENT TACTICITAT.....	6
TAULA 2 PROPIETATS DEL PHB	15
TAULA 3 PROPIETATS MECÀNIQUES PHB.....	16
TAULA 4 CONDICIONS D'INJECCIÓ DELS COMPÒSITS.....	30
TAULA 5 PROPIETATS MECÀNIQUES SOTA ESFORÇ DE TRACCIÓ DE MATERIALS COMPOSTOS REFORÇATS AMB FIBRES D'ORDI.	40
TAULA 6 PROPIETATS MECÀNIQUES SOTA ESFORÇ DE FLEXIÓ DE MATERIALS COMPOSTOS REFORÇATS AMB FIBRES D'ORDI.....	46
TAULA 7 RESULTATS ASSAJOS A IMPACTE SEGONS METODOLOGIA CHARPY PER PROVETES AMB I SENSE ENTALLA	51
TAULA 8 PARÀMETRES DE FICK I COEFICIENTS DE DIFUSIÓ A 23°C I 100% HUMITAT PEL QUE FA ALS DIFERENTS COMPOSTOS ESTUDIATS	58
TAULA 9 DENSITATS DE LA Matriu PHB I ELS COMPÒSITS PHB+ORDI	60
TAULA 10 PARÀMETRES PRINCIPALS DEL TEST TGA DELS MATERIALS PHB+SW	63
TAULA 11 PARÀMETRES PRINCIPALS DEL TEST TGA DELS MATERIALS PHB+SP	63
TAULA 12 PARÀMETRES PRINCIPALS DEL TEST TGA DELS MATERIALS PHB+CC.....	64
TAULA 13 PARÀMETRES PRINCIPALS DEL TEST TGA DELS MATERIALS PHB+BL	65
TAULA 14 PRINCIPALS PARÀMETRES PER LA CARACTERITZACIÓ DSC DE LA Matriu PHB I ELS COMPOSTOS PHB+ORDI.....	69
TAULA 15 PRESSUPOST GENERAL	79

1 INTRODUCCIÓ

1.1 Plàstic a l'Agricultura

Els materials plàstics juguen un paper fonamental a la agricultura, especialment en l'agricultura extensiva de conreu on es busquen quantitats de producció industrial. Actualment, diferents tipus de plàstics s'utilitzen per ja sigui per millorar les condicions ambientals que afavoreixin el desenvolupament i productivitat dels cultius, com per facilitar el seu tractament, o per tal de millorar la conservació i comercialització dels productes. Es degut a l'ús d'aquests plàstics que podem adjudicar una part important del progrés assolit per l'agricultura essent actualment components essencials dels diferents eslabons de la cadena productiva.

En les últimes dos o tres dècades, els preus relativament estables del petroli, i el major coneixement sobre les innumerables aplicacions que posseeixen els diferents tipus de plàstics desenvolupats per la indústria han permès un creixement continu dels volums destinats a ús agrícola en el món. Entre els tipus de plàstics de major ús agrícola es troben el polietilè de baixa densitat (LDPE), el polietilè d'alta densitat (HDPE), el polipropilè (PP) i el poliestirè (PS).

L'elevat consum d'aquests materials ha derivat finalment en una elevada producció de residu. Tot i que tant la reutilització com el reciclatge dels plàstics haurien de ser pràctiques d'absoluta condició i exigència entre usuaris, així com en les empreses que els produeixen i les que els utilitzen per la comercialització dels seus productes, no es tracta d'una pràctica habitual al nostre sistema, Espanya té una taxa de reciclatge d'un 45% (PlasticsEurope 2019). A més a més, la vida útil i la possibilitat de reutilitzar plàstic del tipus LDPE és usualment molt limitada. Així per exemple, els utilitzats com encoixinat per cobrir les crestes i per cobertures d'hivernacles no poden ser reutilitzats degut a la seva degradació a causa de la radiació ultraviolada i les condicions climàtiques a les que son sotmesos, que els fa trencar-se fàcilment. Per una altra part, al reciclar LDPE la qualitat del producte resultant és usualment baixa per la presència de contaminants, com són els residus de sòl, o de matèria orgànica, inevitablement presents als plàstics que provenen del camp. Per mantenir una qualitat acceptable al ser reciclats necessiten ser acuradament seleccionats i utilitzats en forma separada. En resum, la presència de contaminants i la degradació estructural que pateixen aquests tipus de plàstics redueixen significativament la seva qualitat i durabilitat al ser reciclats, limitant les seves possibilitats de reconstruir-los per poder-los utilitzar una altra vegada en aquelles funcions per les quals van ser manufacturats.

La situació no és millor per als altres tipus de plàstics de major resistència utilitzats per envasos, contenidors, canonades i altres tants, que a pesar de tenir major potencial per al reciclatge, les deixalles superen amb escreix el seu ús en re-confeccionar productes.

A nivell europeu, i sobretot en els països nòrdics, s'han desenvolupat plans i campanyes governamentals o comunals per incentivar el reciclatge, en alguns casos fent-se càrrec d'obres per realitzar-ho, però tot i això una gran part de les deixalles de plàstic acaben en els farcits sanitaris o escombraries, dispersos en el medi ambient o en els mars. Són milers de milions de tones les que s'acumulen en el planeta, sense que neixin solucions clares al respecte. Per una altra banda, les indústries que produeixen plàstics més contaminants s'encarreguen de trobar i promoure el funcionament d'empreses de reciclatge. Sens dubte però, per arribar a solucions sostenibles, la educació de la població, tant rural com urbana, juga un rol predominant.

Un dels principals problemes dels principals plàstics emprats (PE, PP, etc) és que sense un tractament especial la seva degradació és molt lenta, podent durar milions d'anys, acumulant-se en els camps i en els abocadors de les ciutats. Encara en països com Japó, on regeixen severes polítiques mediambientals i es reciclen volums importants de plàstics cada any, una gran quantitat roman i s'acumula com rebuig.

Diferents estratègies han sigut proposades per reduir la contaminació amb plàstics essent les aparentment més efectives aquelles que incentiven l'ús de plàstics biodegradables, desenvolupats a partir de matèries primeres orgàniques que procedeixen de fonts renovables, com el midó de blat de moro, patates o altres cultius. Els plàstics biodegradables són compostables en un període no superior als sis mesos i utilitzables per la fertilització de sòls i plantes.

1.1.1 Polietilè (PE)

El PE és el polímer més demandat per el mercat amb una quota del 29%, la seva producció mundial anual és d'aproximadament 80 milions de tones mètriques. El PE s'obté a partir del monòmer d'etilè.

El etilè és una molècula bastant estable que polimeritza en contacte només els catalitzadors. La conversió és altament exotèrmica. Els catalitzadors més comuns consten de clorur de titani (III), anomenat catalitzadors de Ziegler-Natta. Un altre catalitzador comú és el catalitzador de Philips, preparat mitjançant el dipòsit d'òxid de crom (VI) sobre sílica. El

polietilè pot ser produït mitjançant polimerització radicalària, però aquesta ruta és només d'utilitat limitada i generalment requereix un equip d'alta pressió.

El polietilè es classifica en varies categories basades sobre tot en la seva densitat i ramificació. Les seves propietats mecàniques depenen en gran mesura de variables tals com la extensió i el tipus de ramificació, la estructura cristallina i el pes molecular. Amb respecte dels volums venuts, els graus de polietilè més importants són el polietilè d'alta densitat i el polietilè de baixa densitat.

1.1.1.1 Polietilè baixa densitat

El polietilè de baixa densitat (LDPE) és un polímer de la família dels polímers olefínics, com el polipropilè i els polietilens. És un polímer termoplàstic d'un rang de densitats entre 0.910 i 0.940 g/cm³.

El LDPE té un alt grau de ramificacions en la cadena polimèrica, el que significa que les cadenes no s'empaqueten gaire bé en l'estructura cristal·lina. Per tant, les forces d'atracció intermoleculars són menys fortes. Això es tradueix en una menor resistència a tracció i l'augment de la ductilitat. El LDPE es crea usualment per polimerització per radicals lliures. L'alt grau de ramificació amb cadenes llargues dona al LDPE propietats de flux en fusió úniques i desitjables.

Es caracteritza per tenir bona resistència tèrmica i química. Pot suportar temperatures de 80°C de forma continua i 95°C durant un curt període de temps. És bon aïllant tèrmic i el seu cost de producció és baix. Té bona resistència al impacte i també molt bona processabilitat, és a dir, es pot processar per els mètodes de conformat emprats per els altres termoplàstics, com són la injecció i l'extrusió. Aquesta variant del polietilè presenta una major flexibilitat respecte del polietilè d'alta densitat (HDPE).

Una de les aplicacions més habituals del LDPE és la producció de films plàstics de diferents espessors. És el tipus de plàstic que més aviat va mostrar els seus beneficis al utilitzar-lo en cobrir estructures simples o naus per avançar la producció de hortalisses i flors de tall, i a un cost relativament fàcil de recuperar. El seu ús com encoixinat, és a dir per cobrir superfícies del sòl, va passar a ser una pràctica indispensable de l'agricultura intensiva, d'alta eficiència. El principal problema del LDPE és la seva limitada durabilitat al ser afectat per la radiació ultraviolada (UV).

1.1.1.2 Polietilè alta densitat (HDPE)

El polietilè d'alta densitat (HDPE) és un material termoplàstic parcialment amorf i parcialment cristal·lí. El grau de cristal·linitat depèn del pes molecular, de la quantitat de comonòmer present i del tractament tèrmic aplicat. És un dels plàstics de major difusió actualment. Correspon a un polímer d'una densitat sobre $0.940 - 0,970 \text{ g/cm}^3$, produït per un procés catalític en reactors de baixa pressió (1-5MPa) i a una temperatura relativament baixa (70-110°C) en un medi saturat d'etilè. El HDPE té un baix grau de ramificació, és un polímer de cadena lineal no ramificada, i per lo tant disposa de fortes forces intermoleculares i resistència a la tracció. La falta de ramificació s'assegura amb una elecció apropiada del catalitzador i les condicions de reacció.

El pols obtingut es mescla amb estabilitzants i es generalment extruït com pellets. A diferència del LDPE posseeix una estructura més compacta, de major densitat i resistència a agents químics i a temperatures més elevades, sense que es degradi molt fàcilment per acció dels raigs UV. A més és resistent a les baixes temperatures, impermeable, inert (al contingut), amb poca estabilitat dimensional i no tòxic. La duresa i resistència l'han convertit en un material de moltes aplicacions agrícoles, essent preferit per la fabricació de testos o jardineres per plantes, arbres i arbustos en vivers, o per la producció de plantes ornamentals, de caixes, safates, canonades per aigua, ampolles i envasos per aliments i altres usos. Aquest tipus de plàstic estan prenent una creixent importància degut a la seva resistència mecànica i elasticitat entre altres.

Un dels grans avantatges del HDPE es que manté les seves propietats físiques i mecàniques després del reciclat. Per això, les quantitats que actualment es reciclen a Europa van en augment, esperant-se una tendència similar a la resta del món.

1.1.2 Polipropilè (PP)

El PP és un polímer termoplàstic semi-cristal·lí de gran consum. És el segon polímer més consumit a Europa amb un 19% de quota. La seva alta capacitat d'additivació li atorga tal versatilitat que ha permès l'augment de les seves aplicacions. El seu baix cost i la seva baixa densitat han fet que sigui altament demandat ja que ofereix flexibilitat i simplicitat per al reciclatge. A més a més, presenta una gran resistència als agents químics.

El PP és un plàstic més lleuger i ofereix una bona relació de propietats tèrmiques (majors que les del polietilè) i químiques, tenint en compte les seves moderades propietats

mecàniques. Es caracteritza per ser un material tenaç, amb bona resistència a la flexió, al impacte, per sobre dels 0°C, i una excel·lent inèrcia química.

Es polimeritza a partir del polipropilè. El grup metilè que es troba unit a la cadena principal aporta tacticitat al polímer. Les interaccions estèriques que provoca aquest augmenten les propietats mecàniques respecte a les del polietilè. El ús de catalitzadors metal·locens o de Ziegler-Natta fa que la reacció sigui altament estereoespecífica. D'aquesta manera es controla la seva tacticitat. La Figura 1 Mostra les diferències entre estructures isotàctiques (a), sindiotàctiques (b) i atàctiques (c) en el PP.

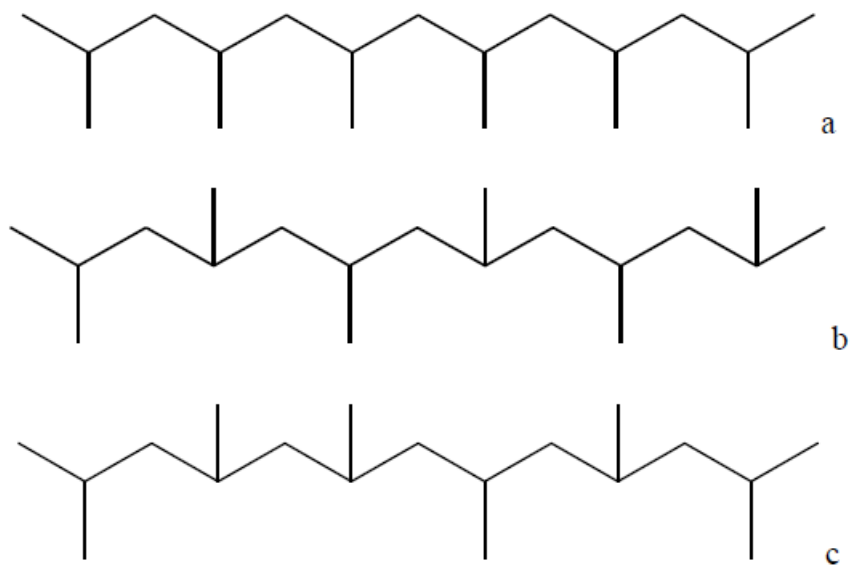


Figura 1 Estructura molecular del PP amb diferent tacticitat: a) isotàctic, b) sindiotàctic i c) atàctic

A la taula 1 s'observen les propietats del PP amb diferent tacticitat. Les molècules isotàctiques presentarien una major cristal·linitat que el PP sindiotàctic o l'atàctic. La cristal·linitat del polipropilè atàctic és tan baixa que a temperatura ambient és un fluid amorf. El PP més utilitzat és el isotàctic degut a la seva major resistència mecànica, mòdul i les seves moderades propietats tèrmiques.

Taula 1 Relació de propietats del PP amb diferent tacticitat

Propietats	Isotàctic	Sindiotàctic	Atàctic
<i>Densitat (g/cc)</i>	0,920 – 0,940	0,880 – 0,910	0,850 – 0,900
<i>Punt de fusió (°C)</i>	165	135	-
<i>Solubilitat en HC a 20°C</i>	Nul·la	Mitja	Alta
<i>Resistència mecànica</i>	Alta	Mitjana	-

El control del pes molecular del PP repercutirà en les seves propietats. Per exemple, l'augment del pes molecular provocarà un increment de la viscositat de fusió. Els valors del pes molecular promig en pes (\bar{M}_w) generalment es situa entre 220000 – 700000g/mol. Els índex de fluïdesa (MFI) solen trobar-se entre 0,3 – 1000 g/10min a 230 °C i un pes de 2,16 Kg, condicionant la seva processabilitat per injecció i extrusió.

Així mateix, la polidispersió també afectarà a les seves propietats de fluència. Una distribució de pesos moleculars ample augmentarà la sensibilitat del plàstic als esforços tallants, disminuint la seva viscositat, i en canvi, una baixa dispersió provocarà que la influència dels esforços tallants sobre la viscositat del fluid sigui més baixa.

El control de les propietats de fluència permet produir polipropilens destinats al seu processat per injecció, o extrusió. Els diferents requisits demandats per aquests processos fan necessari la síntesi de polímers fluids per a injecció i polímers viscosos i menys sensibles a les forces de cisalla per extrusió.

El PP és utilitzat tant com plàstic estructural com en forma de fibra, sovint per la fabricació de testos i jardineres en especial d'aquelles usades per la producció en hivernacle de plantes d'interior, herbes anuals, i altres. La seva utilització és preferiblement per plantes de cicle curt, per ser sensible a la radiació UV, tornant-se trencadís en períodes prolongats d'exposició directa al sol. El PP s'utilitza en la fabricació de bins i caixes per a la collita i trasllat de fruites, havent reemplaçat els contenidors de fusta. Per tenir un punt de fusió elevat (160°C) en comparació a altres plàstics com els polietilens, essent especialment apropiat per guardar aliments així com per envasos de productes làctics emplenats en calent.

Actualment, la indústria experimenta amb diferents mètodes de síntesi, per desenvolupar tipus de PP de diferent consistència a la versió relativament rígida que coneixem, donant-li una major resistència i així poder destinar-lo a nous usos. Com fibra, s'utilitza àmpliament en la manufactura de cordes, tan fortes encara que més lleugeres que les comuns de polièster. El PP és de cost més baix que la majoria de les fibres sintètiques, és fàcil de tenyir, no absorbeix humitat i per això és utilitzat també en la confecció de barreres d'humitat en construccions, cobertors de pisos que requereixen ser durables, com passadissos d'hivernacles, etc.

1.1.3 Poliestirè d'alt impacte (HIPS)

El poliestirè d'alt impacte (HIPS) s'obté per polimerització del estirè agregant cautxú polibutandiè a la mescla. El polímer obtingut presenta una cadena principal de poliestirè (PS) i cadenes de polibutandiè que emergeixen d'ella. El polímers polibutandiè i PS no es combinen entre sí, per lo que el polibutandiè forma petites esferes que absorbeixen energia quan el polímer es colpejat, donant-li major resistència que el poliestirè normal. Això el fa no trencadís i capaç de suportar impactes violents, sense trencar-se. La seva resistència als cops el fa apropiat per l'elaboració de safates per la producció de planters ("speedlings") i per plantes petites, essent de baix cost i extremadament lleugeres. Encara que el PS pur és incolor, les safates pels planters són generalment negres ja que són fetes amb plàstic reciclat. Entre les diferents variants de PS també es troba el poliestirè expandit (Poliespan o ©Aislapol), que s'utilitza per diversos embalatges protectors, per aïllar productes alimentaris i com aïllant en construccions.

1.2 Els biopolímers

Avui dia existeixen una gran varietat de rutes sintètiques i matèries primeres per a la producció de polímers d'origen renovable . Halley P.J. i Dorgan J.R. (Halley and Dorgan 2011) van proposar una breu classificació en funció de la quantitat d'etapes necessàries per a la seva producció. D'aquesta manera, es classifiquen en 3 tipus: 1 etapa, 2 etapes i 3 etapes (figura 2).

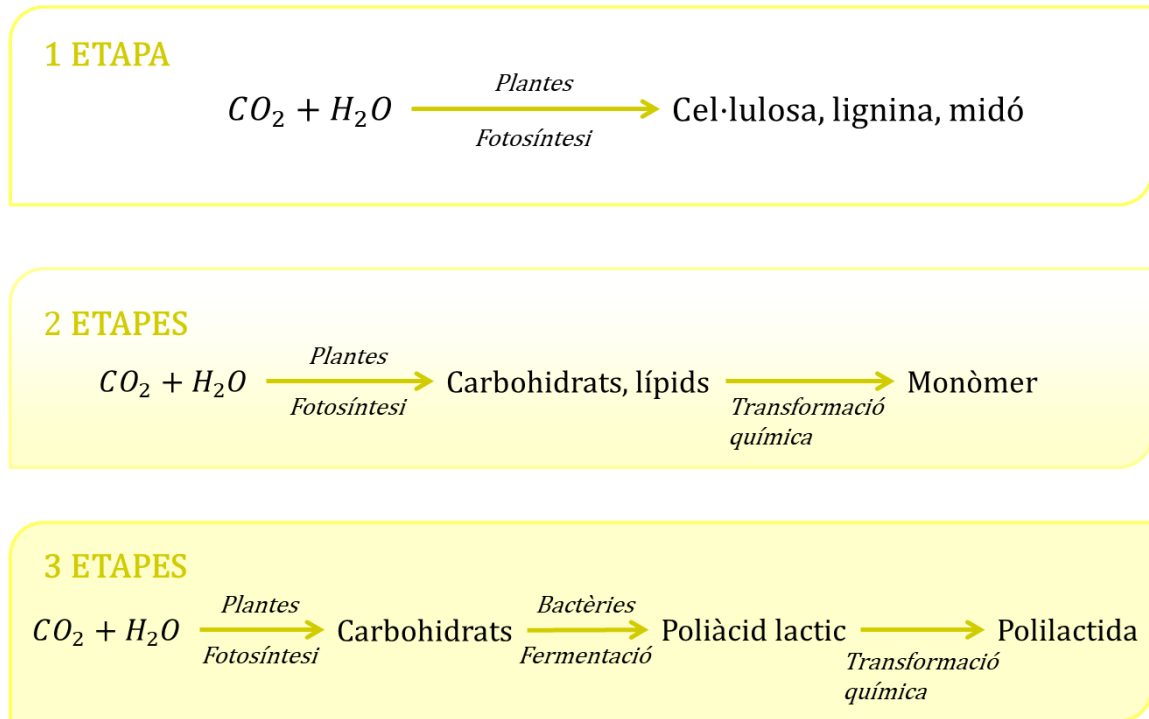


Figura 2 Classificació per etapes proposat per P.J. Halley i J.R. Dorgan (Halley and Dorgan 2011)

En la classificació desenvolupada per Halley P.J. i Dorgan J.R., es van considerar com materials polimèrics produïts per una única etapa aquells polímers que són produïts per organismes vegetals o bacterians a través de la fotosíntesi (cel·lulosa, lignina o midó). La utilització d'aquests polímers en altres sectors, tals com la cel·lulosa i el midó en la producció de paper o en el sector de l'alimentació, és àmpliament coneguda. Tot i això, els polímers obtinguts mitjançant la fotosíntesi de les plantes com el midó i la lignina poden també ser plastificats de forma simple, obtenint un material capaç de ser processat mitjançant les tècniques de transformació habituals en materials plàstics. Encara que la producció d'aquests materials termoplàstics basats en polímers obtinguts mitjançant la fotosíntesi presenta un baix cost de producció, les seves propietats mecàniques (en el cas del midó: una resistència a la tracció (σ_t) al voltant de 10 MPa i un mòdul de Young (E_t) inferior a 1GPa) són també substancialment inferiors a les dels polímers d'origen fòssil. A més, són molt susceptibles a la humitat. Tot i això, a dia d'avui ja es poden trobar alguns exemples a nivell industrial de la seva comercialització, com per exemple, les bosses de midó de patata amb l'objectiu de reduir el material plàstic rebutjat.

Per una altra banda, en el cas de les rutes sintètiques de 2 i 3 etapes, mostrades a la figura 2, el monòmer del polímer es produeix a través de varies etapes de síntesi química o biotecnològica a partir de fonts riques en carbohidrats i lípids, com poden ser els residus

agrícoles i forestals. A més a més, la producció de materials plàstics a partir d'aquests residus permet dotar-los de valor afegit. D'aquesta forma la producció de polilactides com el poliàcid làctic (PLA) es produeix en 3 etapes. Inicialment, els carbohidrats de la cel·lulosa i hemicel·lulosa són hidrolitzats per a l'obtenció del sucre simple, que posteriorment serà fermentat per obtenir l'àcid làctic. A partir d'aquest, es produeix la lactida, que es polimeritzada obtenint el polímer final. En el cas del PLA, les seves elevades propietats mecàniques, origen renovable i biodegradabilitat l'han situat com el polímer d'origen renovable més prometedor del sector. Actualment, el PLA es troba ben situat al mercat i amb una enorme previsió de creixement per als pròxims anys. Les previsions actuals per al 2019, situen la producció anual de PLA al voltant dels 6 milions de tones.

Encara que tal i com s'ha mencionat anteriorment les poliolefines s'obtenen usualment del petroli, existeixen avui en dia poliolefines produïdes a partir de fonts d'origen renovable. Un d'aquests casos és el PE comercialitzat per Braskem sota la marca l'm greenTM PE. El PE d'origen renovable és produït a partir d'un procés de 2 etapes, durant el qual, els carbohidrats obtinguts generalment de residus derivats de l'activitat agrícola són fermentats mitjançant l'acció de bacteries o enzims fins l'obtenció d'etanol. Seguidament, l'etanol és deshidratat obtenint el monòmer del etilè. L'única diferència entre el PE de recursos fòssils i el PE de recursos renovables es troba en el procés d'obtenció del monòmer, ja que el procés de polimerització és el mateix i en el cas de Braskem, es produeix a la mateixa planta. Tot i ser una alternativa amb un major grau de sostenibilitat que el PE de recursos fòssils, aquest producte es troba limitat per la capacitat i el preu de la producció d'etanol. A dia d'avui, la planta de Braskem és capaç de produir només 200.000 tones de PE d'origen renovable per any, un valor molt reduït en comparació amb la demanda Europea de PE que actualment ronda els 17 milions de tones(©2019 - Braskem 2019).

1.2.1 Poli(3-hidroxi-butirat) (PHB)

Els Polihidroxicanoats (PHA) constitueixen un grup de polièsters termoplàstics, biodegradables i sintetitzats per via bacteriana, procedent de matèria primera com ara el sucre pur, els àcids grassos o el licor fermentat procedent de residus. Els PHA tenen propietats similars a alguns plàstics convencionals de la indústria petroquímica juntament amb característiques termoplàstiques i resistència a l'aigua en relació amb els polímers sintètics. Entre ells destaca el poli(3-hidroxi-butirat).

El PHB és un dels polímers més estudiats, i acostuma a ser un dels PHA produïts amb més freqüència quan els PHA s'acumulen per microorganismes. Aquest, és un polièster alifàtic amb cadena polimèrica lineal que presenta propietats termoplàstiques. Es tracta d'un material que no és tòxic, és òpticament actiu i quan és pur, presenta una barrera a la permeabilitat de l'aigua i del gas i estabilitat a la radiació UV. A més a més, es pot processar mitjançant extrusió, injecció, bufat i termoconformat.

Una de les característiques més esmentades sobre el PHB és la seva biodegradabilitat. Això només es produeix, però, quan el material està exposat a entorns biològicament actius (sòls, aigua de mar o aigua fresca i compostatge aeròbic i anaeròbic), que són entorns en que el material està en contacte amb microorganismes degradants. També es pot esmentar el fang actiu com un altre entorn apropiat per la degradació de PHB i el dipòsit sanitari, en el qual el material pot ser descartat sense cap impacte al medi ambient.

També s'ha demostrat a través de diversos experiments que el PHB és químicament reciclable. Aquests experiments han demostrat també que el PHB és una font de bioenergia, ja que aquest material es pot convertir en metà un cop s'ha degradat.

1.2.1.1 Síntesi PHB

El PHB és un material que genera un elevat interès en recerca degut a que presenta diferents vies sintètiques. L'estratègia més habitual per a la síntesi d'aquest polímer és mitjançant la fermentació bacteriana pura o mixta, coneguda comunament com a biosíntesi. En aquest procés el substrat s'utilitza com a font de carboni. És important destacar que l'estereoregularitat del polímer depèn de la ruta d'obtenció i l'estereospecificitat de l'enzim responsable per a la polimerització del monòmer. Hi ha moltes espècies de bacteris capaços d'acumular el PHB: aquest número supera els 70 gèneres i es poden trobar a diversos entorns com el sòl, l'aigua, clavegueram tractat microbiològicament i fins i tot el manglar.

Quan es metabolitza per microorganismes, el substrat s'emmagatzema intercel·lularment com a font de reserva d'energia i carboni. Aquesta acumulació es produeix al citoplasma de la cèl·lula en forma de grànuls. La figura 3 il·lustra el que s'ha mencionat prèviament.

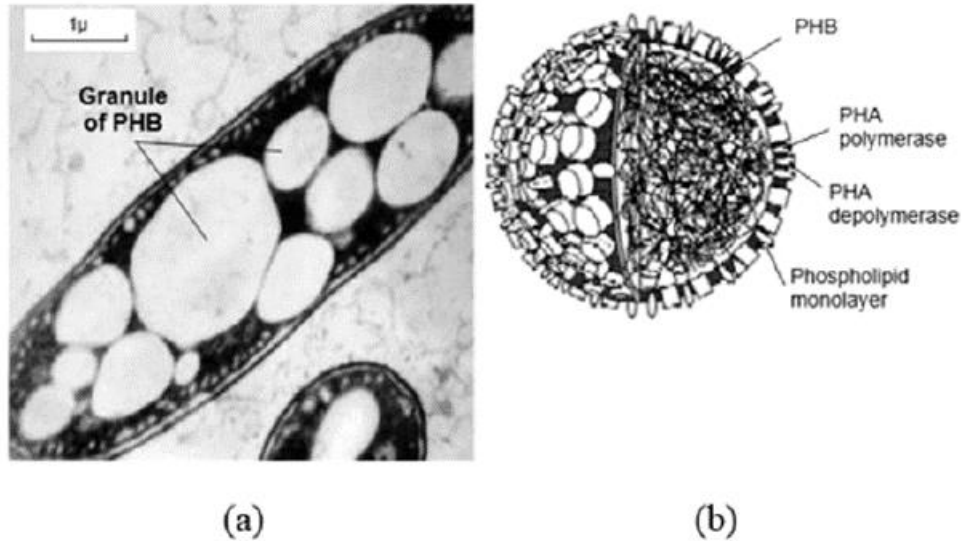


Figura 3 (a)Grànuls de PHB acumulats a la cèl·lula del bacteri Azobacter chroococcum (Lenz and Marchessault 2005) (b)Estructura del grànul de PHB (Zinn, Witholt, and Egli 2001)

Després d'aquesta primera etapa d'acumulació de PHB dins de la cèl·lula bacteriana (figura 3-a), el polímer s'extreu i purifica fins assolir la forma del producte final sec i sòlid, i quan aquest està llest per ser processat. Una característica de la polimerització del PHB, que atrau l'atenció del món, és que es pot operar en condicions de processament suaus causant un mínim impacte ambiental.

1.2.1.2 Estructura química

El PHB està compost de monòmers de 3-hidroxi-butirat que tenen entre 4 i 5 àtoms de carboni, que es considera una longitud de cadena curta (figura 4). Una altra característica de la estructura química del PHB és la presència d'un grup carbonil cromofòric.

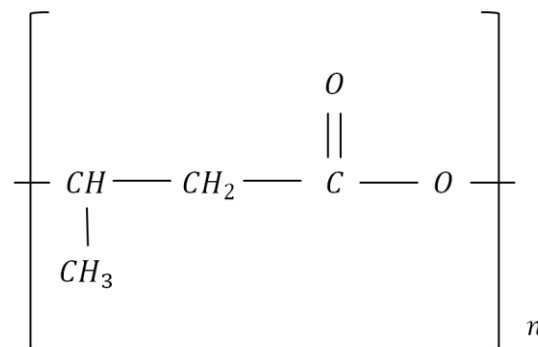


Figura 4 Estructura química del PHB

1.2.1.3 Propietats Físiques

El pes molecular crític d'aquest material (valor indicatiu pel qual qualsevol valor per sota d'aquest significa pèrdues marcades a les propietats mecàniques del polímer) s'estima en 160000 g/mol.

Una característica important del PHB és la seva cristal·linitat, perquè aquesta defineix les propietats físiques i mecàniques del polímer. La fase cristal·lina del PHB depèn de la regularitat de la seva estructura, i aquesta, al mateix temps depèn de la ruta amb la que ha sigut sintetitzat el material. El PHB isostàtic és obtingut mitjançant fermentació bacteriana, mentre que el PHB sindiotàctic és sintetitzat a partir de monòmers. D'aquesta manera, el primer presenta una major cristal·linitat que els segon. Entre els estudis realitzats sobre aquest material, no tothom està d'acord amb el rang de cristl·linitat presentada pel PHB, Vroman i Tighzert (Vroman and Tighzert 2009) afirma que aquesta cristal·linitat està per sobre del 50%, mentre que Sharma i Ray (Sharma and Ray 1995) diu estar per sobre del 60%. En els dos estudis esmentats anteriorment el valor màxim de cristal·linitat no es va estipular, com en el cas del que s'ha proposat per Sadi et al. (Sadi, Fehine, and Demarquette 2013) que va declarar la gamma cristal·lina de PHB entre el 50% i el 80%.

1.2.1.4 Estructura cristal·lina

A la fase cristal·lina del PHB, les molècules estan disposades de forma organitzada i repetitiva, on la unitat repetida més petita s'anomena cèl·lula unitària. Aquesta, està compostat per 4 unitats monomèriques. Les molècules tenen una conformació helicoïdal amb gir cap a l'esquerra, on cada volta completa està formada per dos unitats monomèriques. Aquesta estructura es pot observar en la figura 5.

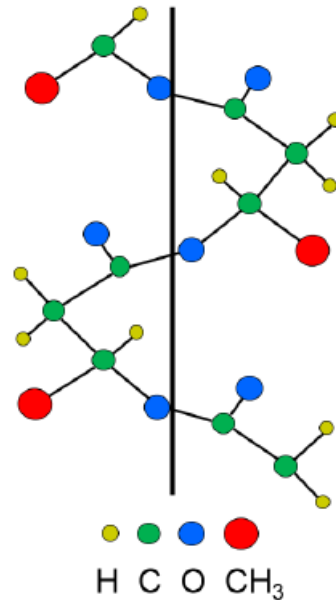


Figura 5 Estructura helicoidal proposada per la molècula de PHB (dos Santos et al. 2017)

1.2.1.5 Temperatures i transicions

És indispensable conèixer el valor d'algunes temperatures específiques dels polímers per tal de saber com el material es comporta en el rang de temperatures, i així saber quines són les possibles processabilitats i aplicacions del mateix.

En aquest cas, la temperatura de transició vítria (T_g) té en relació dos factors: el pes molecular i el grau de cristal·linitat del material. Mitjançant estudis s'ha observat que la T_g augmenta amb l'increment de la massa molar del PHB fins a $2 \cdot 10^{-3}$ g/mol, i a partir d'aquest nivell es manté constant. Per una altra banda s'ha observat que com més gran sigui el grau de cristal·linitat, més alta és la T_g . Depenent de l'autor la T_g pot tenir diferents valors. Alguns autors han suggerit que la temperatura de transició vítria és aproximadament 5°C (Machado et al. 2010). Malgrat això, es poden trobar valors al voltant de 4°C a 7°C (Sharma and Ray 1995), o al voltant de 0°C a 5°C (Ayorinde et al. 1998), o amb una temperatura més alta que oscil·la entre -15°C i 9°C (Srubar et al. 2012).

La fusió de la fase cristal·lina del PHB és un procés irreversible que es pot donar a través de 3 vies:

- 1) La variació dels paràmetres T_m (temperatura de fusió) i ΔH_m^0 (entalpia de fusió) amb la velocitat d'escalfament sotmesa al material;

- 2) Súper refredament $\Delta t = T_m^0 - T_c$, indicat per el desplaçament de la temperatura de cristal·lització (T_c) en relació a la temperatura de fusió en el balanç (T_m^0). Quan el procés és reversible, les dues temperatures són idèntiques.
- 3) La lamel·la està formada per cadenes plegades. Quan el procés és reversible les cadenes polimèriques es troben completament desplegades a la lamel·la. El gruix de la lamel·la, la massa molar i la temperatura de cristal·lització són factors que afecten directament a la temperatura de fusió del PHB. La T_m augmenta amb el gruix de les lamel·les més grans, amb l'increment de les masses molars fins a $2 \cdot 10^3$ g/mol, i a partir d'aquest valor la temperatura de fusió varia poc en un nivell donat i amb el creixement de la temperatura de cristal·lització, quan hi ha la formació de làmines més gruixudes.

Alguns autors (HUDA, SATOH, and MINO 2013) mencionen que el seu valor és 173°C, però altres valors es poden trobar: 175°C (Casarin et al. 2013) o 180°C (Vroman and Tighzert 2009)(Yokouchi et al. 1973). Hi ha estudis que mencionen rangs de variació per aquesta temperatura de 160°C fins 180° (Alejandra, Margarita, and María Soledad 2012), rangs que engloben tots els valors mencionats prèviament.

Quan es sotmet a temperatures superiors a 170°C, el PHB comença a perdre massa molar, per aquests motiu molts autors afirmen que la temperatura de degradació és propera a aquest valor. Ara, d'acord amb els estudis de Mousavioun et al. (Mousavioun, George, and Doherty 2012), la temperatura que inicia la degradació del PHB és 212 °C i la temperatura principal de degradació és 260 °C.

L'entalpia (ΔH_m^0) generalment es troba a través de la integració del pic corresponent al procés de fusió observat mitjançant DSC. La ΔH_m^0 del PHB, obtingut a partir del estat fos depèn de la massa molar i la història del material tèrmic. Malgrat això, la massa molar només influeix en la entalpia de fusió fins que té un valor igual a $2 \cdot 10^3$ g/mol. Per valors més elevats la entalpia és pràcticament independent de la massa molar. Per el PHB el valor trobat per la entalpia de fusió és 146 J/g. Algunes de les propietats descrites i mencionades anteriorment, a més d'altres, es troben a la taula 2.

Taula 2 Propietats del PHB

Propietats	Valors	Referència
<i>Densitat (g/cm³)</i>	1,23	Machado et al. (Machado et al. 2010)
<i>Massa molecular (x10⁵)</i>	0,1 – 30	Sudesh et al. (Sudesh, Abe, and Doi 2000)
	5	Casarin et al. (Casarin et al. 2013)
	5 - 6	Rodrigues et al. (Rodrigues, Parra, and Lugão 2005)
<i>Transició vítria (°C)</i>	4 - 7	Sharma et al. (Sharma and Ray 1995)
	0 - 5	Ayorinde et al. (Ayorinde et al. 1998)
	-15 - 9	Srubar III et al. (Srubar et al. 2012)
	173	Mousavioun et al. (Mousavioun, George, and Doherty 2012)
<i>Fusió(°C)</i>	175	Casarin et al. (Casarin et al. 2013)
	180	Santos et al. (dos Santos et al. 2017)
	175 – 180	Sharma et al. (Sharma and Ray 1995)
	170 – 180	Jendrossek et al. (Jendrossek and Handrick 2002)
	160 - 180	Alejandra et al. (Alejandra, Margarita, and María Soledad 2012)
<i>Fusió al balanç (°C)</i>	179 – 186	Barham et al. (Barham et al. 1984)
<i>Entalpia de fusió (J/g)</i>	146	HO et al. (Ho et al. 2014)

1.2.1.6 Envelliment i característiques mecàniques

El PHB després de ser processat experimenta canvis lents en les propietats físiques d'ambdues fases (amorfa i cristal·lina), causant l'enduriment i fragilitat del material. Aquest procés és conegut com l'envelliment del PHB i la seva naturalesa prové de dos fenòmens, la segona cristal·lització i l'envelliment físic.

Després de ser processat, el PHB fos comença a refredar-se i per tant comença el procés de cristal·lització. Aquest últim pas de cristal·lització (secundària), la cristal·lització es produeix a la fase amorfa del polímer a temperatura ambient durant l'emmagatzematge del producte. Aquest és un fenomen conegut per la formació de cristalls imperfectes en els espais de les esferulites interlamelars i per la restricció de moviment de la fase amorfa, la qual no és capaç de dissipar energia per un flux viscos.

Ara l'envelliment físic pot ser descrit com la relaxació molecular que es produeix degut al moviment residual de les cadenes polimèriques de la fase vítria a temperatura inferior a la T_g . Així, les cadenes polimèriques de la fase vítria són capaces de consumir canvis conformacionals, generant una reducció del volum lliure. Per tant, com més petit és el volum lliure, més baixa és la mobilitat de les cadenes polimèriques i això en conseqüència aporta enduriment del material.

Les conseqüències que ambdós fenòmens porten a les propietats físiques del PHB es troben en el grau de cristal·lització, resistència a l'impacte, el mòdul de Young, la tenacitat i l'elongació a la ruptura. El mòdul de Young augmenta, indicant així la rigidesa del material. Al seu torn, la resistència a l'impacte disminueix, evidenciant el debilitament del PHB. El valor de l'elongació de la ruptura també disminueix considerablement després de dues o tres setmanes d'envelliment.

Com ja s'ha explicat, l'envelliment exerceix influència en algunes propietats del PHB com la fragilitat que segons *Gutierrez-Wing et al.* decreix amb la reducció de la cristal·linitat, la rigidesa i la duresa. Aquestes característiques concedeixen al PHB propietats mecàniques baixes i preveu la seva capacitat de resistir grans impactes. La taula 3 presenta alguns valors de les propietats mecàniques del PHB.

Taula 3 Propietats mecàniques PHB

Propietats	B189C-1/18BC-1	B189D-1	B1000
<i>Resistència a la tracció (MPa)</i>	30	32	36
<i>Allargament al trencament (%)</i>	2,2	4,0	2,0
<i>Mòdul de Young (MPa)</i>	2600	2200	2800
<i>Resistència a l'impacte (J/m)</i>	23	28	36

* Dades proporcionades pel fabricant segons les normes ASTM, considerant diferents formulacions; Resistència a l'impacte per test Izod.

L'estudi del comportament de cristal·lització i fusió és bàsic per entendre i controlar les propietats del material i processament necessari per obtenir-ho. S'han realitzat experiments per poder entendre l'efecte dels cicles tèrmics en la fase de transició del polímer suggerint que la cristal·linitat del PHB pot ser controlada per els cicles tèrmics d'escalfament i refredament als quals està subjecte el material.

1.2.1.7 PHB i mesures de millora

El PHB presenta propietats similars a alguns plàstics convencionals, com el polipropilè. Els autors afirmen que aquestes característiques són principalment mecàniques i físiques. El PHB també s'assembla al polietilè en les propietats tèrmiques i al PLA en relació a les propietats mecàniques. No obstant això, la diferència del PHB, a més del seu comportament fràgil, és la seva inestabilitat tèrmica, essent susceptible a la degradació tèrmica quan és processat. Això té lloc degut a la seva tancada finestra de processament, definida per la proximitat entre les seves temperatures de fusió i degradació. Els estudis realitzats proposen diversos enfocaments per al PHB amb l'objectiu de millorar el seu comportament mecànic i reduir el seu elevat cost.

1.3 Materials Compostos

Els materials compostos són aquells que estan formats per combinacions de dos o més materials immiscibles entre ells. Engloben tant materials reforçats amb fibres com els materials carregats que tenen una fase de dispersió formada per partícules. També es consideren materials compostos aquells que s'organitzen per capes superficials i internes, comunament denominats "sàndwich". El principal objectiu en la producció de materials compostos és l'obtenció de materials que combinin les propietats dels materials utilitzats.

La immiscibilitat dels diferents components dels materials compostos dona lloc a la formació de dues fases perfectament diferenciades: una fase contínua, la matriu, i una fase discontinua, el reforç. La matriu es distingeix per ser el component continu que envolta i protegeix la fase dispersa, el reforç.

Un dels principals objectius que es persegueix en la producció d'un material compost és l'increment notable de les seves propietats mecàniques. L'increment d'aquestes es troba estretament relacionat amb les propietats de les dues fases, la morfologia del reforç, la seva orientació i dispersió d'aquest en l'interior de la matriu i la qualitat de la interfase que es produeix entre matriu i reforç. No obstant això, la poca miscibilitat de les dues fases dificulta la dispersió del reforç en la matriu i la creació d'unes interaccions adequades en la interfase, que permetin la transferència dels esforços. En molts casos, l'ús d'un agent d'acoblament és necessari per garantir una correcta dispersió i interfase en el material compost.

Els materials compostos es poden classificar segons la naturalesa de les seves matrius.

1.3.1 Compostos de matriu ceràmica (CMC)

Els compostos de matriu ceràmica (CMC's) s'utilitzen sobretot en medis de molt elevada temperatura. La definició d'aquests materials inclou vidres, ceràmiques, ceràmiques vítries, com el carbó, carbur de silici, nitrur de silici, alúmines i òxids metàl·lics. Tots aquests materials tenen en comú que suporten temperatures molt elevades. De fet les seves temperatures de servei poden superar els 1500 °C. Entre les seves característiques destaca un gran mòdul elàstic, per exemple el carbur de titani que presenta un mòdul de 311 GPa. No obstant això, el mòdul elàstic decreix d forma no lineal amb l'augment de la temperatura. Ofereixen una gran resistència mecànica i duresa, són químicament inerts i resistents al desgast. Per una altra banda són materials molt poc tenaços.

Altres característiques destacables són la seva baixa densitat i la seva menor conductivitat tèrmica i elèctrica que els metalls o polímers, encara que existeixen ceràmiques que es classifiquen com superconductores com el diborur de magnesi o semiconductores com l'òxid de zinc.

El mercat de CMCs es divideix en dues classes segons els seus reforços: els òxids, sobretot l'alúmina; i els no òxids que són més freqüents ja que presenten una conductivitat tèrmica superior i una major estabilitat a la temperatura.

Aquests materials es troben en sistemes de frenada i en elements de protecció tèrmica d'aeronaus.

1.3.2 Compostos de matriu metàl·lica (MMC)

Aquests materials es troben en creixement en l'indústria automobilística. Consisteixen en una matriu metàl·lica com l'alumini, i un reforç, com ara el carbur de silici. Actualment, les fibres ceràmiques estan guanyant terreny com a reforç respecte altres reforços habituals emprats. Aquests materials, són útils quan es requereix un material amb una gran conductivitat tèrmica, pes reduït i una alta resistència mecànica. Generalment, s'utilitzen a la construcció d'avions, bicicletes, automòbils, entre d'altres.

La gran majoria de MMCs s'obtenen a partir de matrius d'alumini, però comencen a ser necessàries MMCs de superaliatges (aliatges d'alt rendiment) per a certes aplicacions en les quals les condicions de treball són més exigents.

En comparació amb els metalls, els MMCs posseeixen unes ràtios de resistència/densitat i rigidesa/densitat superiors, una major resistència a la fatiga, millor estabilitat tèrmica, millors propietats a les altes temperatures i millor resistència a la intempèrie.

Per una altra banda, els MMCs són més cars, és una tecnologia menys coneguda i dominada, a més a més, el mètode de obtenció del compost és complex.

1.3.3 Compostos de matriu polimèrica (PMC)

Els PMCs són els materials compostos més comuns, podent-se trobar tant matrius termoestables com termoplàstiques. Es sol utilitzar reforços com la fibra de vidre, carbó o aramida. Les fibres poden trobar-se en el seu mode continu o en fibra curta, i els seus usos s'estenen fins l'indústria militar i aeroespacial.

El fet de que els PMCs siguin els components més utilitzats és degut a la seva fàcil obtenció, ja que els polímers són fàcils de processar, tenen un baix cost i bones propietats, a més de que compten amb unes propietats mecàniques, físiques i químiques excel·lents com:

- Una alta resistència específica
- Facilitat d'orientació de les fibres (reforços) per obtenir unes propietats mecàniques superiors en la direcció en la que estan ordenades les fibres
- Són resistents als agents mediambientals
- Presenten un excel·lent resistència a la fatiga i la fractura
- Tenen una major estabilitat tèrmica que els polímers sense reforçar
- Alta rapidesa al processament, ja que els cicles de producció solen ser molt curts per aquests materials

1.4 Sostenibilitat dels materials compostos

Des de pràcticament l'última dècada del segle XX, la concepció, disseny i aplicacions dels materials en la fabricació de materials compostos ha experimentat, com a mínim a nivell d'investigació, desenvolupament i innovació, un auge notable cap a una major sostenibilitat. Sota el concepte de sostenibilitat s'engloben materials i processos en els que la matèria prima és d'origen renovable; processos en que el producte final i els residus generats poden ser reciclats i/o biodegradats; processos on la quantitat de residus generats sòlids, líquids i gasosos, és la mínima possible; el consum energètic i de matèria estan optimitzats, obtenint

processos eficients; o la disminució de la toxicitat del procés i la substitució de compostos tòxics per altres amb menor impacte en la salut i el medi ambient.

Majoritàriament, els criteris de sostenibilitat estan vinculats a problemàtiques ambientals. Els efectes de l'actual problemàtica ambiental (emissions descontrolades de CO₂, acumulació de residus, contaminació de sòls, etc.) i accidents a l'indústria a conseqüència de fuites i les reaccions espontànies derivades sense control, van ajudar a una major conscienciació de la societat.

Al 1998, Anastas P.T. y Warner J.C. de la University of Yale van formular per primera vegada els dotze principis de la Química Verda. Posteriorment al 2003, Anastas P.T. i Zimmerman J., van desenvolupar també els dotze principis de l'enginyeria química verda. Bona part d'aquests principis, tant els referents a la química verda com a l'enginyeria química verda, poden servir per a la millora de la sostenibilitat dels processos de síntesis, producció i transformació de plàstics i materials compostos.

La sostenibilitat de la indústria del plàstic, incloent els materials compostos de matriu polimèrica, fa temps que es troben en entredit. El creixement exponencial de la producció i consum de materials plàstics des de els anys 50 va produir a la mateixa vegada un increment molt important dels residus generats. De les 64 milions de tones de materials plàstics que aproximadament es van produir al 2017 a Europa, el 27,3% (©PlasticsEurope 2019) es va disposar en abocadors controlats. Per una altra part, alguns països de la Unió Europea (UE) han prohibit aquest tipus d'abocaments, oferint o propugnant dues alternatives principals, el reciclat o la incineració. D'aquesta manera, quan els materials plàstics no són reciclats, s'incineren amb l'objectiu de produir energia. No obstant això, la incineració d'aquests compostos incrementa les emissions e CO₂, afavorint l'efecte hivernacle i l'escalfament global del planeta. L'any passat la Unió Europea va publicar l'informe *A European Strategy for Plastics in a Circular Economy* (European Commission 2018), amb el que es pretén impulsar un model d'economia circular, similar al de la indústria paperera sobre reciclat i reutilització dels materials plàstics. En aquest informe, es mencionen escassament els plàstics biodegradables i s'obvien els plàstics termoestables. No hi ha dubte que això pot representar un valor afegit important al sector del reciclatge de plàstics. Actualment, només el 31% dels materials plàstics consumits són reciclats o reutilitzats.

En el camp dels materials compostos amb matrius termoplàstiques, la situació queda reflectida esquemàticament en el gràfic de la figura 6.

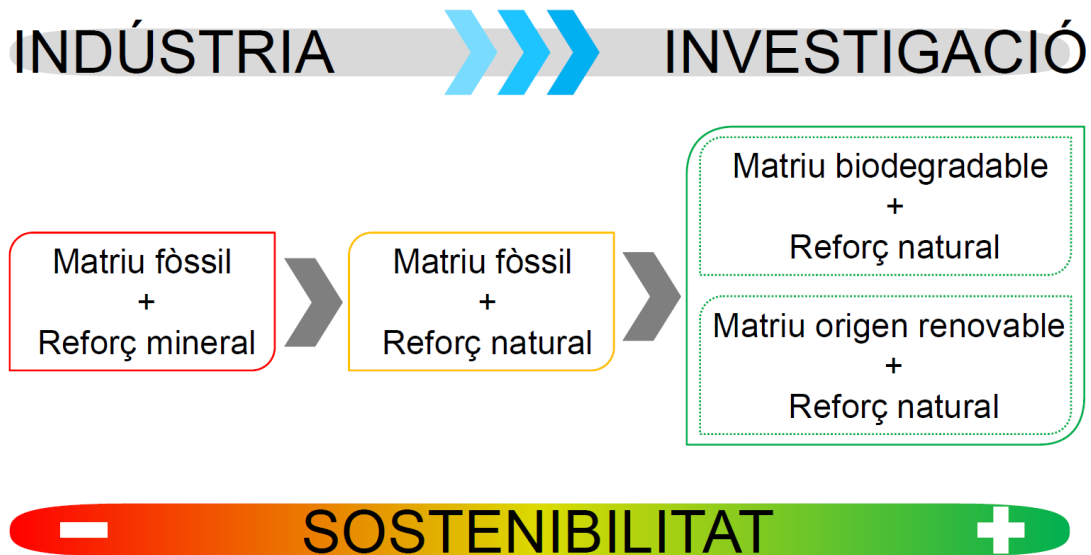


Figura 6 Evolució esquemàtica de l'evolució dels materials compostos

Els primers materials compostos de matriu polimèrica es van dissenyar als anys 50 amb la intenció de disminuir els pes i el cost de materials convencionals, mentre es mantenien o incrementaven les propietats mecàniques. Degut a la gran disponibilitat de matrius polimèriques derivades del petroli i de reforços minerals (fibres sintètiques i partícules minerals), i a la poca conscienciació i escassa legislació ambiental en aquella època, els primers materials compostos complien pocs requisits per ser sostenibles.

En l'actualitat, de les aproximadament 4 milions de tones de materials compostos de matriu polimèrica que es produeixen, més del 90% d'aquests estan reforçats amb fibra de vidre (GF).

Les GF són fibres molt fràgils, però tenen una gran estabilitat tèrmica i unes elevades propietats mecàniques. Si considerem la resistència a tracció (σ_t), el mòdul de Young (E_t) i la deformació (ϵ_t) com referents de les propietats mecàniques, en el cas de les GF, aquestes són molt superiors quan són comparades amb les matrius poliolefíniques: una σ_t entre 2400-2900 MPa davant de 10-30 MPa i un E_t de al voltant de 70 GPa respecte als 1-2 GPa de les poliolefines. Per una altra banda, l'elevada rigidesa de les fibres comporta una ϵ_t baixa. Aquestes propietats suposen que quan una poliolefina com el polipropilè (PP) es reforci amb solament un 20% de GF i un 6% d'agent d'acoblament, la seva σ_t augmenta de 18 MPa a 68 MPa i el seu E_t de 1,5 GPa a 4,1 GPa. Encara existeixen altres fibres amb propietats encara més elevades com les fibres de carboni, el cost, la disponibilitat i la relativament facilitat per obtenir les longituds i diàmetres desitjats en les GF, fan que siguin el reforç més empleat

actualment. Tot i això, les GF presenten grans inconvenients i incompleixen molts dels principis anteriorment mencionats: encara que el seu cost sigui baix, el seu cost energètic és molt elevat; la seva elevada fragilitat dificulta el seu reciclatge, i per tant el dels seus materials compostos; la seva elevada abrasivitat produeix un gran desgast als equips de transformació; i la manipulació d'aquestes pot causar malalties tòpiques i respiratòries.

El seu reemplaçament per fibres naturals com son les fibres cel·lulòsiques representa un avanç tant a nivell ambiental, com en la seva manipulació i processat i suposa una disminució del cost i del pes (la densitat de les GF és del voltant de $2,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ mentre que en el cas de les fibres naturals és de $1,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). La cel·lulosa és un component bàsic de les plantes, per la qual cosa és una font gairebé inesgotable de matèria primera. És el polímer renovable més abundant de la terra i és responsable de la integritat estructural de la fusta, plantes i algues, així com d'alguns animals de mar i de cel·lulosa microbiana (Olsson et al. 2011). La fibra de fusta s'utilitza àmpliament amb polímers termoplàstics per fabricar bio-compostos. Encara que la σ_t , del voltant de 700 MPa, i la seva E_t de 20 MPa són molt inferiors a les de les GF, la seva ϵ_t es major degut a la menor rigidesa, la qual cosa permet augmentar els continguts de reforç i facilita el reciclatge mecànic d'aquests materials. D'aquesta manera, mitjançant la utilització de majors continguts de fibres naturals dins del material es possible la substitució dels materials compostos de GF. A més, això comporta una important reducció de la quantitat de material d'origen fòssil (matriu), al mateix temps que s'augmenta el d'origen renovable (reforç).

En la utilització de fibres cel·lulòsiques, la capacitat de reforç principalment és deguda a la cel·lulosa. No obstant això, la presència de cel·lulosa en la superfície de les fibres sol ser reduïda, ja que els extractius, lignina i hemicel·lulosa estan situats a les capes més externes de les fibres. En aquest sentit, la utilització de tractaments superficials que condueixin a la reducció o eliminació d'aquests compostos, permet incrementar la presència de cel·lulosa superficialment, augmentant la interacció de la cel·lulosa amb el polímer i per tant la consecució de majors increments de les propietats mecàniques.

Per una altra banda, s'han desenvolupat investigacions centrades en l'aprofitament de residus agrícoles com a reforç o residus de fibres amb un valor a la indústria tèxtil com el cotó, el lli o inclús el bambú, en comptes de l'ús de fibres fusteres (González-Sánchez et al. 2014). Com és àmpliament conegut, les propietats mecàniques de les fibres cel·lulòsiques varien en funció del tipus de planta, del creixement o el recurs aprofitat (fulles, fusta, etc.). Fibres filamentosos com el lli, jute, espart o cotó, tenen millors propietats que les fusteres i

considerablement superiors a les extrems de residus agrícoles (Serra et al. 2017). No obstant això, aquestes fibres tenen un cost elevat degut al seu interès en la indústria tèxtil, mentre que l'aprofitament de residus agrícoles representa la re-valorització d'un producte produït en grans quantitats. El conjunt d'aquestes propietats esmentades han fet que en alguns sectors com el del automobilisme comencin a emprar materials compostos reforçats amb fibres cel·lulòsiques (Akampumuza et al. 2017).

Tal i com es mostra a la figura 6, l'avanç cap a la sostenibilitat al camp dels materials compostos deu passar per l'ús de matrius d'origen renovable o biodegradable. Majoritàriament, les matrius emprades en la producció de materials compostos actualment deriven del petroli. En el cas de materials termoplàstics, les matrius utilitzades solen ser poliolefines. La gran versatilitat d'aquestes matrius com ja s'ha mencionat anteriorment, la seva fàcil aditivació, transformació y reciclatge, així com la seva baixa densitat i la seva gran resistència química han afavorit la seva presència al mercat. Tot i això, la previsible extinció de les reserves de petroli del planeta, com conseqüència de l'elevat consum d'aquestes davant a la capacitat de la naturalesa per a la seva producció, han generat la necessitat de reemplaçar aquestes matrius fòssils per matrius d'origen renovable.

Degut a la gran quantitat de consum de plàstic i el fet de no saber el temps necessari per a la seva biodegradació, la consciència mediambiental ens ha conduït a desenvolupar nous materials biodegradables, sobretot per als ítems d'un únic ús.

Els PHAs presenten propietats similars per a l'ús final amb els polímers derivats del petroli i, per tant, poden substituir els termoplàstics convencionals en diverses aplicacions (Chatzidoukas, Penloglou, and Kiparissides 2013). El PHB que es pot utilitzar com a alternativa per als plàstics a base de petroli ja que les seves propietats estructurals són similars al polipropilè, amb l'avantatge de la seva biodegradabilitat i biocompatibilitat. A més a més, es pot produir a partir de fonts de carboni renovables (Sindhu et al. 2013)(Wellen et al. 2013). Si les propietats del PHB es poden millorar encara més mitjançant l'addició d'una petita quantitat d'un material biodegradable renovable, aquest polímer podria trobar diverses aplicacions en diferents àrees de la indústria i sobretot en l'agricultura. La preparació de barreges de polímer representa una bona alternativa per reduir el cost final i una bona forma alternativa de desenvolupar un nou material amb propietats desitjades i millorades de polímers biodegradables natius com les propietats tèrmiques, mecàniques i de barrera (Puglia et al. 2014)(Mousavioun, Halley, and Doherty 2013).

Aquest estudi pretén desenvolupar i caracteritzar nous materials compostos basats en PHB i diferents percentatges de fibres de cel·lulosa, per tal de millorar el comportament mecànic del PHB.

2 ANTECEDENTS, OBJECTIUS I ABAST

2.1 Antecedents

Aquest projecte s'ha desenvolupat dins del grup de recerca LEPAMAP de la Universitat de Girona. Aquesta grup té diferents línies d'investigació relacionades amb la producció de materials cel·lulòsics, sent una de les mes importants la de materials reforçats amb fibres o partícules d'origen vegetal. Actualment, el grup LEPAMAP participa en un projecte europeu, dins del qual s'emmarca aquest projecte de final de carrera, amb l'objectiu d'obtenir uns materials compostos sostenibles i el seu escalat industrial a partir de PHAs i fibres cel·lulòsiques agrícoles.

2.2 Objectius

L'objectiu principal del present projecte és la producció i caracterització de materials compostos sostenibles a partir de PHB, un PHA totalment d'origen renovable produït per bacteries, reforçat amb fibres d'ordi. Es pretén que aquests compostos puguin ser una alternativa d'origen totalment renovable als compostos comercials de PP i PE utilitzats en l'àmbit agrícola.

Els sub-objectius per aquest projecte final de carrera són els següents:

- Establir la influència que exerceix l'adició de fibres d'ordi sobre les propietats del PHB per obtenir materials compostos reforçats.
- Valorar l'aplicació de tractaments mecànics i/o químics a la fibra per a l'optimització de la interacció físico-química dels materials compostos plantejats.
- Determinar com afecten els paràmetres intrínsecs dels tractaments aplicats a l'hora d'optimitzar les propietat físiques dels materials compostos plantejats.

2.3 Abast

D'acord amb l'objectiu general del projecte, es plantegen els següents objectius específics:

1. Obtenció de compostos de PHB reforçats amb fibres d'ordi sense requerir l'ús d'un agent d'acoblament i emprant un mesclador cinètic d'escala semi-industrial i la seva transformació mitjançant el procés d'injecció.

2. L'estudi de les propietats mecàniques a nivell macroscòpic de dits compostos mitjançant l'ús dels assaigs a tracció, flexió i impacte.
3. L'avaluació química de la interfase a través dels resultats mecànics macroscòpics, la composició química superficial i la microscòpia electrònica d'escaneig.
4. L'estudi de l'estabilitat tèrmica i el comportament termomecànic dels materials compostos obtinguts determinant l'efecte de les fibres en les transicions tèrmiques de la matriu de PHB.

3 METODOLOGIA, CÀLCULS I MODELITZACIONS

3.1 Materials

Només dos tipus de materials van ser necessaris per a la producció dels materials compostos: La matriu de PHB de Biomer (P209) i les fibres d'ordi. Les diferents fibres d'ordi emprades en aquest treball van ser subministrades pel seu ús, amb els diferents tractaments ja aplicats. Es varen utilitzar quatre fibres diferents:

- Serrin d'ordi: El residu agrícola d'ordi havia estat triturades en un molí de fibres amb un tamís de 5mm. No es tracta d'una fibra pròpiament dita, sinó mes aviat, d'una partícula.

- Fibres mecàniques: El residu agrícola va ser desfibrat mecànicament amb un equip Sprout-Waldron. Aquest equip compta amb dos discos que pressionen les fibres i gràcies a la fricció creada trenca les cèl·lules de la planta i els enllaços de lignina que actuen com a ciment en les fibres, obtenint fibres cel·lulòsiques amb un elevat contingut de lignina superficial. Aquests procés mecànic es du a terme en abundància d'aigua, la qual s'ha d'extreure posteriorment.

- Fibres deslignificades: Són fibres tractades amb un procés digestiu amb NaOH, a 100 °C i pressió atmosfèrica durant dues hores. Aquest tractament permet extreure una part important de lignina de les fibres i facilita el seu desfibrament posterior amb l'Sprout-Waldron.

- Fibres blanquejades: Aquestes fibres havien patit un tractament de blanqueig posterior al procés de deslignificació, reduint encara més el contingut de lignina. El procés es porta a terme amb H₂O₂ a 70 °C i pressió atmosfèrica. Les fibres finals son d'un color blanquinós, similar al de la cel·lulosa i per tant indicant un increment del seu contingut a la superfície.

Tot el procés de tractament de les fibres es va realitzar per a un altre projecte de final de grau prèviament, i en aquest cas, s'ha realitzat el projecte a partir d'aquestes fibres ja elaborades.

3.2 Metodologia experimental

3.2.1 Assecat de la matèria prima

Prèviament a la preparació dels materials compostos es necessari assecat els compostos emprats. S'ha utilitzat una estufa model AFA 288 fabricada per Dycometal (Sant Boi de Llobregat, Espanya) per assecat les fibres i la matriu polimèrica abans de la producció dels materials compostos i posteriorment, abans de la injecció. El assecat s'ha realitzat a 80°C. A més, es tracta d'un model amb un sistema de recirculació d'aire per evitar la saturació d'humitat a l'interior de l'estufa.

3.2.2 Obtenció dels materials compostos

La obtenció dels materials compostos s'ha dut terme en un mesclador cinètic d'alta intensitat (Draiswerke, Mahwah, USA), equipat amb un motor asíncron trifàsic de 70 KW de potència nominal. La forma habitual de procedir és la següent:

- Es tanca la comporta de descàrrega del material. Seguidament es carrega el material a 300rpm (baixa velocitat), aproximadament, mitjançant la zona d'alimentació. El material cau sobre un eix, el qual l'empenyerà a la cambra de mesclat. L'ordre d'alimentació és el següent: en primer lloc s'introdueix el reforç, és a dir les fibres, i, un cop han entrat a la cambra de mescla, s'afegeix la matriu. Tot aquest procés es realitza a temperatura ambient.
- Quan tots els materials es troben a la cambra de mescla, es tanca la comporta d'alimentació per evitar fuites del material fora de l'equip degut a la gran aportació d'energia cinètica que es dota al material.
- El següent pas correspon a la fusió de la matriu i obtenció del material compost. L'equip està totalment informatitzat per lo que inclou un controlador i consta d'un variador de freqüència ABB (Västerås, Suècia), que permet regular les revolucions de treball. S'incrementen les revolucions de gir de la màquina fins 2500 rpm. L'energia cinètica de les aspes de l'eix es transfereix a la matriu polimèrica com energia tèrmica a causa de les col·lisions, fonent-la. En fondre's, s'incorpora el reforç en la matriu. Degut a que la fusió de la matriu es realitza gràcies a l'energia cinètica que desprenen les aspes i no mitjançant temperatura, es necessari que la càmera de mesclat estigui refrigerada amb aigua freda. El motor que fa girar les aspes té una potència de 75 cavalls de vapor. Finalment s'obté el material compost mitjançant accionament pneumàtic de la comporta de descàrrega.

El canvi d'estat de la matriu provoca un augment de la intensitat de la màquina. Qualsevol augment de temperatura posterior a la incorporació de la totalitat del reforç provocarà un ascens en la viscositat del producte i, conseqüentment, del consum d'energia del mesclador. Aquest serà el moment d'alliberar el material.

3.2.3 Obtenció de gransa per a injecció

El material obtingut en el mesclador cinètic d'alta intensitat es tritura en un molí de ganivetes fabricat per REISCH (Haan, Alemanya) per tal d'obtenir una gransa de mida adequada a l'alimentació de la injectora (8mm). Aquest molí consta de dues parts principals: la tremuja d'alimentació, amb un pistó que controla l'adició del material i evita el seu retorn; i la cambra de trituració. El material es recull i es seca a l'estufa a 80°C més de 2h abans d'injectar. El molí es neteja després de triturar cada material per evitar contaminacions amb el següent.

3.2.4 Transformació dels compostos per injecció

La transformació dels materials compostos a les provetes necessàries per a la caracterització mecànica i tèrmica s'ha realitzat a través de la màquina d'injecció de plàstics Allrounder-220M ARBURG (Eschweiler, Germany). La màquina d'injecció s'alimenta a través de la tremuja, caient la gransa sobre el fus, que té un diàmetre fix de 25 mm. Aquest transporta el material degut als esforços de cisalla i a la calefacció amb les resistències del cilindre calefactor. Un cop plastificat i compactat en el tram final de la màquina, el fus empeny el material al interior d'un motlle, donant la forma desitjada i refredant al mateix temps la peça.

A continuació a la taula 5 es presenta les condicions amb les quals s'han injectat els materials tant al 10%, 20% i 30% de contingut de fibra.

Taula 4 Condicions d'injecció dels compòsits

Condicions injecció paràmetres	Valor
<i>T° 1ra zona (°C)</i>	160
<i>T° 2na zona (°C)</i>	165
<i>T° 3ra zona (°C)</i>	165
<i>T° Boquilla (°C)</i>	158
<i>Pressió injecció (bar)</i>	300 - 400
<i>Velocitat injecció (cc/s)</i>	50
<i>Càrrega (cc)</i>	27 - 27,5
<i>Velocitat post injecció (cc/s)</i>	10
<i>1ra Pressió post injecció (bar)</i>	190
<i>2na Pressió post injecció (bar)</i>	210
<i>3ra Pressió post injecció (bar)</i>	190

Les mostres s'han injectat en un règim semiautomàtic. Això implicava que cada cop que es completava un cicle productiu era necessari reiniciar un nou cicle.

3.2.5 Condicionament de les mostres

Prèviament a la caracterització dels materials compostos es necessari el condicionament de les provetes tal i com s'indica a la norma ASTM D618, a 23°C i 50% d'humitat relativa (RH). Per això s'ha utilitzat la cambra climàtica fabricada per Dycometal (Sant Boi de Llobregat, Espanya), que té una capacitat d'1 m³ i permet treballar amb un rang de temperatures d'entre 30 i 150 °C.

Per a la posterior caracterització s'ha mesurat el ample i el gruix de les mostres amb un peu de rei ja que és necessari conèixer les mesures de les provetes per avaluar els paràmetres mecànics.

També s'han processat les entalles en aquelles provetes que hagin sigut seleccionades per a mesurar l'energia absorbida en l'assaig d'impacte amb la metodologia Charpy.

3.2.6 Assaig a tracció

L'assaig a tracció consisteix en mesurar la força necessària per deformat les provetes normalitzades en una màquina universal d'assajos mecànics (DTC-10, IDMtest (Sant Sebastià, Espanya)) en ser estirades per els seus extrems, tal i com mostra la figura 7.

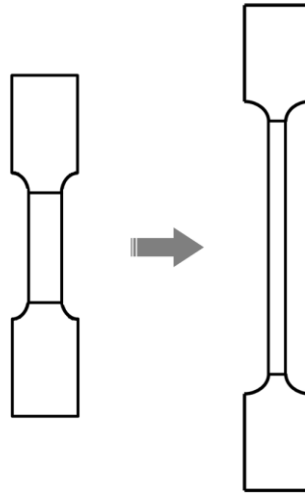


Figura 7 Esquema d'assaig a tracció

Mitjançant aquest assaig s'ha pogut mesurar l'esforç necessari per deformat les provetes obtingudes a una velocitat de deformació constant aplicant la força en una sola direcció..

La força necessària per a deformat les provetes depèn, entre altres característiques, de les seves dimensions. Per tant, no s'expressa la força, sinó l'esforç nominal (MPa). D'aquesta manera s'obtenen les característiques pròpies del material sense la influència de les seves dimensions.

Els assajos es poden realitzar a diferents temperatures i velocitat de deformació. La metodologia emprada en aquest treball segueix la norma ISO 527-1:2000.

La proveta es subjecta per dues mordaces, una d'elles roman fixe i l'altre es desplaça a velocitat controlada, estirant la proveta. La velocitat de deformació és la velocitat de desplaçament de la mordassa mòbil. L'assaig s'ha executat a una velocitat constant de 2 mm/min.

Per aquest assaig s'han executat dues metodologies:

- Obtenció de mòdul de rigidesa (mòdul de Young)
- Obtenció de la resistència màxima de tracció, amb la seva respectiva deformació

L'obtenció del mòdul de Young es realitza amb extensòmetre model Walter+baia (Löhningen, Suïssa). La utilització d'aquest fa que les condicions d'assaig siguin diferents segons de si està mesurant el mòdul o portant la proveta a trencament. El procés seguit per obtenir el mòdul de rigidesa consisteix en col·locar la proveta a les mordaces i col·locar l'extensòmetre a la part central de la mostra. Seguidament s'executa l'assaig. El propi programa identifica els valors inicials com zero. El mòdul de Young es calcula entre els valors 0,05 i 0,25% de deformació, detenint l'assaig un cop superada la deformació màxima requerida per al seu càlcul. D'aquesta manera es protegeix la integritat de l'extensòmetre. Un cop finalitzat l'assaig es procedeix a retirar l'extensòmetre. El mateix equip proporciona el mòdul de rigidesa. La representació gràfica del esforç respecte de la deformació és una recta, ja que no es sobrepassa el límit elàstic.

Per a conèixer la resistència màxima es procedeix de forma similar al cas anterior, però es permet una elongació màxima superior a la que es suposa que oferirà la proveta, partint d'una separació inicial entre les mordaces de 11,5 cm. Quan es porta la proveta al punt de trencament, es treballa sense extensòmetre. El valor de deformació el mesura i determina el capçal mòbil de la màquina universal d'assajos. En aquest cas s'obté una corba en la qual es pot apreciar una zona elàstica i una zona plàstica amb diferents pendents.

S'han assajat 5 provetes de cada material seguint ambdós procediments per obtenir un valor promig i una desviació estàndard.

D'aquests assajos s'han obtingut:

- La deformació del material en el punt de màxima força: relació de l'increment de la longitud de les provetes en el punt en que la força és màxima i la longitud inicial prèvia a la deformació, que coincidirà amb la distància entre mordaces.
- L'esforç màxim: correspon al valor de l'esforç màxim assolit durant l'assaig expressat en MPa.

- La rigidesa del material: expressada com Mòdul de Young, indica la dificultat d'un material per deformar-se. Es mesura en unitats de força/superfície (GPa). Al obtenir-se a la zona elàstica, pot aplicar-se la llei de Hook:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

Equació 1

En la qual σ és l'esforç expressat en MPa, E el mòdul de Young també expressat en unitat de pressió, MPa o GPa, i ε és la deformació expressada com el percentatge referit increment de longitud dividit entre la longitud inicial.

Com s'ha dit anteriorment, la norma estableix que el mòdul s'ha de prendre del pendent entre els valors ε de 0,5 i 0,25%. Per tant la màquina calcula el mòdul de Young segons els valors d'esforç obtinguts entre aquestes deformacions.

3.2.7 Assaig de flexió

Consisteix en aplicar una deformació al centre d'una proveta recolzada en els dos extrems, tal i com es mostra la figura 8. L'execució de l'assaig de flexió ha seguit la norma ISO 178. Durant la flexió, la meitat superior de la proveta treballa a compressió i l'altre meitat a tracció. De la mateixa manera que a tracció es poden aplicar diferents velocitats d'assaig, però seguint la norma en aquest estudi les provetes han sigut assajades a 2 mm/min.

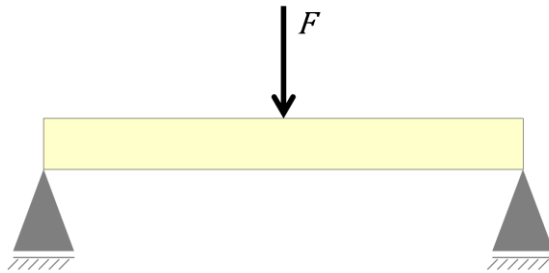


Figura 8 Esquema d'assaig a tracció

La resistència a flexió s'expressa segons la següent equació:

$$\sigma_F = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot w \cdot h^2}$$

Equació 2

En la qual σ_f és la resistència màxima a flexió, F la força màxima registrada, L la distància entre els dos punts de recolzament de la proveta, i w i h són l'amplada i el gruix de cada proveta, respectivament.

El mòdul elàstic es mesura en la regió elàstica segons la equació:

$$E_f = \frac{F \cdot L^3}{4 \cdot w \cdot h^2 \cdot D}$$

Equació 3

En la qual E_f és el mòdul elàstic i D la deflexió de la proveta en aplicar-se una força F, expressada en mm.

Durant l'assaig, el programa registra la força en funció de l'increment de la flexió i un cop acaba, el programa dona les dades sol·licitades anteriorment: esforç màxim, allargament màxim i mòdul de flexió.

3.2.8 Assaig d'impacte

Els assaig d'impacte permeten conèixer el comportament d'un material davant una força exercida a una velocitat elevada. Principalment existeixen dos tipus de procediments diferents d'executar l'assaig d'impacte: Charpy i Izod, segons indiquen les normatives ISO 179 i ISO 180, respectivament. En aquest treball s'ha seguit únicament la metodologia Charpy utilitzant provetes entallades i sense entallar.

El procediment és similar per ambdues metodologies: es deixa caure el martell model Resil 5,5, Ceast (Pianezza, Itàlia) que colpeja la proveta tal i com s'observa a la figura 9. La proveta absorbeix energia en rebre l'impacte i pot arribar a trencar-se. Si la proveta es trenca, el martell arriba a una nova alçada, inferior a la inicial, que correspon a l'energia potencial residual. Per tant la diferència d'energies potencials correspondrà a l'energia absorbida per la proveta durant l'impacte. El mateix equip la calcula i la mostra a la seva pantalla.

A la metodologia Charpy, s'utilitza una proveta que es situa sobre una base amb dos suports. El valor de l'energia absorbida s'obté en energia per unitat de superfície: kJ/m². El pes del martell utilitzat ha sigut de 2,75 Kg. L'assaig s'ha repetit 5 vegades, assajant 5 provetes amb entalla i 5 provetes sense amb la finalitat d'obtenir un valor promig amb baixa desviació.

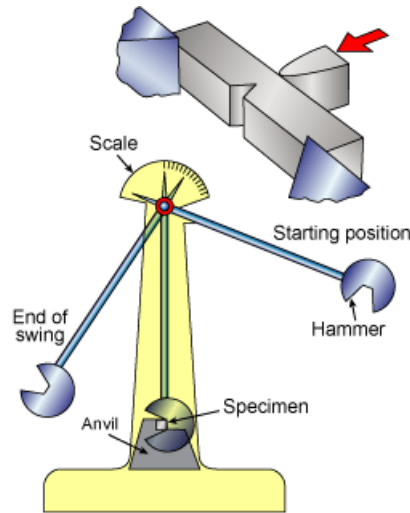


Figura 9 Esquema d'assaig a impacte. Font: Hardie Polymers

3.2.9 Densitat dels materials

La densitat dels materials i de la matriu han sigut mesurades experimentalment amb un picnòmetre de laboratori. Les pesades s'han realitzat en una balança analítica de laboratori ACS 220-4 de la marca Kern (Balingen, Alemanya), amb un error de ± 1 mg.

Per a realitzar aquest assaig es fa ús d'un picnòmetre amb el qual es manté sempre un mateix volum exacte. En primer lloc aquest picnòmetre es pesa buit i seguidament ple d'aigua. Un cop tenim aquestes dades procedim a introduir material i en pesem la quantitat. Tenint el pes del material introduït, emplenem el picnòmetre d'aigua i pesem el conjunt de material i aigua, i d'aquesta manera amb la relació de pesos podem obtenir la densitat del material. El càlcul del volum del material correspon al la resta del volum total menys el volum d'aigua, el qual coneixem ja que sabem el pes d'aigua i la densitat d'aquesta a la temperatura de l'assaig.

3.2.10 Morfologia de les fractures: Microscòpia electrònica d'escombrat (SEM)

S'ha analitzat mitjançant microscòpia electrònica d'escombrat (SEM) la morfologia de les fractures a tracció amb un microscopi Zeiss DSM 960 (Alemanya) que es troba a les instal·lacions dels serveis de recerca de la Universitat de Girona. La preparació de les mostres ha requerit realitzar un recobriment amb una làmina d'or per obtenir una adequada conducció de les mostres.

3.2.11 Termogravimetria analítica (TGA)

Per conèixer el comportament de degradació i estabilitat tèrmica dels compostos estudiats s'ha realitzat una termogravimetria analítica (TGA). S'ha utilitzat una termobalança Mettler Toledo (L'Hospitalet de Llobregat, Espanya) model SDTA 851 que es troba a l'interior d'un forn i permet controlar el pes a diferents temperatures.

El procediment estàndard consisteix en introduir uns 15 mg del material a assajar en una càpsula d'alúmina. Es tanca i s'introdueix en la termobalança analítica. Seguidament s'introdueixen les característiques del assaig. Aquest s'ha realitzat en atmosfera inerta (en aquest cas de nitrogen) amb un cabal continu de 40ml/min, i un escalfament de 10 °C per minut fins assolir els 700 °C. L'equip està connectat a un ordinador en el qual el software registra l'evolució del pes en funció de la temperatura.

La mostra s'ha obtingut a partir de provetes injectades, d'aquesta manera a tots els assajos tèrmics s'han utilitzat materials o provetes que han patit els mateixos processos tèrmics i mecànics.

3.2.12 Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)

La calorimetria diferencial d'escombrat (Figura 10) permet conèixer algunes de les principals temperatures de transició de materials polimèrics semicristallins com ara la temperatura de fusió i de cristal·lització del material, així com la cristal·linitat de la fase contínua.

Les temperatures de fusió (T_m) i de cristal·lització (T_c) dels compostos s'han determinat amb un calorímetre diferencial de rastreig (DSC) de la marca TA instruments i model Q2000 (New Castle, Estats Units d'Amèrica). Aquest equip mesura la diferència de temperatura entre la mostra i la referència. A partir d'aquesta diferència determina l'aportació o absorció d'energia de la mostra en el sistema. El procediment s'ha dut a terme complint els requisits de la norma ASTM E 1269.01 en una atmosfera inert.

Les càpsules de mostra i referència són d'alumini, per la seva alta conductivitat tèrmica. Tenen una capacitat de 40 µl i contenen una quantitat aproximada de 10 mg de mostra. Es pressen per augmentar el contacte de la mostra amb la càpsula.

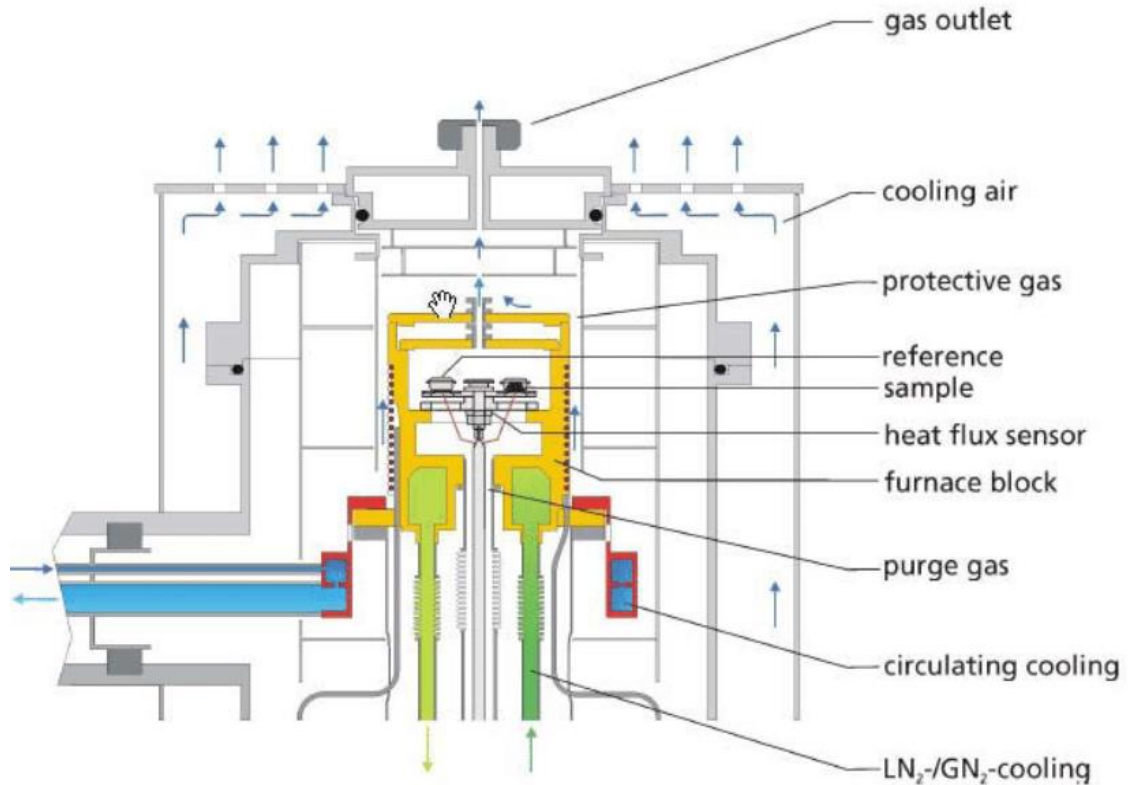


Figura 10 Esquema forn de calorimetria diferencial d'escombrat. Font: Netzsch Analysis and Testing GmbH

S'ha treballat amb un cabal de nitrogen de 40 ml/min per assegurar les condicions d'atmosfera inerta. La mostra s'ha escalfat fins assolir els 180 °C, refredat novament fins els 30 °C i escalfant novament fins els 180 °C. La velocitat d'escalfament i refredament ha sigut de 10 °C per minut. El primer escalfament permet principalment eliminar la història tèrmica i veure alguna influència del processat en el comportament de la fusió i cristal·lització. Amb els resultats obtinguts, s'ha calculat a partir d'entalpies de fusió la cristal·linitat dels compostos com:

$$\text{Cristal·linitat (\%)} = \frac{\Delta\hat{H}_{fusi\acute{o}}}{\Delta\hat{H}_{fusi\acute{o}}^{PHB\ 100\% \text{ cristal·lí}}} \quad \text{Equació 4}$$

En la qual $\Delta\hat{H}_{fusi\acute{o}}$ és l'entalpia de fusió del PHB dels compostos obtinguts en el DSC i $\Delta\hat{H}_{fusi\acute{o}}^{PHB\ 100\% \text{ cristal·lí}}$ de la PHB cristal·lí és el valor de l'entalpia d'una mostra de PHB totalment cristal·lí i que té un valor de 146 J/g (Modi, Koelling, and Vodovotz 2011).

3.2.13 Absorció d'humitat

L'absorció d'aigua de les fibres lignocelulósiques es produeix per formació d'enllaços d'hidrogen entre l'aigua i els grups hidroxil de la superfície de la cel·lulosa, hemicel·lulosa i lignina en la paret cel·lular. Per una altra banda el PHB no estableix una interacció intermolecular amb l'aigua però aquesta es capaç d'adherir-se superficialment. Degut a aquestes característiques dels compostos que contenen fibres cel·lulósiques probablement acabaran absorbint humitat per part del reforç. Aquest fet pot ser un factor negatiu a tenir en compte en el material, degut a que pot limitar les seves aplicacions per qüestions dimensionals, ja que l'aigua provoca inflament als materials cel·lulòsics i polimèrics, i és conegut el seu efecte com a plastificant en polímers. Altrament, pot facilitar la degradació d'aquests materials, el qual és un dels objectius de l'ús d'aquests materials a l'agricultura.

S'ha realitzat un test accelerat per determinar la quantitat d'aigua que el material es capaç d'adsorbir per una proveta de compòsit quan s'exposa a les condicions de temperatura ambient (23 °C) i humitat total, ja que el test s'ha realitzat per immersió.

S'ha mesurat l'increment de pes degut a l'aigua de 5 provetes de cada material preparat. El procés ha consistit en primer lloc en assecar les provetes durant 2h a 80°C a l'estufa de convecció per seguidament pesar-les i obtenir el seu pes inicial sense humitat. A continuació, les corbes d'adsorció d'aigua s'han realitzat per immersió de les provetes en aigua destil·lada a 23°C. Per mantenir aquesta temperatura, l'estudi s'ha realitzat a la cambra climàtica. Les provetes s'han anat pesant amb la balança analítica regularment, fins que el pes de les provetes s'ha estabilitzat.

De cada proveta s'ha calculat el percentatge de canvi de massa (% humitat adsorbida), relativa a la massa inicial, segons l'equació:

$$\%H = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad \text{Equació 5}$$

En la qual %H és el percentatge d'absorció d'aigua, m_t és la massa de la proveta en un temps t del assaig i m_0 és la massa de la proveta seca (temps inicial del assaig).

L'adsorció d'aigua es correlaciona bé amb la llei de Fick, i es pot calcular el coeficient de difusió que fa referència a la velocitat de pas de l'aigua a través de la proveta. El paràmetre que controla aquesta velocitat és el coeficient de difusió (D) expressat en m^2/s .

Si es representa la següent funció:

$$\log\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \log(K) + n \cdot \log(t) \quad \text{Equació 6}$$

Que és tan sols la linealització de:

$$\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = K \cdot t^n \quad \text{Equació 7}$$

En la qual K i n són constants, i M_t la massa percentual de la proveta a un temps t del assaig i M_∞ quan ha arribat al estat d'equilibri d'absorció.

Es poden obtenir els coeficients K i n , on n serà el pendent de la recta ajustada i K la seva ordenada a l'origen.

Per calcular el coeficient de difusió del material realitzem el càlcul per a temps d'immersió baixos, és a dir, quan $M_t/M_\infty \leq 0,5$. D'aquesta manera tenim l'expressió següent:

$$\left(\frac{M_t}{M_0}\right) = \frac{4}{L} \cdot \left(\frac{D}{\pi}\right)^{0,5} \cdot t^{0,5} \quad \text{Equació 8}$$

En que L és l'espessor de la proveta i t el temps d'exposició.

4 RESULTATS I DISCUSIÓ

A continuació s'exposen els resultats de la caracterització dels materials obtinguts en aquest treball. Les formulacions utilitzades per la nomenclatura dels materials són PHB+XXYY, en la qual XX indica el seu percentatge de reforç, tenint les formulacions 10, 20 i 30% per als corresponents percentatges de reforç; i YY el tipus de fibra emprada. Les diferents fibres emprades en aquest treball són: SW per la fibra que no hem tractat i està en format de serradures; SP que es refereix a la fibra tractada mecànicament amb el desfibrador Sprout-Waldron; CC per a la fibra que ha patit un procés de cocció i BL per a la fibra que s'ha blanquejat després del tractament de cocció.

4.1 Propietats mecàniques a tracció

En la taula 6 es presenten els valors obtinguts de resistències màximes a tracció (σ_t), el mòdul de Young (E_t) i la deformació a tracció expressats en percentatge (ϵ), juntament amb les seves desviacions estàndards.

Taula 5 Propietats mecàniques sota esforç de tracció de materials compostos reforçats amb fibres d'ordi.

	σ_t (MPa)	ϵ_t (%)	E_t (GPa)
PHB	16,6±0,2	13,2±1,1	948±29
PHB+10SW	13,5±0,7	3,7±0,3	1276±73
PHB+20SW	11,6±1	1,6±0,4	1693±43
PHB+30SW	11,2±0,7	1,1±0,1	2253±106
PHB+10SP	16,3±0,2	5,1±0,1	1404±16
PHB+20SP	15,2±0,3	2,8±0,1	2202±60
PHB+30SP	14,1±0,4	1,3±0,1	2640±43
PHB+10CC	13,5±0,7	2,1±0,3	1746±37
PHB+20CC	12,1±0,5	1,3±0,1	1982±17
PHB+30CC	9,3±0,6	0,7±0,1	2286±39
PHB+10BL	15,7±0,4	5,4±0,3	1253±68
PHB+20BL	15,0±0,6	2,7±0,3	1646±98
PHB+30BL	14,3±0,6	1,8±0,1	2024±8

En un material compost esta comunament acceptat que la resistència a tracció d'aquest està principalment relacionada amb la naturalesa i propietats de la matriu i les fibres, la relació d'aspecte del reforç i l'orientació de les fibres, el contingut de fibra i la seva dispersió dintre la matriu i la interacció entre la matriu i la fibra, també anomenada força de cisallament interfacial (τ) (Franco-Marquès et al. 2011)(López et al. 2011). Entre aquests, el factor més important és el darrer esmentat, el qual té una gran dependència de la composició química de la superfície de les fibres i amb l'estructura química de la matriu. Quan la interfase és bona la transmissió d'esforç de la matriu cap a la fibra s'incrementa i millora la resistència a tracció del compòsit. Per altra banda, quan les interaccions entre matriu i reforç són baixes, la resistència a tracció del compòsit tendeix a romandre similar a la resistència a tracció de la matriu o decaure, possiblement degut al lliscament de les fibres durant l'assaig.

A la figura 11 podem observar que les fibres no semblen establir una bona interacció química fibra-matriu ja que la resistència mecànica de tots els compostos és inferior a la pròpia resistència de la matriu polimèrica. Probablement, la interfase es dona majoritàriament a causa de interaccions físiques com ara l'ancoratge mecànic. Tot i això, en el cas de les fibres SP i BL es pot apreciar que les pèrdues en la resistència a tracció quan se li afegeix un 10% de reforç són quasi negligibles, d'un 2,2% i 5,6% respectivament. Inclús en el cas del 30% de fibra, tot i que les pèrdues s'incrementen fins el 15,5% i 14,3% per SP i BL respectivament, aquestes pèrdues no suposen una gran davallada de les propietats. Així doncs, tot i que les propietats no milloren amb la incorporació de fibra i no assolim l'objectiu de reforçar el material, tampoc tenim una pèrdua de propietats molt notable als compostos fet que permet la utilització de menys quantitat de PHB, el qual té un cost molt elevat. Substituir aquesta part amb residus de fibres d'ordi fent que el cost del material redueixi molt, sobretot en el cas dels materials SP, on es tracta d'un tractament simplement mecànic i que l'industria paperera es troba altament optimitzat. A més a més, les propietats obtingudes es mantenen similars a les del HDPE, un dels polímers derivats del petroli que es vol substituir amb aquests compostos.

Per a les fibres SW i CC les pèrdues són més grans però probablement per diferents raons. En el cas de les SW, aquestes fibres no tenen cap tractament i és el serratge obtingut de triturar la palla d'ordi en un molí. Probablement, més que les fibres hauríem de parlar de partícules tal i com ja s'ha mencionat anteriorment. La menor relació d'aspecte del serratge provoca una menor adhesió a la matriu i efecte del reforç. La explicació es deu a que disminueix la probabilitat de trobar defectes a l'escala macro-microscòpica que són els principals responsables que aparegui una esquerda i la fractura. Això va ser demostrat al

1920 per Griffith al assajar amb barres de vidre de diàmetre progressivament inferior (Montero et al. 2010). Per això les fibres presenten millors prestacions mecàniques perquè la probabilitat de trobar defectes disminueix i a més s'ancoren a la matriu que envolta uniformement les fibres. Per aquest motiu, des de el punt de vista de les propietats mecàniques són aconsellables les fibres amb el menor de diàmetre possible. Per una altra banda, les CC són fibres però que a causa del assecat produït després de la cocció han creat aglomeracions difícils de separar. Usualment les fibres tractades presenten una millor relació d'aspecte (diàmetres mes petits amb longituds més de 10 vegades superiors al diàmetre), que duu a resistències comparativament més altes, tal i com s'ha mencionat anteriorment, però en el nostre cas s'han creat agregats impossibles de separar durant el procés de transformació que han causat aquesta baixada de resistència. Aquests agregats també eren esperats en les fibres BL, i per tant una comparable davallada de les propietats com amb les fibres CC. No obstant això, les fibres BL usualment presenten millors propietats degut a que s'ha disminuït el contingut de lignina, un polímer natural situat a la superfície de les fibres, que dificulta la interacció entre la matriu i la cel·lulosa, que és el component que realment actua com a reforç en els materials. Aquesta disminució pot portar a una millora de la interfase tot i presentar-s'hi aglomeracions en el material.

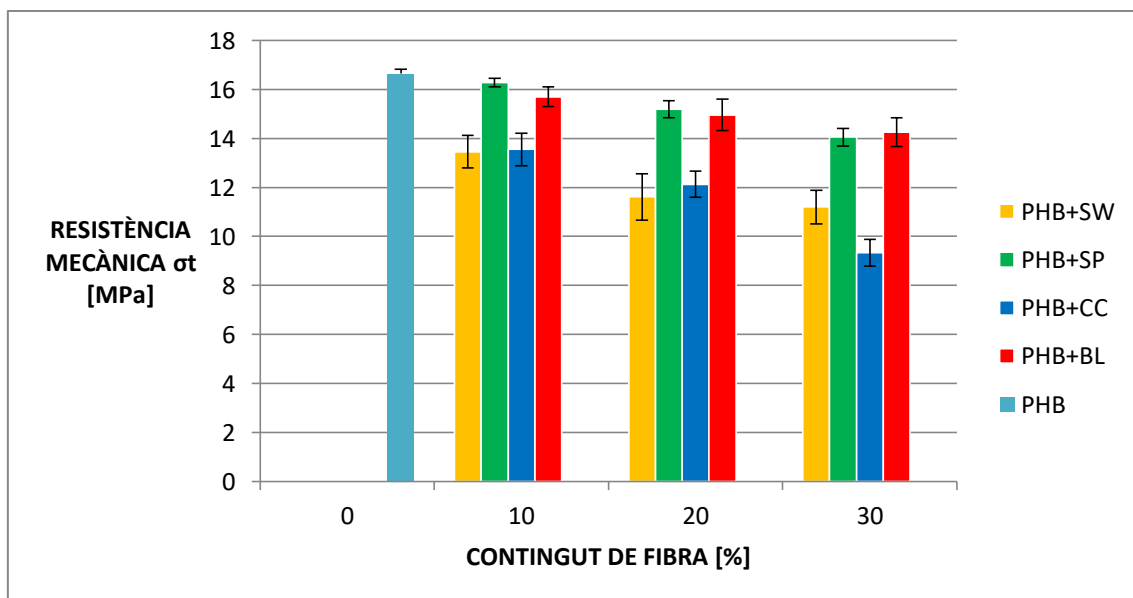


Figura 11 Resistència mecànica a tracció obtinguda experimentalment per a la matriu PHB i per als compòsits de PHB+ordi segons el seu percentatge de reforç

Quan el reforç està correctament dispersat, la rigidesa del material compost s'incrementa i generalment s'analitza mitjançant el mòdul elàstic o mòdul de Young en el cas del mòdul elàstic a tracció. Aquest increment en la rigidesa està directament relacionat amb la rigidesa

del reforç, el contingut i la seva orientació en els materials. Generalment, la orientació de les fibres en el material té una gran dependència amb l'equip de processament i els paràmetres del procés. Per tant, es pot assumir que les diferències observades estaran principalment relacionades amb el contingut de fibra en el material i al tipus de fibra. Contràriament a la resistència a la tracció, la qualitat de la interfase afecta poc al valor del mòdul de Young.

A la figura 12 s'observa un increment lineal del mòdul de Young dels compostos de PHB a mesura que augmenta el contingut de fibra. Aquest efecte es conegut i comú per a tots els materials compostos de base polimèrica reforçats amb fibres més rígides que la pròpia matriu (Karmaker and Youngquist 1996). La presència del component fibrós més rígid no soluble en la matriu dificulta la mobilitat de les cadenes polimèriques, fet que permet incrementar la rigidesa del sistema. S'ha aconseguit el valor màxim amb el compost de PHB+30SP, en el qual el mòdul s'ha incrementat un 113,6% respecte de la matriu PHB. Es pot observar que a les fibres SP l'augment en el mòdul de Young té un pendent més elevat probablement relacionat amb una millor dispersió de les fibres ja que aquestes no presentaven aglomeracions, mentre que amb les fibres BL l'augment ha sigut el més petit. Tal i com s'ha esmentat, tant en els materials amb fibres BL com amb els de CC, s'han observat aglomeracions de reforç produïdes durant l'assecat de les fibres després dels tractaments aplicats, provocant així una pitjor dispersió d'aquestes que ha comportat un valor de rigidesa més baix. Tot i no haver estat tractades, les fibres SW tenen una resposta similar a les de CC i BL ja que es tracta d'un reforç molt irregular que ha causat probablement una mala dispersió.

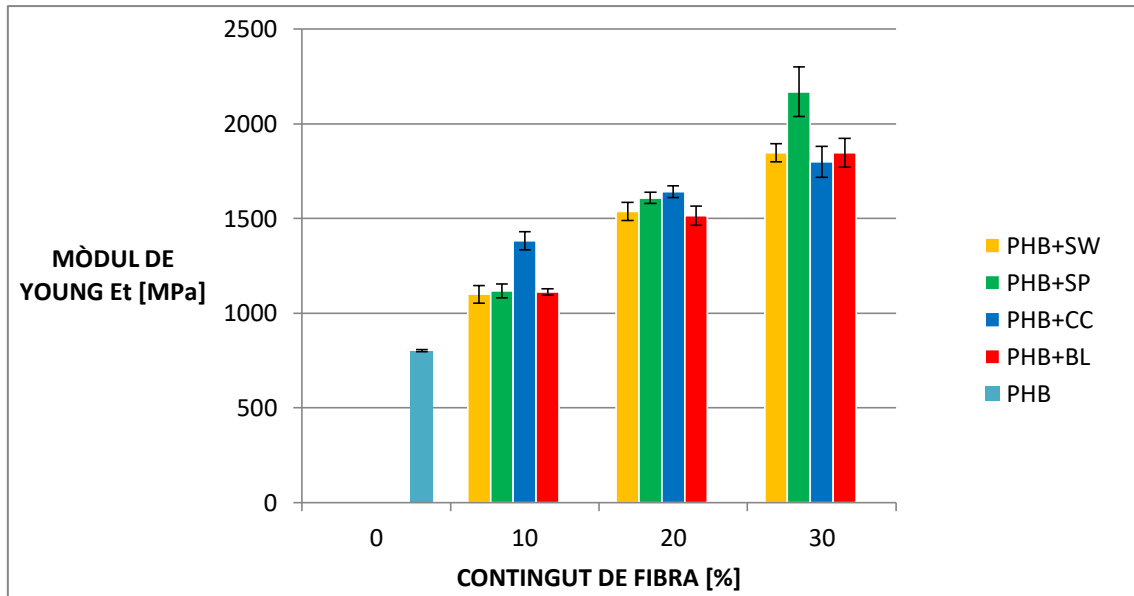


Figura 12 Mòdul de Young obtingut experimentalment per a la matriu PHB i per als composts de PHB+ordi segons el seu percentatge de reforç

Un altre factor important és l'evolució de la capacitat de deformació d'aquests materials, mostrada a la figura 13. Tal i com es pot observar en aquesta figura l'increment del percentatge de reforç porta associada una pèrdua en la capacitat de deformació. Aquest fenomen s'explica novament a través de l'existència d'un component de reforç rígid en el si de la matriu polimèrica. La disminució del volum lliure al voltant de les cadenes polimèriques per adició de les fibres dificulta la seva mobilitat fent que la seva deformabilitat sigui inferior. Un fet destacable és que la pèrdua ha sigut molt notable per a tots els materials indicant que no hi ha una bona cohesió entre matriu-fibra. Els materials que han patit menys pèrdua han estat els formats per PHB+BL. La fibra blanquejada té menys contingut en lignina fet que fa que probablement hi hagi millor cohesió amb el polímer, però tot i això els resultats obtinguts no són favorables. En el cas d'haver utilitzat agents d'acoblament podríem haver tingut millors resultats ja que aquests agents vinculen la fibra amb la matriu permetent una major deformació abans de la fractura del material.

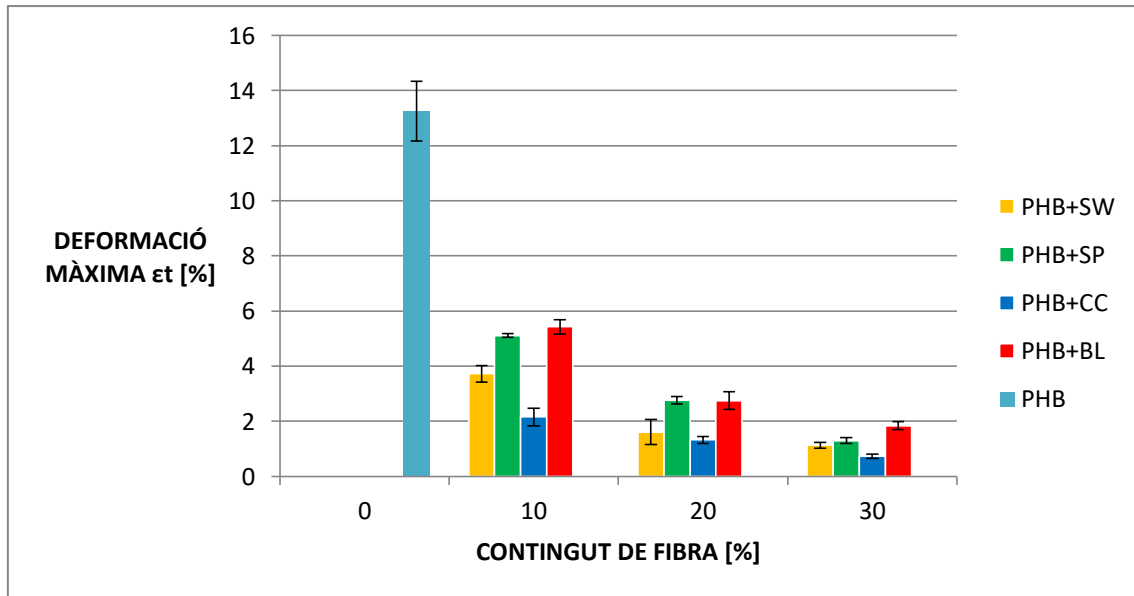


Figura 13 Deformació màxima en % obtingut experimentalment per a la matriu PHB i els compostos PHB+ordi segons el percentatge de reforç

4.2 Propietats mecàniques a flexió

Els resultats dels assajos de flexió es mostren a la taula 7 en la qual apareixen els valors de resistències màximes a flexió (σ_f), la rigidesa expressada com el mòdul (E_f) i la deflexió a resistència màxima expressats en mm (ϵ_f), juntament amb les seves desviacions estàndards per a cada un dels materials.

Taula 6 Propietats mecàniques sota esforç de flexió de materials compostos reforçats amb fibres d'ordi

	σ_f (MPa)	ϵ_f (mm)	E_f (MPa)
PHB	23,0±1,1	12,0±0,2	313±201
PHB+10SW	22,3±2,8	6,3±1,0	1254±112
PHB+20SW	22,8±2,1	4,3±1,4	1784±86
PHB+30SW	22,1±0,6	2,1±0,1	2619±88
PHB +10SP	27,2±0,3	8,7±0,4	1453±65
PHB +20SP	27,9±0,5	5,5±0,6	2099±64
PHB +30SP	22,6±0,2	2,2±0,2	1411±67
PHB+10CC	23,2±0,4	4,3±0,3	1495±31
PHB+20CC	20,6±0,8	2,3±0,2	1928±47
PHB+30CC	19,2±1,6	1,6±0,2	2242±74
PHB +10BL	25,4±0,8	10,1±0,5	1267±78
PHB +20BL	27,0±0,8	6,3±0,6	1779±39
PHB +30BL	24,6±0,8	4,1±0,3	2029±50

De forma similar a la resistència a tracció, s'accepta que un comportament lineal dels materials compostos en augmentar el contingut de reforç a la matriu indica una interfase òptima entre fibra i matriu i també una correcta dispersió del reforç dins de la matriu. En els resultats obtinguts als assajos a tracció hem observat que la resistència a tracció dels materials disminueix respecte de la matriu polimèrica, i com més s'incrementa el contingut de reforç més notable és la pèrdua d'aquesta propietat, probablement relacionada amb una dispersió de les fibres deficient o la presència d'aglomeracions de fibra. En canvi, en els resultats a flexió l'efecte d'aquest fenomen és menys notable que per als assajos de tracció, i fins i tot s'observen millores de la resistència en els materials amb fibres de SP i BL. Com hem esmentat anteriorment en els compòsits reforçats amb fibres curtes, la resistència mecànica depèn de la naturalesa i volum de la fibra i el polímer, la morfologia i orientació de la fibra dins la matriu, i la interacció entre fibra i polímer. La transferència d'esforços entre matriu-fibra, juntament amb l'orientació de les fibres, són els factors més importants en donar la propietat de resistència mecànica a un compòsit. No obstant això, l'orientació de les fibres per a les mostres modelades per injecció depèn en gran mesura del motlle on han estat injectades i no es pot modificar. Per tant, la transferència d'esforços pot ser considerat com el factor principal de l'efecte del reforç de les fibres en la resistència mecànica del

compost. Però aquesta interfase mostrava no ser totalment òptima per a cap fibra en les propietats a tracció.

Aquesta diferència entre la millora de la tracció i la flexió està probablement relacionada amb que durant l'assaig a flexió, els exemplars es troben sotmesos a càrregues de tracció i compressió, en contraposició a càrregues de tracció pura (figura 14).

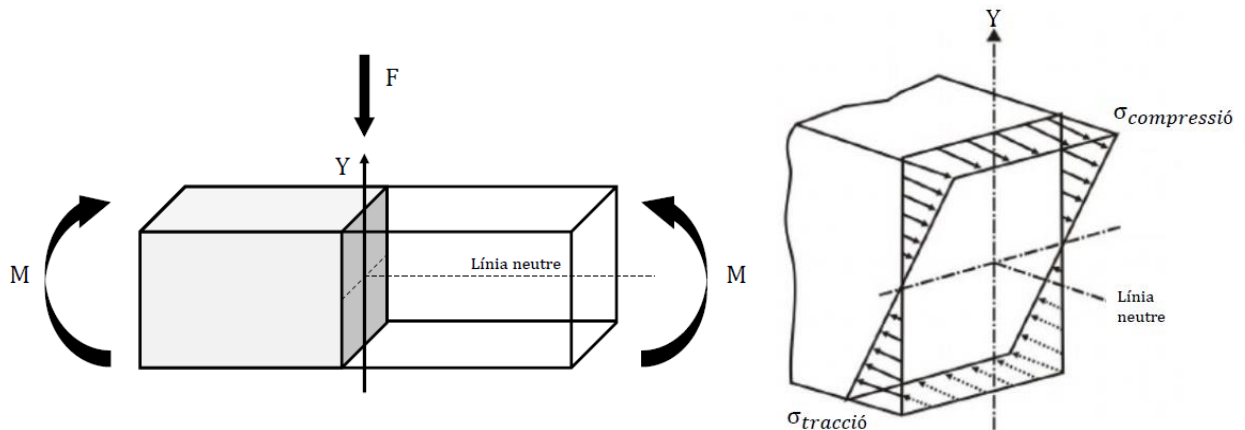


Figura 14 Esquema de les càrregues actuant durant l'assaig a flexió

Durant el test de flexió, la càrrega s'exerceix en direcció perpendicular a la superfície de la proveta assajada. Aquesta força produeix una resposta als punts extrems de la proveta per contrarestar-la. La resposta de la proveta a l'eix vertical, on s'aplica la força, produeix diferents càrregues: tracció i compressió. Degut a la combinació de les dues forces, generalment la resistència a flexió és superior a la resistència a tracció. No obstant això, aquest increment varia en funció de la matriu, en alguns casos la resistència obtinguda es gairebé el doble com el PP o el HDPE, mentre que en altres casos, es produeix un lleuger increment degut a que aquestes famílies de polímers no treballen bé a flexió (molt probablement a compressió) com ara les poliamides. En el cas del PHB, l'increment de la resistència es bastant lleuger (38%) la qual cosa pot indicar que el polímer treballa segurament millor a tracció que a compressió. L'increment observat en els materials compostos amb fibres BL i SP, podria estar relacionada amb un millor treball de les fibres a compressió, que podria compensar el de la matriu i a la no òptima però millor interacció polímer-fibres que en els altres materials compostos que facilitaria la transmissió dels esforços.

Tot i això, en els materials treballant sota esforç a flexió sembla que a partir del 20% la presència d'aglomeracions té un impacte significatiu en la transmissió dels esforços ja que s'observa una decaiguda de la resistència per tots els materials estudiats.

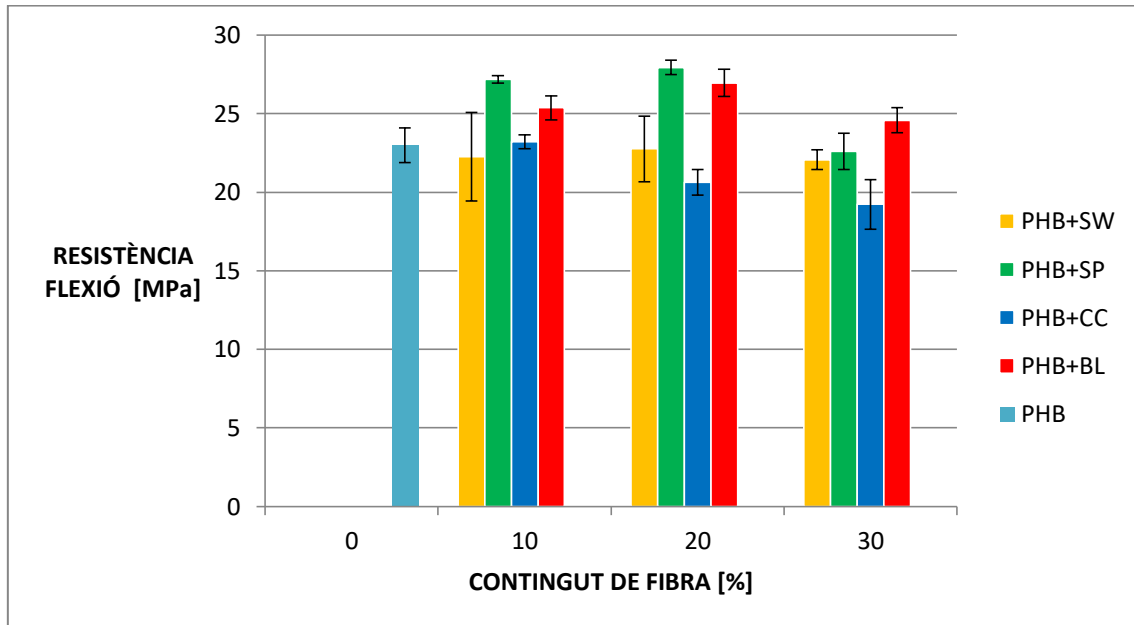


Figura 15 Resistència mecànica a flexió obtinguda experimentalment per a la matriu PHB i per als compòsits de PHB+ordi segons el seu percentatge de reforç

El mòdul d'elasticitat a flexió segueix la mateixa tendència que el mòdul de Young, és a dir, s'incrementa conforme augmenta el percentatge de reforç. En aquest cas però, s'observa que la fibra que augmenta més la seva rigidesa és la SW al 30% de reforç. Aquest resultat inesperat podria estar relacionat amb que les partícules de SW es dispersessin una mica millor que les aglomeracions de fibres, i els resultats estarien en concordança amb la decaiguda observada en la resistència a flexió amb els materials amb un 30% de contingut de fibra.

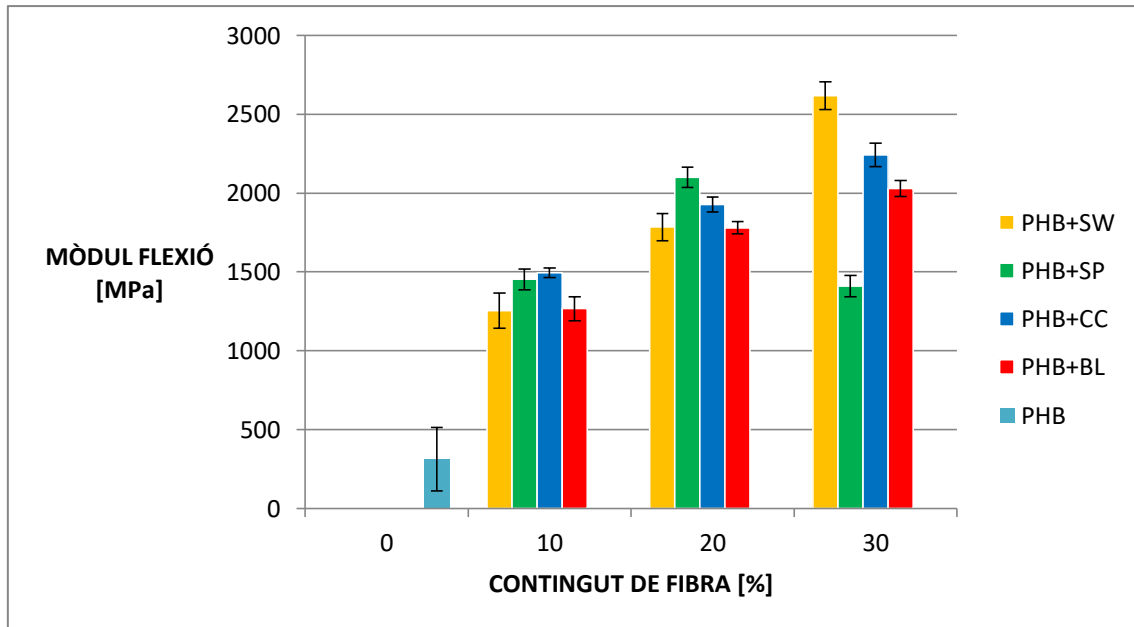


Figura 16 Mòdul elàstic a flexió obtingut experimentalment per a la matriu PHB i per als compòsits de PHB+ordi segons el seu percentatge de reforç

La deflexió a resistència màxima obtinguda decreix a mesura que augmenta el percentatge de reforç, efecte que s'atribueix a la presència d'un component més rígid que la matriu en el seu interior. Tal i com s'ha observat a les propietats a tracció, les deflexions més elevades es donen amb les fibres amb una millor interacció fibra-matriu.

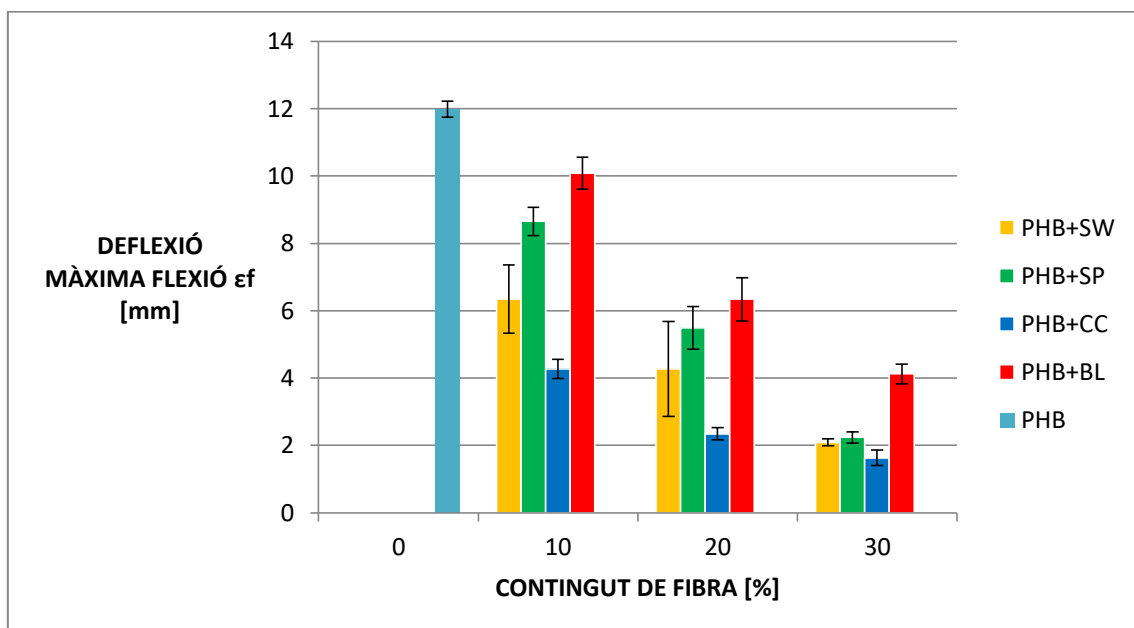


Figura 17 Deflexió a resistència màxima obtinguda experimentalment per a la matriu PHB i per als compòsits de PHB+ordi segons el seu percentatge de reforç

4.3 Impacte

La resistència a l'impacte s'ha obtingut mitjançant l'assaig estàndard amb el martell Charpy. En aquest assaig, un martell pendular es deixa anar lliurement des de una alçada coneguda fins a la proveta. La diferència en alçada o en energia potencial abans i després de l'impacte es tradueix com a l'energia transferida a la proveta d'assaig. En un material compost, aquesta energia absorbida es considera que es dissipa mitjançant el treball necessari per crear una fractura, les diferents fases del compost, i també per la interfase creada per els dos materials, com es mostra a la equació 10:

$$w \approx w_i + w_f + w_m + \sum w_{fm} \quad \text{Equació 9}$$

En que w és el treball total de la fractura, w_i és el treball necessari per produir la fractura al material, w_f i w_m són els treballs dissipats per la fibra i la matriu, respectivament, i w_{fm} és el treball dissipat a la interfase entre fibra i matriu, que pot estar produït per interaccions físiques, enllaços químics, etc. La diferència entre els resultats obtinguts de les provetes amb entalla i sense entalla (a la proveta entallada ja s'ha realitzat la fractura) permet el càlcul de w_i , que, degut a la única diferència en ambdós tests, és l'energia requerida per produir la fractura.

Els resultats dels assajos realitzats a impacte es recullen a la taula 8. La matriu de PHB sense entalla no es trenca, indicant que l'energia que es necessita per trencar el material és superior a la que es pot calcular amb l'equip amb el que hem realitzat l'assaig, probablement relacionat amb la gran mobilitat de les cadenes del polímer a la temperatura de l'assaig i que poden absorbir l'energia de l'impacte i dissipar-la. És conegut que els polímers semicristal·lins tenen una resistència a l'impacte superior quan l'assaig es realitza a temperatures superiors a la seva T_g , i en el cas del PHB el seu valor es troba entre el -15 i els 9 °C.

Taula 7 Resultats assajos a impacte segons metodologia Charpy per provetes amb i sense entalla

	$W (KJ \cdot m^{-2})$	$W_{entalla} (KJ \cdot m^{-2})$
PHB		12,0±1,6
PHB+10SW	18,8±3,8	3,9±1,3
PHB+20SW	8,2±2,3	3,5±0,4
PHB+30SW	6,8±1,3	3,8±0,3
PHB +10SP	30,0±5,7	5,2±0,3
PHB +20SP	15,7±1,9	4,6±0,4
PHB +30SP	6,1±0,8	2,7±0,3
PHB+10CC	16,4±1,1	3,5±0,4
PHB+20CC	12,1±1,8	3,7±0,1
PHB+30CC	5,1±0,3	2,5±0,5
PHB +10BL	33,9±4,2	6,4±0,3
PHB +20BL	18,1±2,9	4,9±0,1
PHB +30BL	10,9±1,7	4,5±0,2

Es pot observar que la resistència al impacte de Charpy disminueix a mesura que s'incrementa el contingut de fibra en tots els materials compostos estudiats. Aquest resultat es esperable degut a la major fragilitat de les fibres cel·lulòsiques i a que la seva presència limita el moviment de les cadenes polimèriques i per tant impedeix la seva dissipació mitjançant aquets moviment. Cal assenyalar, a més a més, que la literatura mostra que la resistència de la interfase entre la matriu polimèrica i les fibres afecta al comportament de la fractura. En aquest sentit, diversos estudis demostren que la qualitat de la interfase i la dispersió del reforç són significatives en altres termoplàstics reforçats amb fibra com el PP, en el qual els valors de resistència a l'impacte augmenten quan s'utilitzen agents d'acoblament (López et al. 2013). En aquest projecte no s'ha fet ús d'agents d'acoblament, ja que aquests tipus de productes químics van en contra de la filosofia del treball de fer un producte que causi menys impacte al medi ambient. Per tant, el fet d'augmentar el contingut de fibra al material incrementa els punts on la fractura es pot iniciar, punts dèbils causats per les interfases entre matriu i reforç. A la figura 18 podem observar que el material que menys resistència perd al augmentar el contingut de fibra és el que conté fibres blanquejades. Això és degut probablement a una relativa millor transferència de l'esforç amb les fibres blanquejades respecte als altres materials.

Un aspecte per remarcar és el fet que la major part de l'energia es consumeix en la producció de la fractura, és a dir, és més difícil genera la fractura que propagar-la. En el cas més extrem, el del PHB+10BL, només el 18,9% de l'energia es destina a la propagació de la fractura. Aquest fet podria ser d'interès en l'aplicació a l'àmbit agrícola, ja que un cop s'ha produït la fractura en un test o una xarxa, per exemple, aquest objecte ja no és apte per al seu ús, per tant el que s'ha de procurar és fer els objectes amb un material que costi de produir-se la fractura, com en aquest cas.

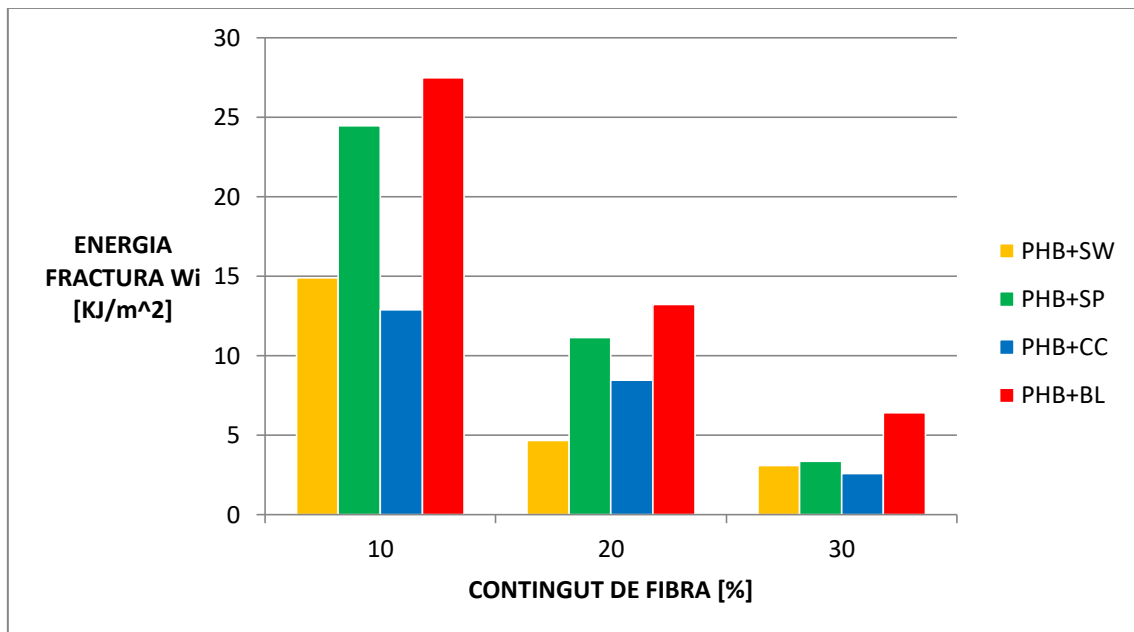


Figura 18 W_i pels compostos de PHB-Fibra Ordi per que fa al contingut de fibres

4.4 Absorció d'aigua

A continuació es mostren en les següents figures el comportament durant la absorció d'aigua, en condicions controlades, dels materials reforçats amb fibres d'ordi.

En els resultats del estudi de l'absorció d'aigua no s'ha incorporat el corresponent al PHB+30CC, degut a que el primer material realitzat va resultar estar contaminat d'altres polímers que s'estaven treballant en aquell moment a les instal·lacions. Es va realitzar un segon "batch" d'aquells materials, però el test d'absorció d'aigua comporta temps i no va ser possible la seva realització.

A les figures següents es mostren les corbes d'absorció d'aigua per als materials compostos estudiats: la figura 19 representa els resultats obtinguts per als materials reforçats amb les

fibres SW, en la figura 20 es representen les corbes obtingudes pels materials de fibres SP, la figura 21 mostra els resultats obtinguts per als materials compostos amb les fibres CC i per últim, la figura 22 representa els resultats obtinguts per als materials amb fibres BL.

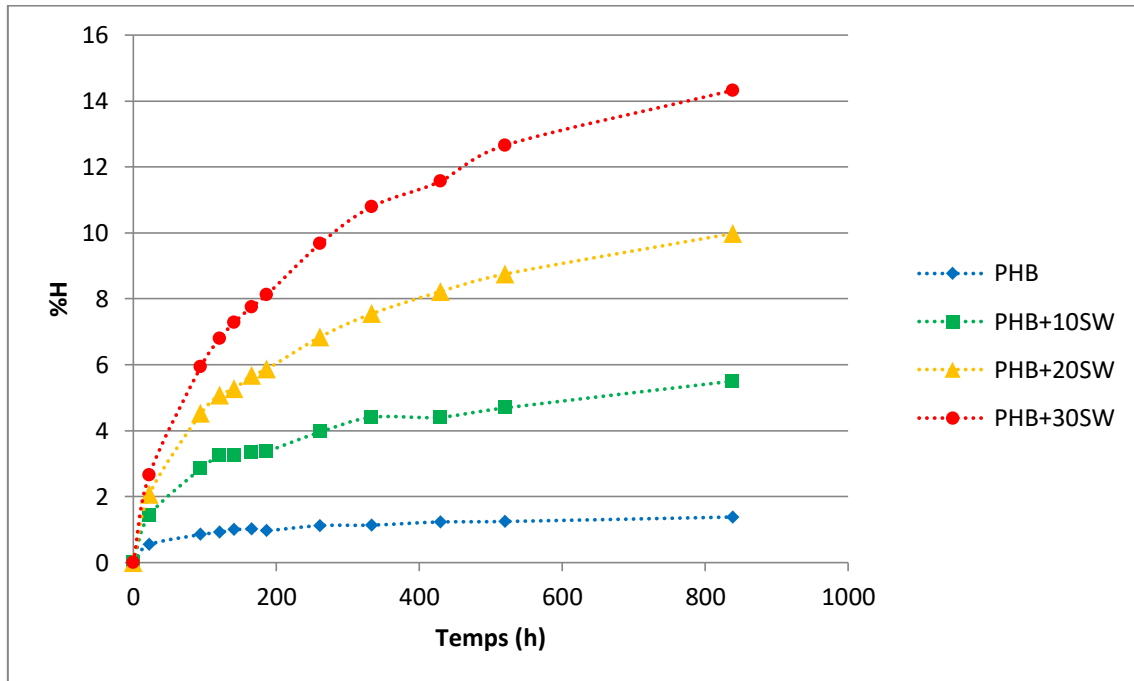


Figura 19 Percentatge d'absorció d'aigua a 23°C de temperatura i 100% d'humitat dels materials compostos reforçats amb fibres d'ordi SW

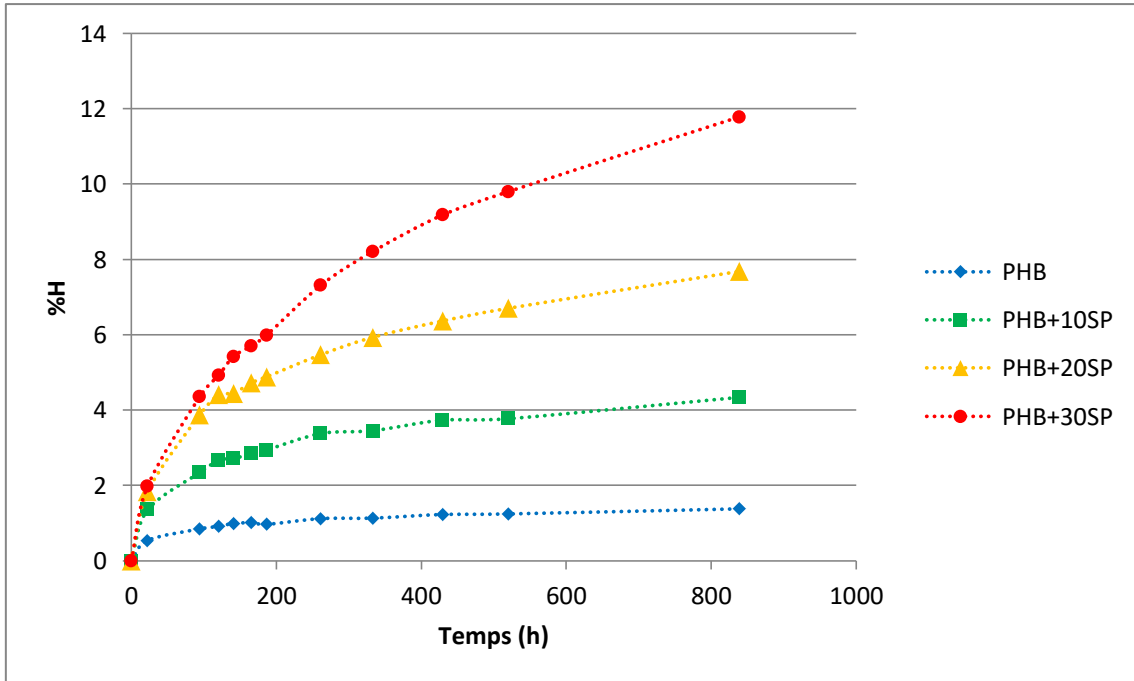


Figura 20 Percentatge d'absorció d'aigua a 23°C de temperatura i 100% d'humitat dels materials compostos reforçats amb fibres d'ordi SP

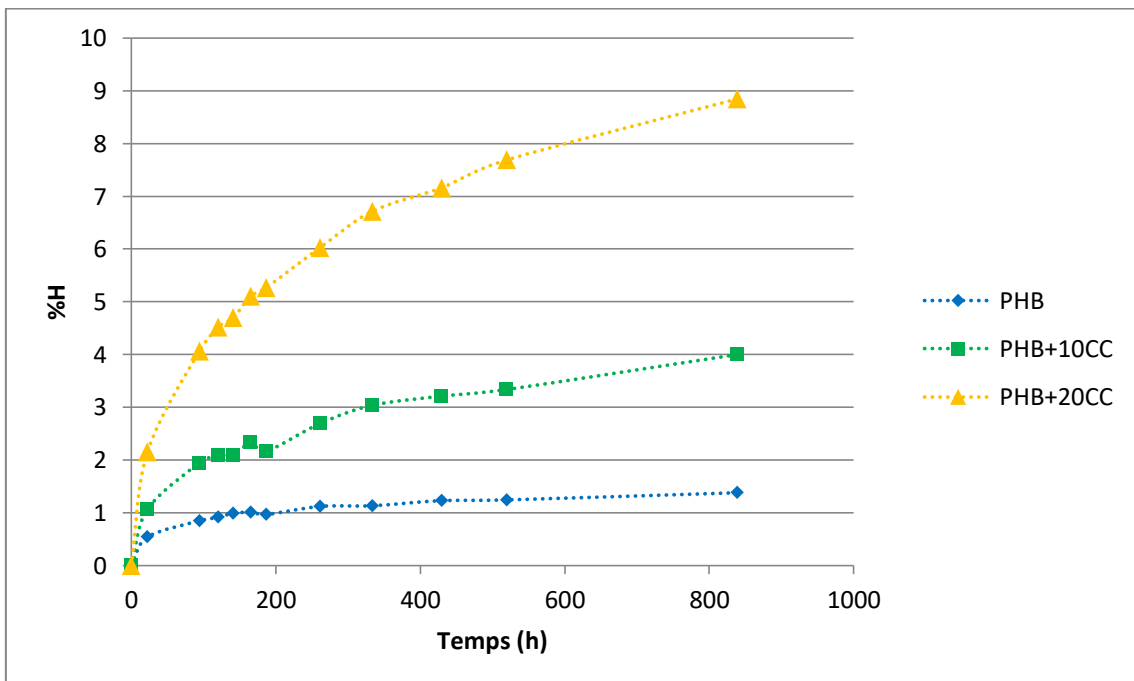


Figura 21 Percentatge d'absorció d'aigua a 23°C de temperatura i 100% d'humitat dels materials compostos reforçats amb fibres d'ordi CC

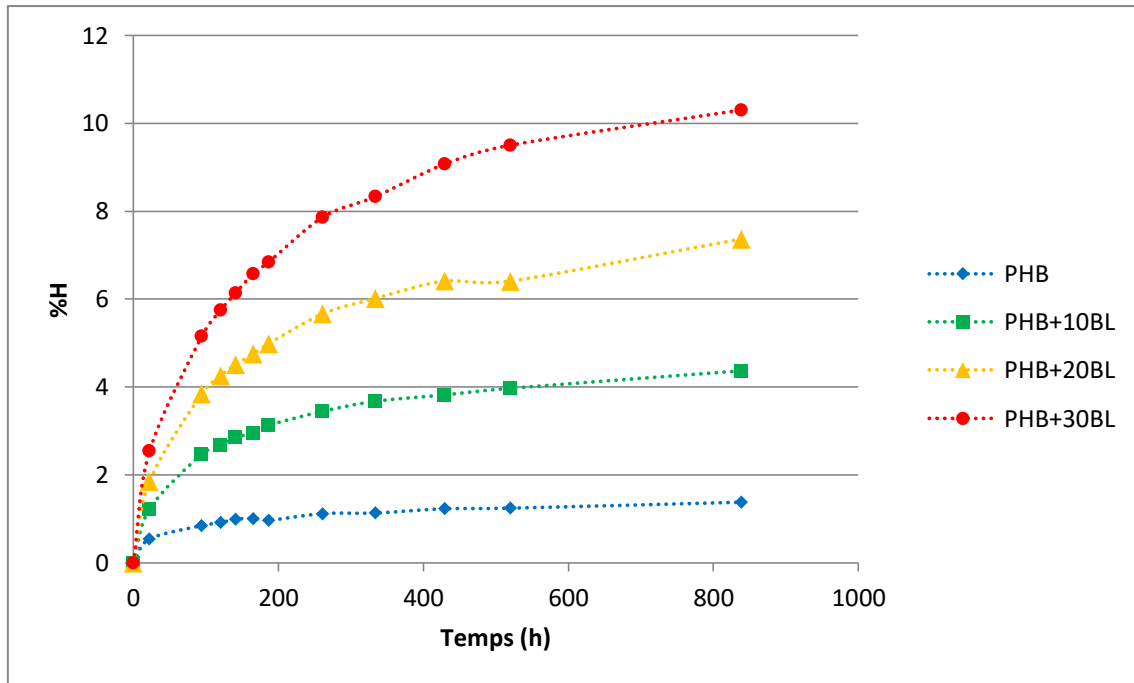


Figura 22 Percentatge d'absorció d'aigua a 23°C de temperatura i 100% d'humitat dels materials compostos reforçats amb fibres d'ordi BL

L'aigua és una molècula molt petita que fàcilment penetra la fase amorfa del polímer, afectant la seva mobilitat, incrementant-la, i per tant es considera que actua com a plastificant en els materials polimèrics. La capacitat de d'absorció d'aigua i la seva difusió esta relacionada amb la naturalesa química del polímer i el reforç emprat. El PHB és hidrofòbic però té una polaritat superior a altres polímers com ara el PP o el PE.

Per una altra banda, tot i que les fibres lignocel·lulòsiques com les d'ordi tenen un comportament hidròfil inferior al de la cel·lulosa pura degut a la presència de lignina a la superfície de la fibra, la seva capacitat absorbir (ja que son capaces de crear una interacció química amb la molècula d'aigua) és molt superior que la de la matriu de PHB. Per tant, i tal i com s'observa a les corbes d'adsorció, l'increment del contingut de fibra al compost comportarà un increment del comportament hidròfil dels materials PHB-ordi. Les provetes amb un contingut de fibra superior assoleixen un valor M_{∞} més elevat, el seu estat de saturació comporta una major absorció d'aigua. A més, el contingut elevat de reforç al compost implica una major presència de fibres a la superfície de la proveta, cosa que facilita la dispersió de les molècules d'aigua a través del material.

Com podem veure a la figura 23 la matriu PHB absorbeix un 1,4% d'aigua de manera similar a altres polièsters com ara el PLA, però superior a els valors d'adsorció que s'obtenen per al

PP i PE, els quals no supera el 0,5%. De forma generalitzada podem veure com l'increment del contingut de fibra a la matriu fa incrementar el percentatge d'aigua adsorbida pels materials, introduint un 10% de fibra a la matriu el valor de l'aigua adsorbida pel material augmenta entre un 290 i 185% depenent del tipus de fibra, és a dir s'arriba a duplicar i inclús triplicar el contingut d'aigua als materials, mostrant així la rellevància de la capacitat hidrofílica de les fibres als compòsits.

Per al material on M_{∞} respecte del contingut de fibra és més significatiu és pel PHB+SW. Aquesta diferència es pot relacionar amb la mala cohesió a l'interior del material, on queda volum buit en el qual l'aigua s'hi pot posar. Per a les fibres en les quals s'ha aconseguit una millor interfície polímer-fibra es pot observar que l'absorció és menor, com en el cas del PHB-BL, tot i que aquest tipus de fibra tenen major contingut de cel·lulosa gràcies a la eliminació de la lignina, cosa que hauria d'afavorir l'absorció d'aigua. Tot i això, el polímer està més adherit a la fibra, causant que aquesta no tingui tant de contacte directe amb l'aigua.

L'assaig es va dur a terme fins al punt de saturació de tots els materials compostos. Tot i que en el cas dels materials compostos, el temps per arribar al punt de saturació es prou similar, en la matriu de PHB, el temps de saturació és inferior. Probablement aquest resultat es deu a la alta mobilitat de les cadenes amorfes de la matriu PHB des del inici del assaig, millorant així la mobilitat de les partícules d'aigua, mentre que en els materials compostos, la presència de la fibra limita aquests moviment igual que a l'assaig a impacte.

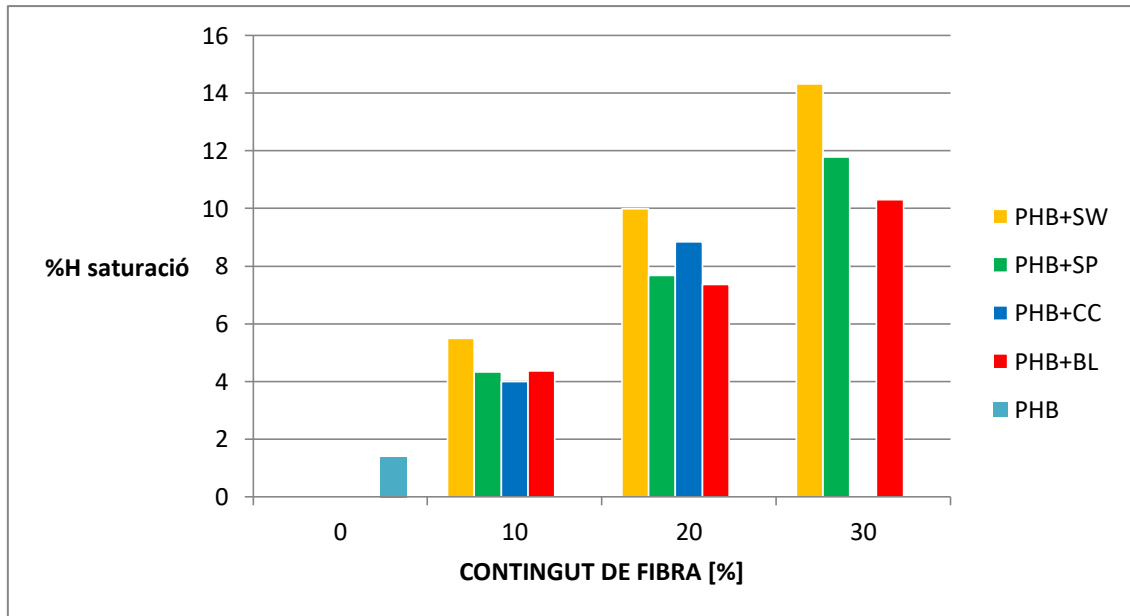


Figura 23 Percentatge d'absorció (%H) al punt de saturació dels materials compostos reforçats amb fibres d'Ordi en condicions humitat total i 23°C de temperatura

La cinètica d'absorció d'aigua es pot modelar normalment amb la llei de Fick. Els resultats experimentals es poden linealitzar mitjançant el seu logaritme i representant pel que fa al logaritme del temps (t).

La constant n està associada amb la mobilitat de les molècules del dissolvent respecte les cadenes del polímer, mentre que la K està associada a les condicions ambientals de l'assaig. Un altre paràmetre important en el model cinètic és el coeficient de difusió (D), obtingut a partir de la llei de Fick, i que està relacionat amb la capacitat del dissolvent, en aquest cas aigua, per penetrar dins de materials sòlids. Com més elevat és el valor de D indica major facilitat de l'aigua en penetrar a través del sòlid. Els valors obtinguts per aquestes constants es mostren a la taula 9.

Taula 8 Paràmetres de Fick i coeficients de difusió a 23°C i 100% humitat pel que fa als diferents compostos estudiats

	<i>n</i>	<i>K</i>	<i>D</i> ($10^{-12}m^2 \cdot s^{-1}$)
PHB	0,266	0,189	5,18
PHB+10SW	0,369	0,091	2,76
PHB+20SW	0,431	0,061	2,32
PHB+30SW	0,469	0,048	1,87
PHB+10SP	0,318	0,126	3,58
PHB+20SP	0,382	0,082	2,76
PHB+30SP	0,496	0,038	1,82
PHB+10CC	0,363	0,091	2,76
PHB+20CC	0,391	0,077	2,43
PHB+10BL	0,263	0,177	3,53
PHB+20BL	0,373	0,092	2,81
PHB+30BL	0,391	0,082	2,76

Els valors de *n* per a la matriu de PHB i els compostos augmenten amb l'increment del contingut de fibra com podem veure a la taula 9. Els valors de *n*, inferiors a 0,5, indiquen una dispersió pseudo-Fickiana. Per als casos on el dissolvent té una mobilitat inferior a la de les cadenes polimèriques es parla d'un comportament Fickià I, en canvi, en el nostre cas, el comportament pseudo-Fickià es refereix a una mobilitat similar entre el dissolvent i les cadenes del polímer. El valor de *n* està relacionat amb el temps necessari per assolir el punt de saturació. Aquesta constant *n* augmenta quan la quantitat de reforç augmenta, tendint cap a un comportament Fickià i pot ser a causa de la rigidesa de les fibres, que inhibeixen la mobilitat de les cadenes polimèriques i inhibint a la vegada la difusió del dissolvent a través del material ja que aquest no pot desplaçar-se a través de les cadenes polimèriques.

Per una altra banda, *K* és una constant relacionada amb el sistema en què es realitza l'assaig. Podem trobar que en altres condicions en les quals la temperatura és superior, aquest paràmetre s'incrementa (Oliver-Ortega et al. 2018) La presència de les fibres redueix el valor de la constant al voltant d'un 57% en el cas de les fibres BL, mentre que la reducció més elevada es dona per al cas de fibres SP que és d'un 80% com podem observar a la taula 9. No s'ha obtingut una dependència clara del contingut de fibres en la constant *K*, tot i

que es pot determinar que la reducció de la mobilitat de les cadenes de PHB degut a la presència de fibres, té un impacte en aquesta constant.

Els resultats de D per a la matriu de PHB i els seus compostos mostren una habilitat inferior del solvent per penetrar en els compostos amb un contingut de fibra major. Aquest resultat va en concordança amb els valors trobats del paràmetre n i de la difusió pseudo-Fickiana. Els valors més baixos de D són els de PHB+30SW i PHB+30SP com es veu en la figura 24, ambdós en el màxim contingut de fibra analitzat. Això està relacionat a la baixa mobilitat de les cadenes de PHB degut a la inhibició causada per el reforç ligno-cel·lulòsic. Per el cas de les fibres BL, la difusió té una menor disminució degut probablement a que com hem esmentat anteriorment, les fibres tenen major contingut en cel·lulosa fet que afavoreix l'adsorció d'aigua.

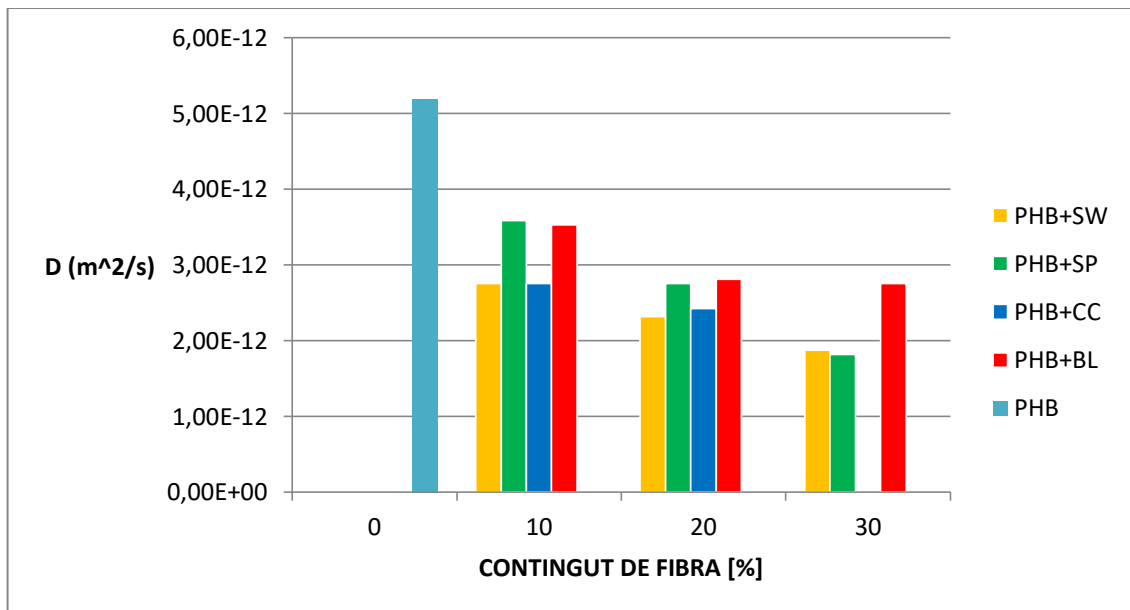


Figura 24 Resultat del coeficient de difusió dels materials compostos reforçats amb fibres d'Ordi segons el contingut de fibra

4.5 Densitats

La taula 10 mostra les densitats mesurades experimentalment per cada tipus de compost produït i respecte al contingut de fibra dels materials.

Taula 9 Densitats de la matriu PHB i els compòsits PHB+Ordi

	ρ (Kg · L ⁻¹)
PHB	1,36
PHB+10SW	1,23
PHB+20SW	1,27
PHB+30SW	1,40
PHB+10SP	1,35
PHB+20SP	1,38
PHB+30SP	1,40
PHB+10CC	1,36
PHB+20CC	1,44
PHB+30CC	1,43
PHB+10BL	1,24
PHB+20BL	1,33
PHB+30BL	1,42

El PHB net té una densitat de 1,36 g·cm⁻³. Quan es compara la densitat de PHB amb la densitat dels materials compostos, s'observa que molts dels compostos amb un contingut de 10% i 20% tenen una densitat inferior a la de la matriu. En el cas de les fibres CC i SP podem veure que les densitats són més grans que la del PHB. Generalment, la inclusió d'una fase més densa com la cel·lulosa que té una densitat al voltant d'1,4 g·cm⁻³ (Oliver-Ortega et al. 2019), en el material compost comporta un augment de la densitat del compòsits. D'aquesta manera, la densitat augmenta amb el contingut de fibra.

La disminució que s'observa de la densitat dels materials compostos (figura 25) es pot relacionar directament amb la presència d'aire dins del material. Es preveia que s'observés una mica d'aire, és un indicatiu de la degradació del PHB durant el processat, provocant l'aparició de gasos que generen aquest espai buit en el material.

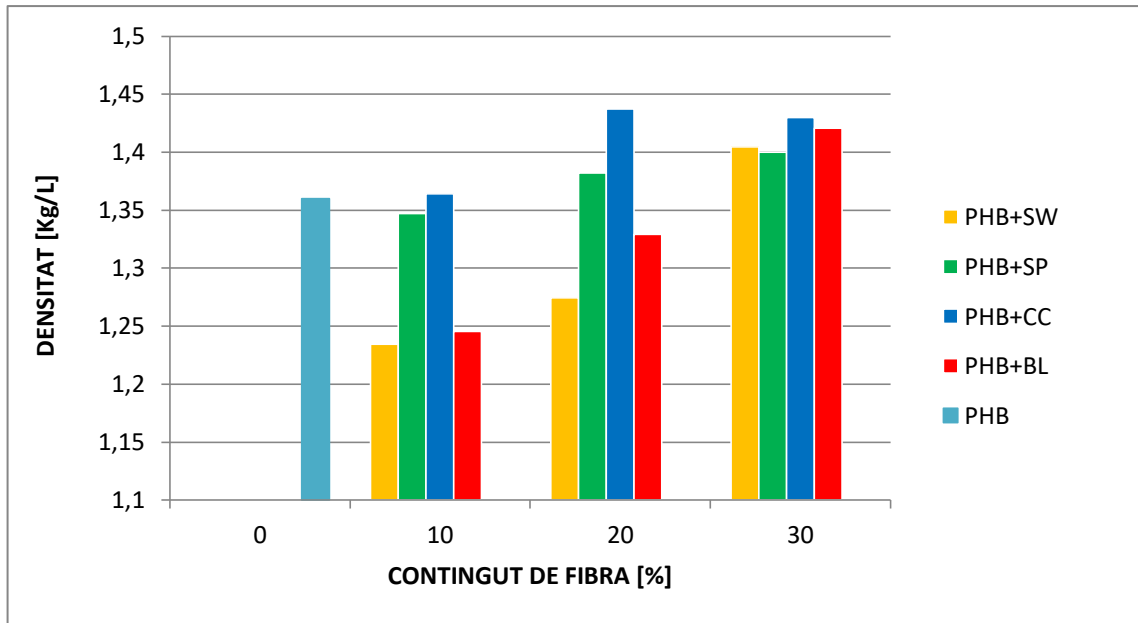


Figura 25 Densitats de la matriu PHB i els compòsits PHB+Ordí d'acord amb el contingut de fibra

4.6 Estabilitat i degradació tèrmica dels materials compostos mitjançant el seu estudi termogravimètric (TGA)

Una problemàtica habitual en el cas dels materials compostos reforçats amb fibres cel·lulòsiques és la seva temperatura de degradació, usualment més baixa que la dels materials polimèrics. Aquesta temperatura inferior de les fibres naturals limita el seu ús com a reforç en matrius amb temperatures de processament superiors a la temperatura de degradació de les fibres. Generalment, les matrius han de tenir temperatures de fusió inferiors a 200 °C. Paral·lelament, aquest fenomen limita l'estabilitat tèrmica i el rang de temperatura en el què els materials compostos poden ser emprats. A més a més, la degradació de la fibra podria tenir un efecte negatiu sobre la degradació tèrmica de la matriu de polímer.

A continuació la figura 26-29 mostra els termogrames obtinguts de la matriu PHB i els compostos reforçats amb 10%, 20% i 30% de SW, i la seva primera derivada.

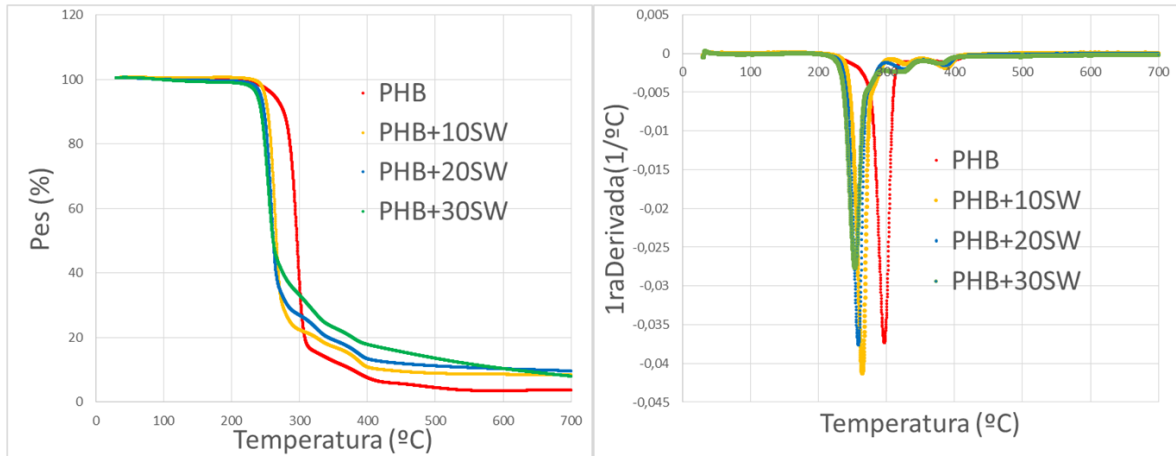


Figura 26 Corbes TGA i primera derivada de les corbes TGA per la matriu PHB i els composts PHB+SW

Els termogrames mostren una tendència similar de degradació en els materials compostos i la matriu de PHB, amb una degradació principal, on la temperatura en què la cinètica de degradació és màxima s'observa a la primera derivada, seguit per dos degradacions amb menor intensitat. No obstant això, queda clarament reflectit com la presència de les fibres té un efecte sobre la degradació dels materials compostos, desplaçant el procés de degradació principal cap a temperatures inferiors. Aquest fet està probablement relacionat amb el solapament de la degradació de les fibres que pot crear certs compostos capaços d'accelerar la degradació de la matriu. Cal reflectir que no s'observen dos processos separats com en altres materials compostos reforçats amb fibres cel·lulòsiques, el que concordaria amb la hipòtesi plantejada, que la degradació principal correspon a la degradació del material polimèric i del reforç. A la taula 10 es mostren les temperatures en les quals la mostra ha perdut un 5% ($T_{5\%}$) i un 10% ($T_{10\%}$) de pes, la temperatura on la cinètica és màxima en el principal procés de degradació (T_{max}) i el residu a 700°C. Es pot apreciar com les temperatures són inferiors en els materials compostos i en el PHB i disminueixen en incrementar-se el contingut de fibra en el material. La T_{max} disminueix més de 30°C per a tots els compostos. L'increment del residu que s'observa en augmentar el percentatge de fibra és degut a la presència de les fibres i a que les condicions de l'assaig (en atmosfera inert) no permeten consumir tot el carboni present. Aquest residu s'incrementa en 3 cops el seu valor. Inesperadament, en el cas del material amb un 30% disminueix.

Taula 10 Paràmetres principals del test TGA dels materials PHB+SW

	$T_{95\%}(^{\circ}C)$	$T_{90\%}(^{\circ}C)$	$T_{max}(^{\circ}C)$	Residu a 700 °C
PHB	262	277	297	3,59
PHB+10SW	249	254	265	8,29
PHB+20SW	243	248	259	9,53
PHB+30SW	238	244	254	7,92

Seguidament es mostren els termogrames, la primera derivada i la taula resum per als materials compostos utilitzant fibres SP.

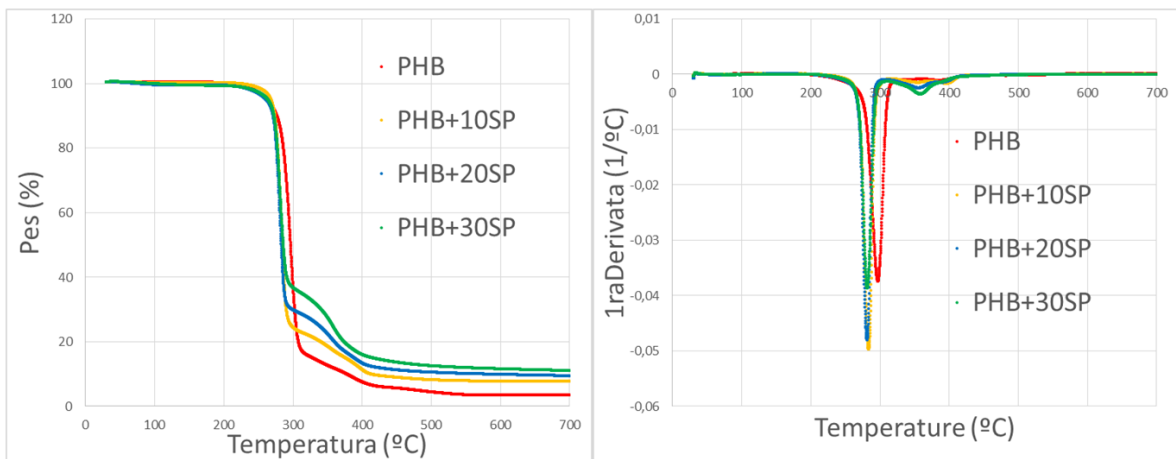


Figura 27 Corbes TGA i primera derivada de les corbes TGA per la matriu PHB i els composts PHB+SP

Taula 11 Paràmetres principals del test TGA dels materials PHB+SP

	$T_{95\%}(^{\circ}C)$	$T_{90\%}(^{\circ}C)$	$T_{max}(^{\circ}C)$	Residu a 700 °C
PHB	262	277	297	3,59
PHB+10SP	268	274	284	7,58
PHB+20SP	261	271	281	9,36
PHB+30SP	264	273	282	10,96

En el cas de les fibres de SP, s'observa que la degradació dels materials compostos s'inicia igual que en el cas dels materials amb SW a menors temperatures, però la reducció de la temperatura és més lleugera, només uns graus de diferència amb les $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$. La T_{max} és la temperatura en què s'observa una major diferència, amb 16°C pel material amb un 20%. Les temperatures del compòsit amb un 30% son lleugerament superiors a les del 20%, no obstant això, les diferències son molt subtils entre els tres compòsits, cosa que pot indicar que la introducció de la fibra en el material té un major efecte que el contingut de fibra en aquest. El residu a 700°C es similar al obtingut anteriorment i augmenta amb el contingut de fibra.

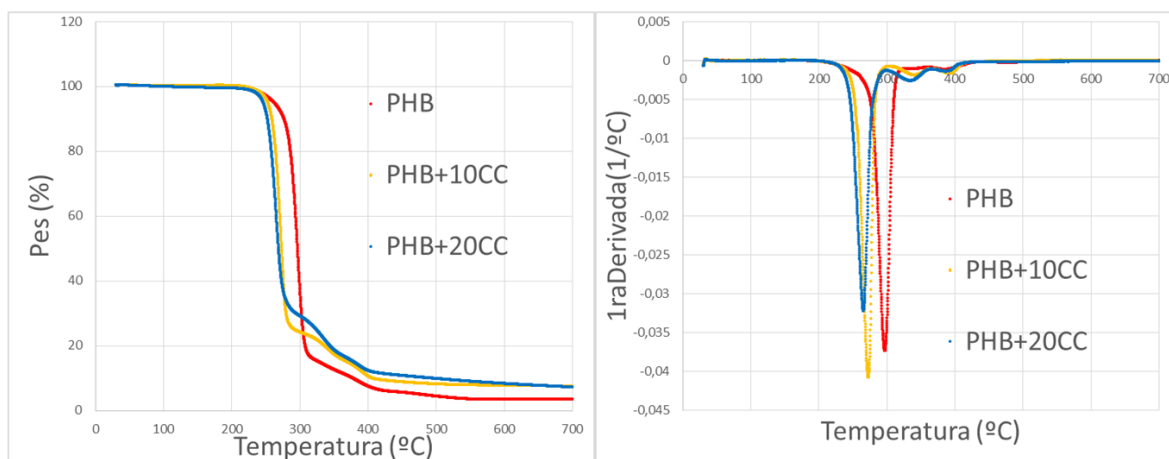


Figura 28 Corbes TGA i primera derivada de les corbes TGA per la matriu PHB i els compòsits PHB+CC

Taula 12 Paràmetres principals del test TGA dels materials PHB+CC

	$T_{95\%}(^{\circ}C)$	$T_{90\%}(^{\circ}C)$	$T_{max}(^{\circ}C)$	Residu a 700 °C
PHB	262	277	297	3,59
PHB+10CC	253	259	273	7,47
PHB+20CC	246	252	266	7,15

En la figura 28 i la taula 13 es mostren els resultats pels materials composts amb fibres de CC. En el cas de les fibres CC, els resultats son similars a les fibres de SW, en les quals s'observa una reducció molt clara de les temperatures de degradació. Tot i que no es l'esperable, tenint en compte que són fibres tractades químicament en les quals el contingut de lignina, que és el primer composts de les fibres naturals que degrada, s'ha reduït,

l'estabilitat tèrmica d'aquests compostos és inferior a la de les fibres SP. Aquest fet podria estar relacionat amb les aglomeracions de fibra en el material, les qual podrien facilitar la degradació de la fibra, tot i que aquesta hagi de ser tèrmicament més estable. El residu a 700°C dels materials compostos és similar en el cas del 10%, però inferior en el 20% de contingut de fibra. El resultat del 20% es troba en concordança amb l'esperat, degut a la reducció de lignina, un material amb un elevat contingut de carboni. El cas del 10% pot estar relacionat amb la poca uniformitat dels materials.

Finalment, les figura 29 i la taula 14 mostren els termogrames i les temperatures obtingudes pels materials compostos amb les fibres BL.

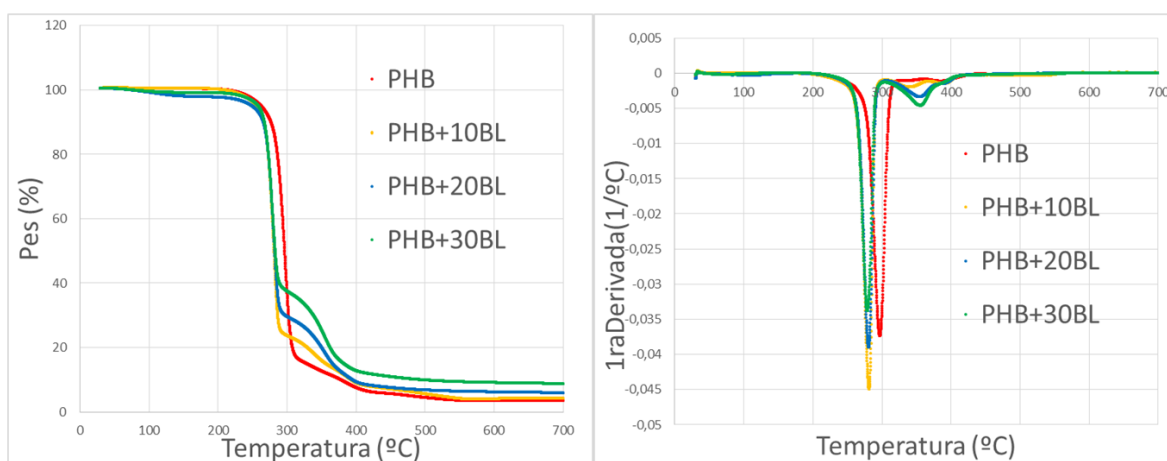


Figura 29 Corbes TGA i primera derivada de les corbes TGA per la matriu PHB i els compòsits PHB+BL

Taula 13 Paràmetres principals del test TGA dels materials PHB+BL

	$T_{95\%}(^{\circ}C)$	$T_{90\%}(^{\circ}C)$	$T_{max}(^{\circ}C)$	Residu a 700 °C
PHB	262	277	297	3,59
PHB+10BL	256	266	282	4,21
PHB+20BL	249	266	281	5,82
PHB+30BL	258	267	279	8,67

Els compostos amb fibres de BL mostren una tendència similar als materials de SP, amb temperatures lleugerament inferiors a les observades amb SP, que podria ser degut a l'aglomeració de les fibres en el material igual que en el cas de les fibres de CC. Per una

altra banda, també era esperable un increment de l'estabilitat tèrmica d'aquests materials ja que son fibres blanquejades en les quals s'ha reduït el contingut de lignina superficial i la cel·lulosa té una temperatura de degradació superior. Cal destacar la reducció del residu a 700°C derivada dels tractaments químics aplicats a la fibra que han extret part de la lignina i altres components com ara ceres i sals.

4.7 Calorimetria diferencial de rastreig

Els comportaments de fusió i cristal·lització de la matriu i els compostos es van analitzar mitjançant la calorimetria diferencial de rastreig (DSC). A les figures 30-33 es mostren els termogrames obtinguts durant el segon escalfament, després d'esborrar la història tèrmica dels materials.

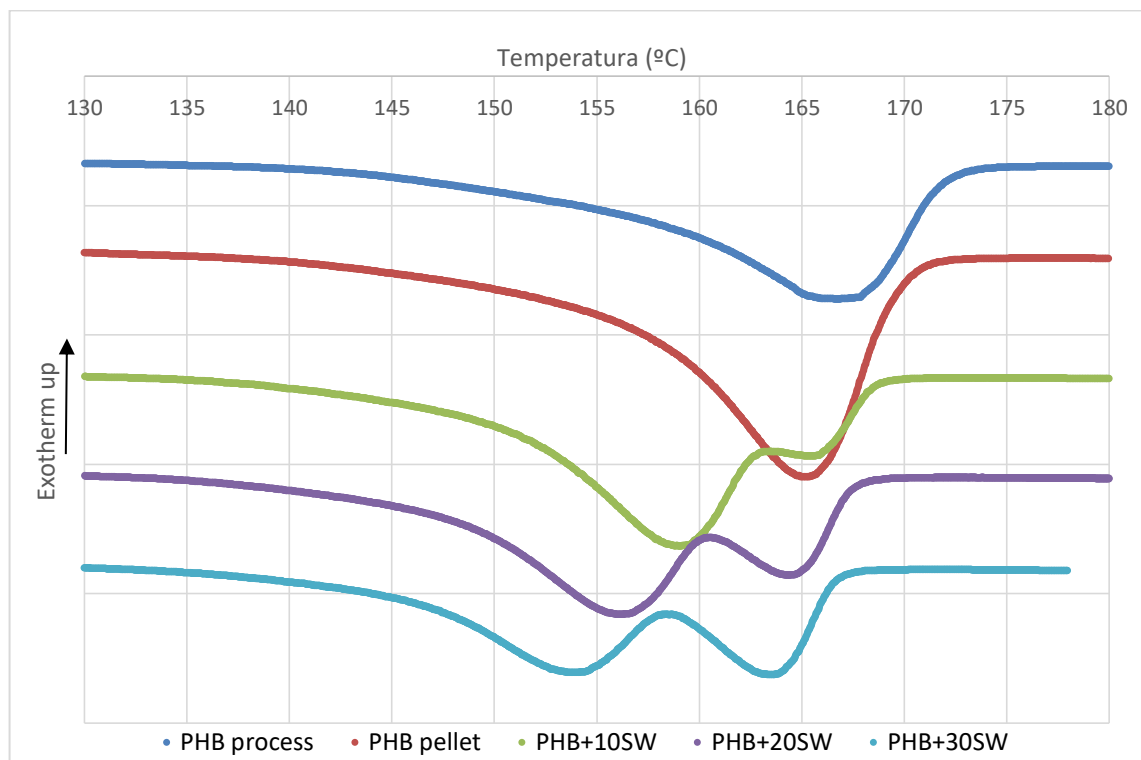


Figura 30 Termogrames de la segona fusió al DSC del PHB i els compostos amb fibres d'ordi SW

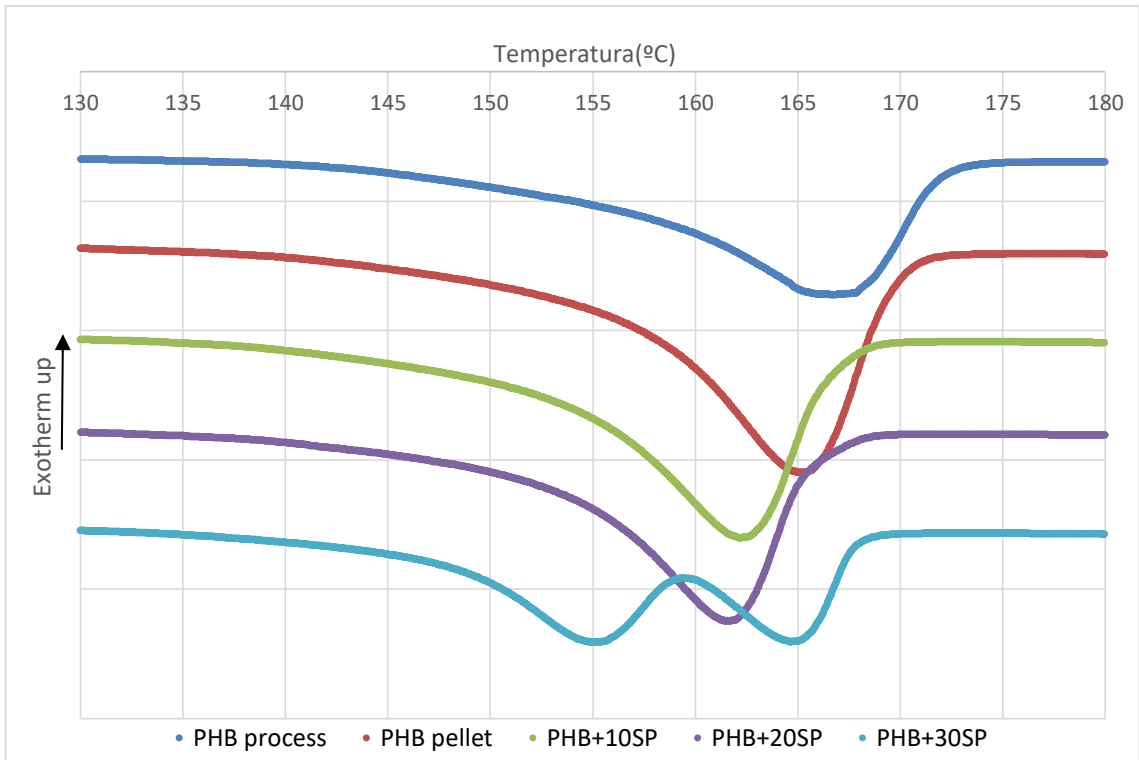


Figura 31 Termogrames de la segona fusió al DSC del PHB i els composts amb fibres d'ordi SP

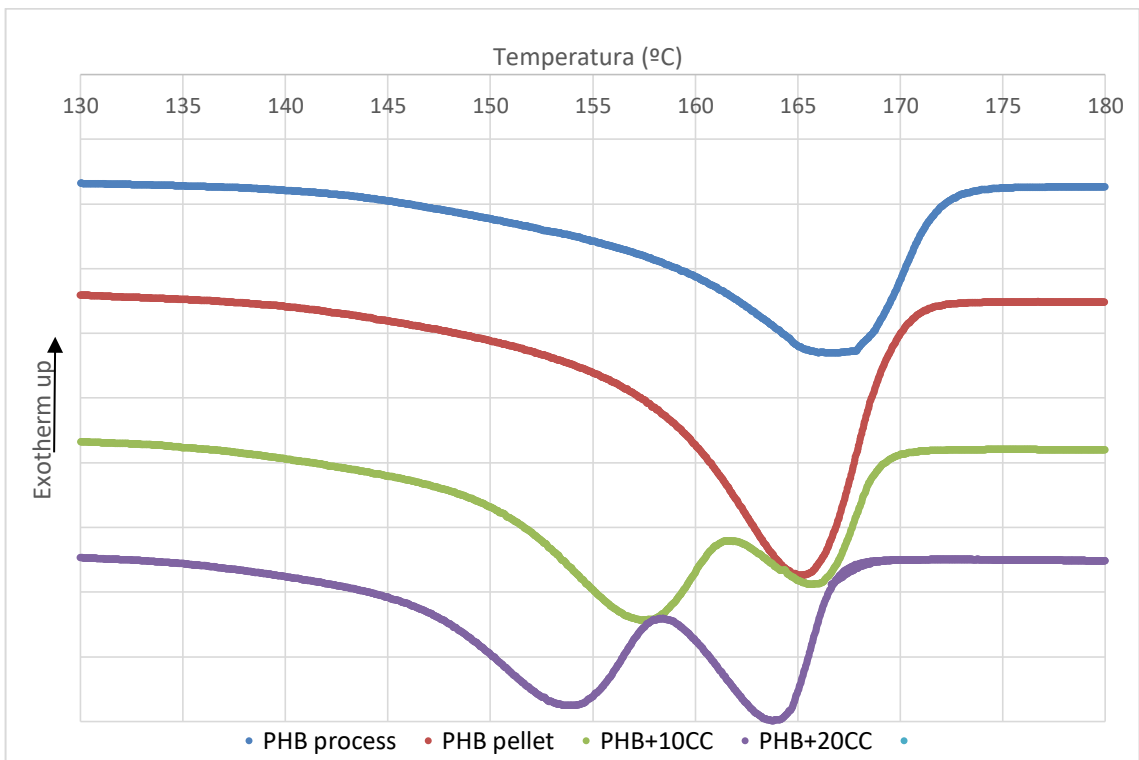


Figura 32 Termogrames de la segona fusió al DSC del PHB i els composts amb fibres d'ordi CC

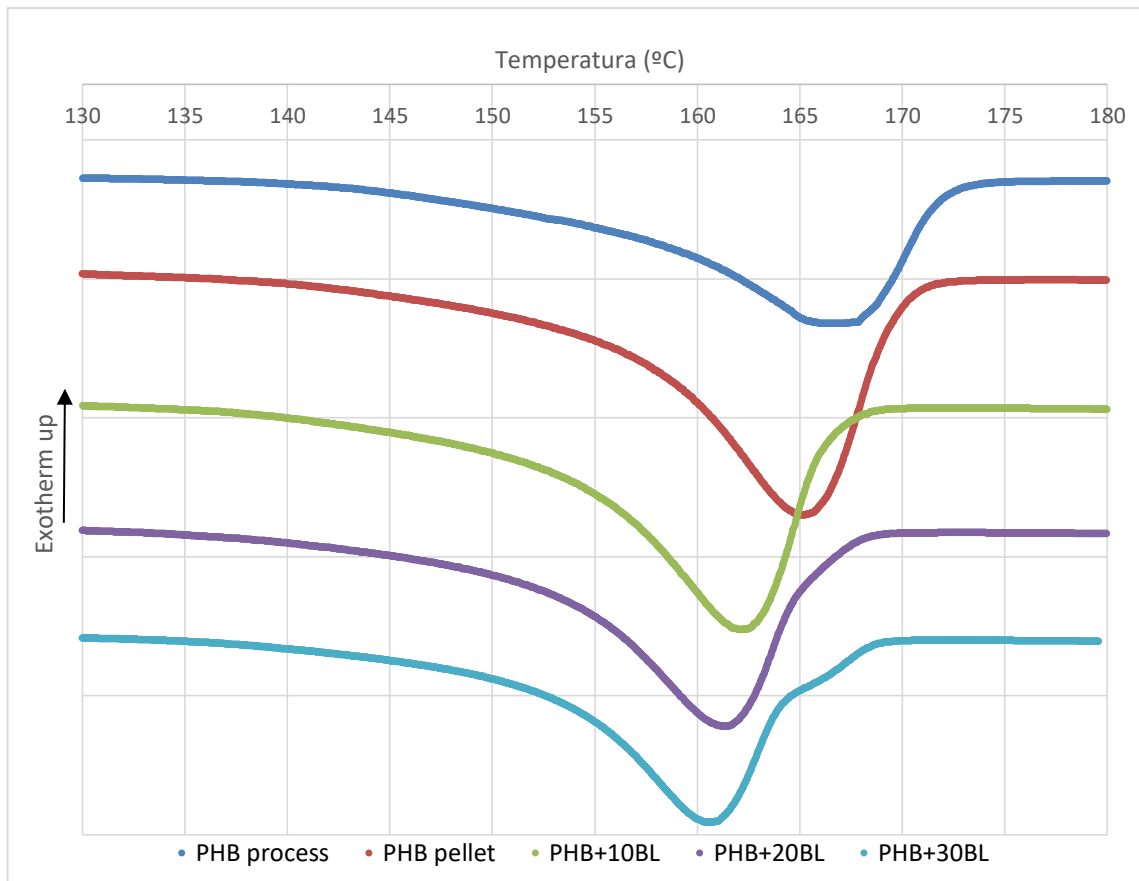


Figura 33 Termogrames de la segona fusió al DSC del PHB i els composts amb fibres d'ordi BL

Els termogrames representen només el pic de la fusió. Tot i que no s'ha inclòs, al voltant dels 47 °C es va observar un petit procés endotèrmic, que es manté igual per a tots els materials i probablement es troba relacionat amb un plastificant afegit per facilitar el processat del PHB. No obstant això, el pic no sembla tenir cap efecte considerable en la temperatura de fusió i cristal·lització del polímer, per la qual cosa no s'ha inclòs en els termogrames. El PHB processat i el PHB pel·letitzat no mostren moltes diferències en el comportament de fusió, però sí que s'observen canvis considerables quan s'analitzen els materials compostos.

En la taula 15 es presenten els valors obtinguts de pic de cristal·lització (T_c), la cristal·linitat (X_m) i el pic de fusió (T_m) obtingut durant la segona fusió.

Taula 14 Principals paràmetres per la caracterització DSC de la matriu PHB i els compostos PHB+Ordi

	T_c ($^{\circ}C$)	X_m (%)	T_m ($^{\circ}C$)	X_m (%)
PHB processat	115,97	26,67	166,69	27,83
PHB pellet	111,35	33,58	165,00	38,26
PHB+10SW	106,70	31,16	159,05/165,39	36,61
PHB+20SW	106,58	35,23	156,10/164,42	39,80
PHB+30SW	104,88	24,75	153,92/163,45	33,71
PHB+10SP	109,81	33,84	162,19	38,14
PHB+20SP	109,77	32,43	161,48	37,86
PHB+30SP	100,99	32,93	154,91/164,85	37,43
PHB+10CC	103,39	31,16	157,39/165,77	36,61
PHB+20CC	104,89	35,89	157,61/163,80	38,42
PHB+10BL	110,56	34,18	162,12	39,32
PHB+20BL	107,61	34,52	161,26	38,42
PHB+30BL	106,87	34,83	160,77	40,38

Per a la matriu sola de PHB en format pellet la T_m és 165 $^{\circ}C$, però per al PHB un cop injectat hem obtingut un valor de 166,7 $^{\circ}C$. La diferència no és molt significativa, ja que es pot deure al error de l'equip, i tot i que la diferència és més pronunciada en el cas de la T_c , el que sí és destacable és la caiguda de la cristal·linitat en el material processat, que podria estar relacionada amb una degradació del material, sent més difícil obtenir les regions amb l'estructura cristal·lina degut a l'escurçament de la cadena. Respecte als materials compostos, apreciem un comportament de fusió diferent al del PHB, amb una reducció en la temperatura del pic de fusió i l'aparició en molts casos, i sobretot en compòsits amb alt contingut de fibra, d'un doble pic. Aquest comportament s'atribueix a la distribució bimodal de la mida dels cristalls com resultat de canvis en el pes molecular degut a una secció aleatòria de les llargues cadenes de PHB, és a dir, a la disminució del pes molecular (Tănase et al. 2015). L'únic material en el que no s'observa clarament aquest doble pic és en els materials formulats amb la fibra BL, però sí que es pot apreciar un solapament, sobretot en el compòsit amb el 30% de fibra que probablement està relacionat amb les diferents mides dels cristalls. Novament, i en concordança amb el que s'observa al TGA, les fibres que tenen un menor efecte en l'estabilitat tèrmica dels materials son les de SP i BL i principalment en els compostos amb menor contingut de fibra. Aquest comportament també queda reflectit en la T_c dels materials compostos, on les temperatures més properes al PHB

s'observen per aquestes fibres i decreixen en tots els casos al incrementar el contingut de fibra.

El grau inferior de cristal·linitat (X_c) (Modi, Koelling, and Vodovotz 2011) dels compostos és similar al del PHB pel·letitzat i superior al obtingut amb el PHB processat. Això pot estar relacionat amb l'efecte nucleant de les fibres lignocel·lulòsiques, promovent la formació d'estructures transcristal·lines al llarg de la superfície de la partícula durant la cristal·lització del material fos, incrementant el resultat obtingut respecte al PHB processat. Per una altra part, la mida d'aquests cristalls té una disposició menys perfecte o una mida inferior. Quan el PHB cristal·litza en presència de les partícules, els cristalls podrien créixer a les superfícies de partícules. Es preveu que les reduccions de la cristal·linitat del polímer global es produeixi a causa de la introducció de discontinuïtats en l'estructura de la matriu del cristall provocada pel creixement desordenat dels cristalls a la interfície partícula-matriu. L'aparent doble pic de l'endoterma de fusió pura del PHB suggereix l'evidència de la formació de múltiples estructures morfològiques de cristalls i / o fenòmens de recristal·lització del material fos que ha sigut demostrat que es produeix durant el procés de fusió de la matriu polimèrica. A la vegada, l'increment de fibra en el material disminueix la cristal·lització degut a les restriccions al moviment de les cadenes polimèriques que presenten les fibres.

4.8 SEM i microscòpia òptica

La microscòpia electrònica de rastreig (SEM) proporciona informació sobre la microestructura dels compostos i permet observar la dispersió de les partícules a la matriu del polímer i obtenir informació qualitativa sobre la interacció fibra-matriu. A les figures 34, 35, 37, 39 i 41 es mostren micrografies de la superfície de fractura dels compostos al 30% de fibra.

La superfície de fractura dels exemplars nets de PHB (figura 34) és homogènia, compacta i sense buits i defectes visibles. Es podia esperar la presència d'aire en el polímer degut a la degradació a la qual es sotmet el material, però l'equipament és capaç de compactar-lo i no s'aprecia visualment en seu interior.

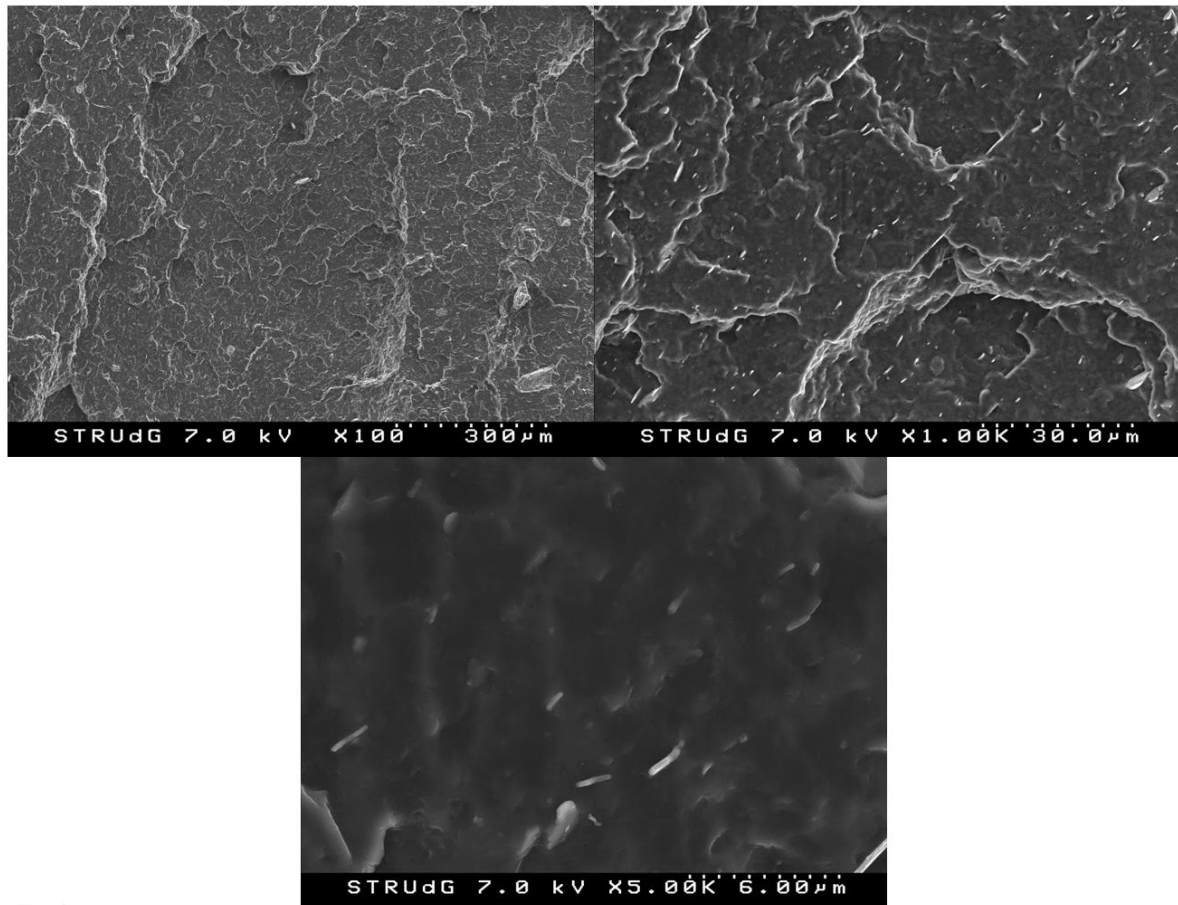


Figura 34 Imatges SEM de la superfície de les provetes assajades a tracció de la matriu PHB

La superfície de fractura del compost PHB+SW (30%) examinat mostra una superfície bastant irregular amb fibres de grans diàmetres i diferents mides i una pobre dispersió d'aquestes. En la microfotografia ampliada, es pot observar com les fibres SW no acaben d'estar impregnades per la matriu de PHB, i que existeix un espai buit entre la fibra i la matriu, i per tant, obtenim una molt feble interacció entre matriu-reforç.

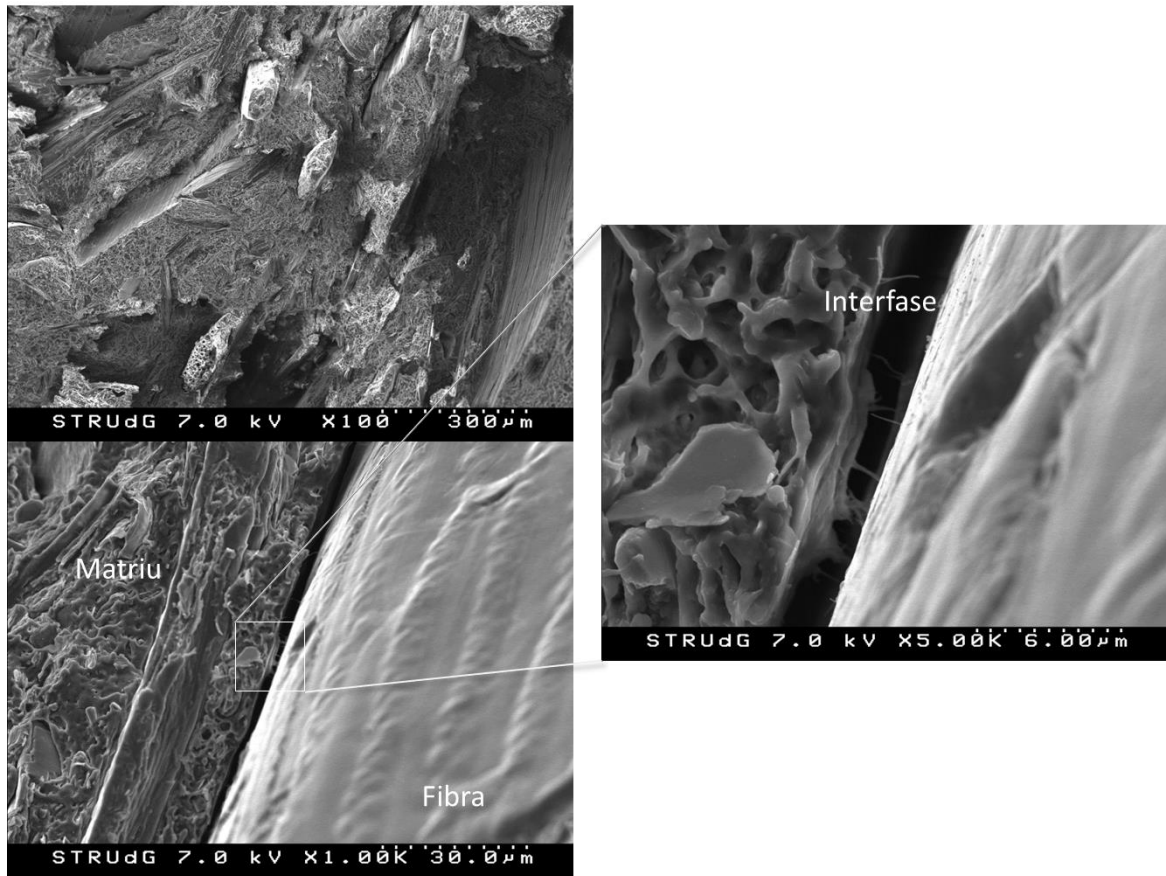


Figura 35 Imatges SEM de la superfície de les provetes assajades a tracció del compost PHB+SW al 30% de fibra

La irregularitat de els fibres que s'observen al material son principalment degudes al tractament mecànic aplicat prèviament. Les fibres de SW van ser triturades amb un molí amb un tamís de 5mm. Amb el microscopi òptic (figura 36) s'observa que són fibres grosses i irregulars, i la seva mida no es gaire adequada per als materials compostos ja que presenten una relació d'aspecte més similar a una partícula que a una fibra.

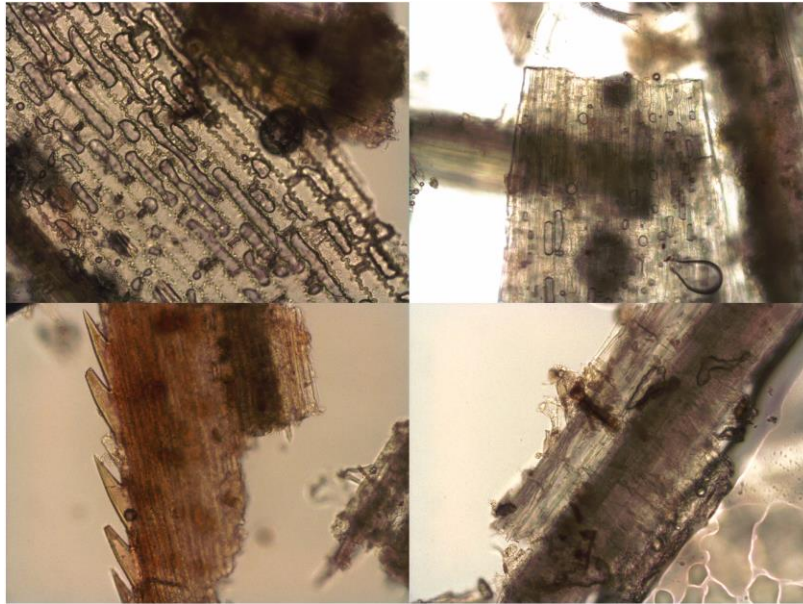


Figura 36 Fotografia amb microscopi òptic de les fibres SW

En el cas del material compost amb el reforç SP tot i continuar essent un material heterogeni bastant irregular, les fibres tenen una mida més petita i diàmetre inferior (d'uns $30\mu\text{m}$) com podem veure a la figura 37. Podem observar també, en la fotografia ampliada, que la matriu de PHB impregna més correctament la matriu. No s'observa un gran buit entre la matriu i la fibra, obtenint-se una millor interfase i un material bastant més compacte, que ja s'ha pogut comprovar anteriorment amb la densitat del material i en les propietats mecàniques dels materials PHB+SP assajats, amb els quals s'han obtingut les millors respostes als esforços aplicats.

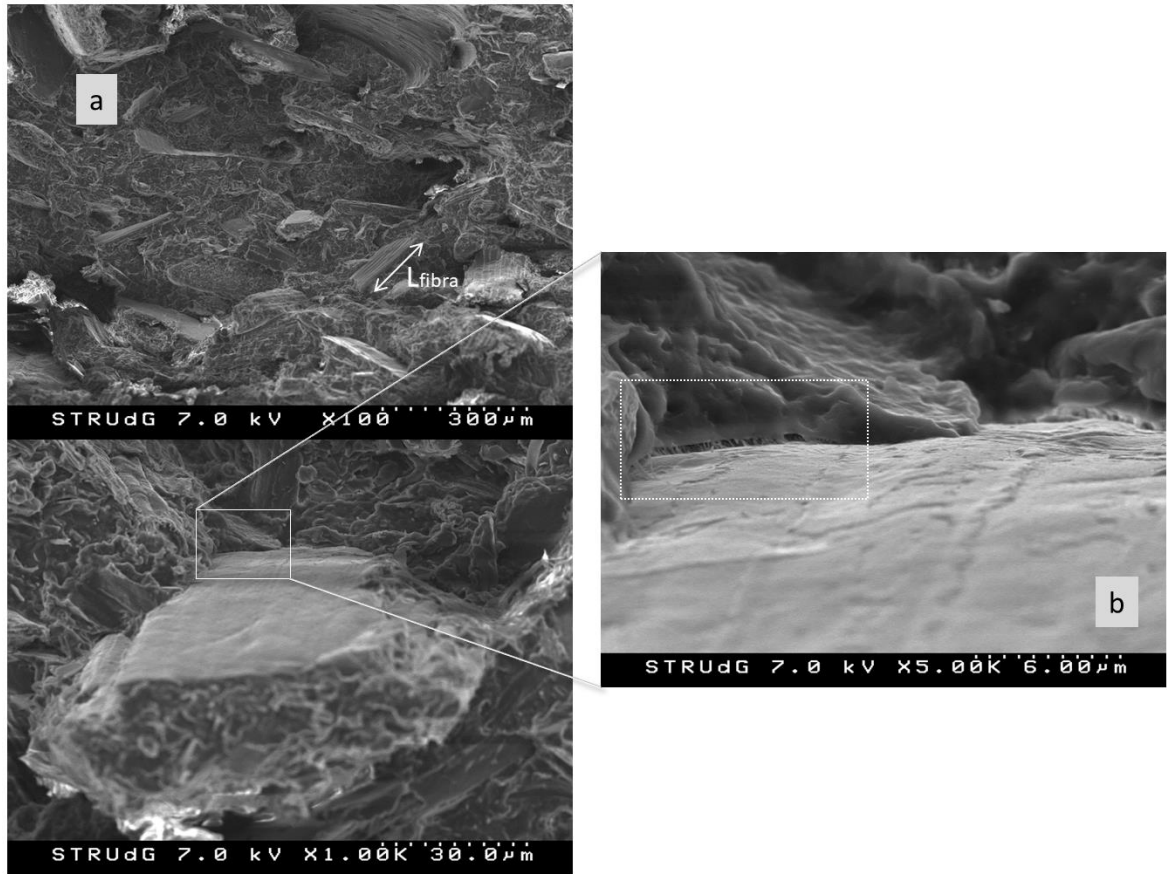


Figura 37 Imatges SEM de la superfície de les provetes assajades a tracció del compost PHB+SP al 30% de fibra

La disminució de la mida de les fibres a les mostres reforçades amb fibres de SP es degut al procés de desfibrat. L'efecte d'aquest procés és apreciable al microscopi òptic on s'observa com han disminuït en mida i tenen una superfície específica millor que afavoreix el seu acoblament amb la matriu polimèrica. Podem observar a la figura 38 que han aparegut algunes fibril·lacions superficials.

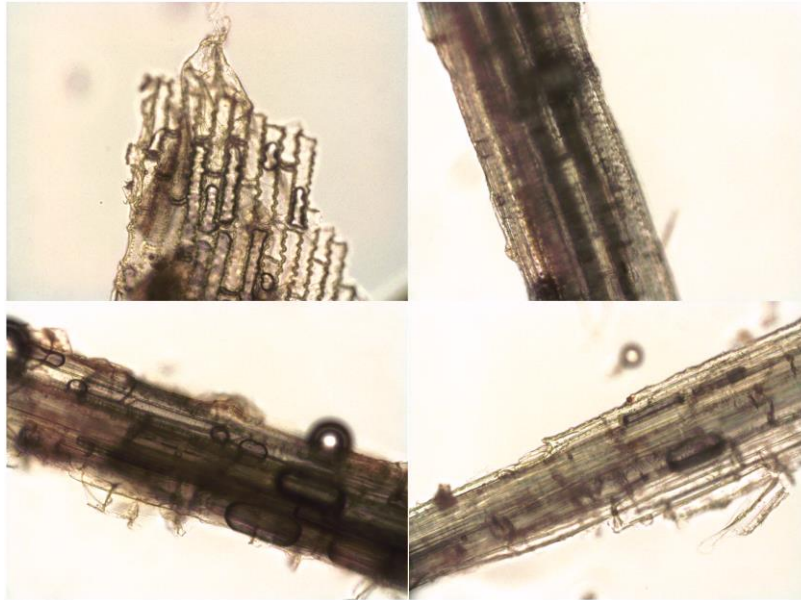


Figura 38 Fotografia amb microscopi òptic de les fibres SP

El procediment de coccio va causar que les fibres quedessin aglomerades i a la figura 39 en que es mostra la superfície de fractura del compost PHB+30CC es poden veure clarament aquest aglomerats. L'objectiu d'aquest procés era eliminar extractius i lignina de les fibres fent que el contingut de cel·lulosa, el component de les fibres que realment actua com a reforç, augmentés a la superfície incrementant la seva capacitat per interactuar amb la matriu. Tot i que produir una correcta interfase entre ambdós materials es difícil, degut a la hidrofilitat de les fibres i a la hidrofobicitat de la matriu, el material amb fibres SP demostra que es possible obtenir-ne una prou acceptable. No obstant això, l'aglomeració produïda durant l'assecatge de les fibres provoca una mala dispersió de les fibres en el material. A més a més, a la figura 39(b) es pot apreciar com el buit produït a la interfase té una mida molt més gran que en el cas de les fibres SP i per tant presentant una pobre interacció fibra-matriu. Podem comprovar aquest fet amb l'ampliació de la figura 39(c), on no es veuen pràcticament rastres de la unió entre el polímer i la fibra. La mala interfase i la pobre dispersió es veu reflectida en les propietats mecàniques tan pobres obtingudes.

Aquesta aglomeració es possible d'observar al microscopi òptic (figura 40), on tot i la disminució del contingut de lignina queda patent degut a una reducció del color, i la fibril·lació superficial que podria afavorir la interacció amb la matriu, s'observa la presència de fibres aglomerades inclús en medi aquos.

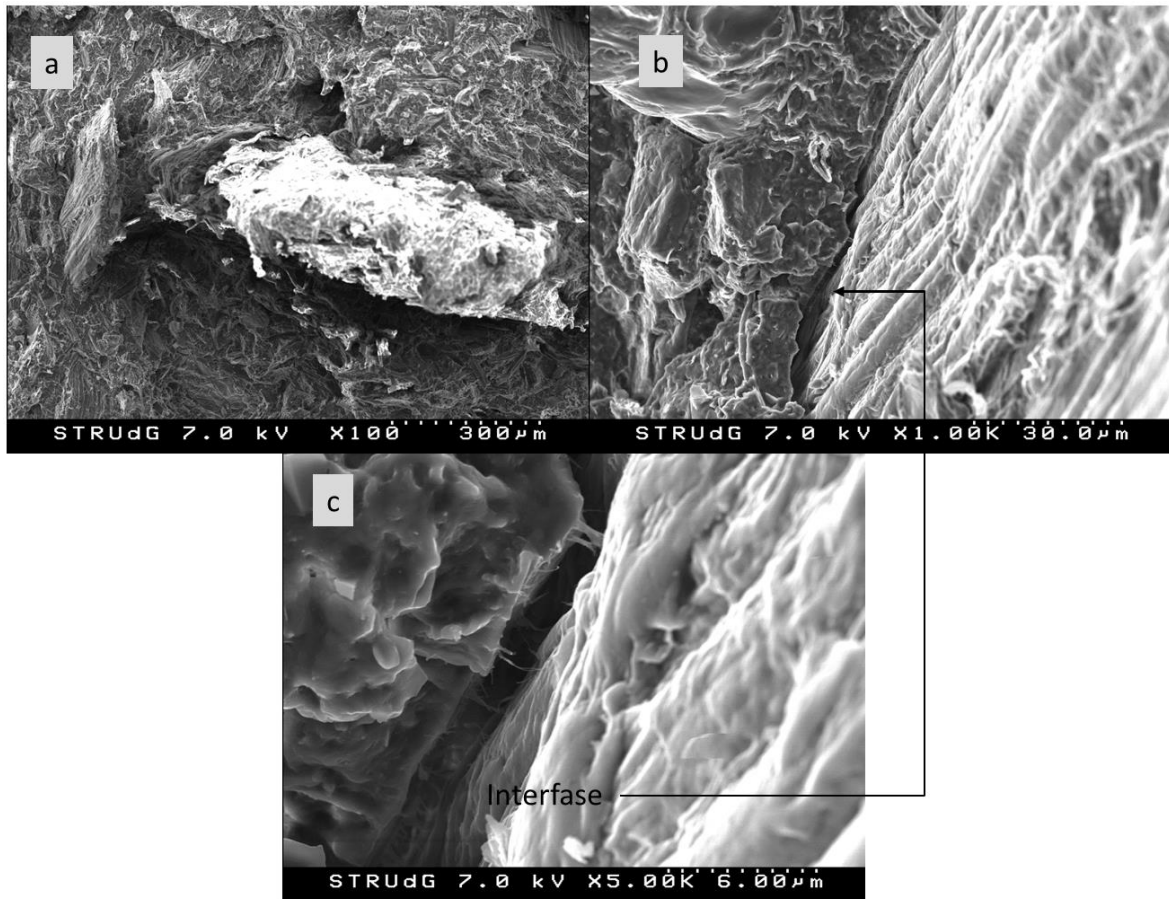


Figura 39 Imatges SEM de la superfície de les provetes assajades a tracció del compost PHB+CC al 30% de fibra

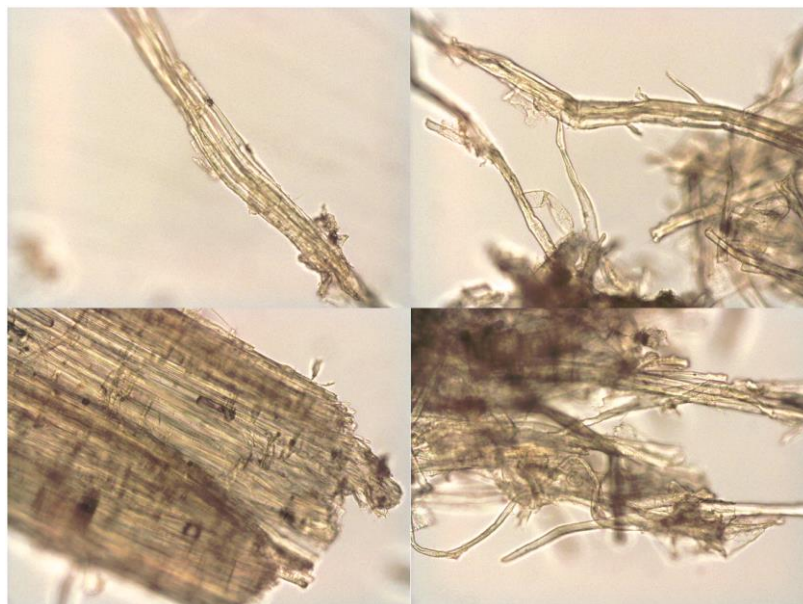


Figura 40 Fotografia amb microscopi òptic de les fibres CC

En el cas de les fibres blanquejades (figura 41) s'observa un material amb les fibres més disperses en el material. Les fibres estan més individualitzades i integrades en la matriu, encara que també s'aprecien algunes fibres grosses que podrien estar relacionades amb aglomeracions. Tot i això, també en aquest material s'observen clarament espais buits al voltant de la fibra indicant una pobre interacció amb el polímer, inferior a la obtinguda amb les fibres de SP i que probablement es degut al major caràcter hidròfil d'aquestes fibres. La millor interfase i dispersió que en els materials de CC i les propietats superiors generalment de les fibres blanquejades expliquen les propietats mecàniques obtingudes en aquests materials.

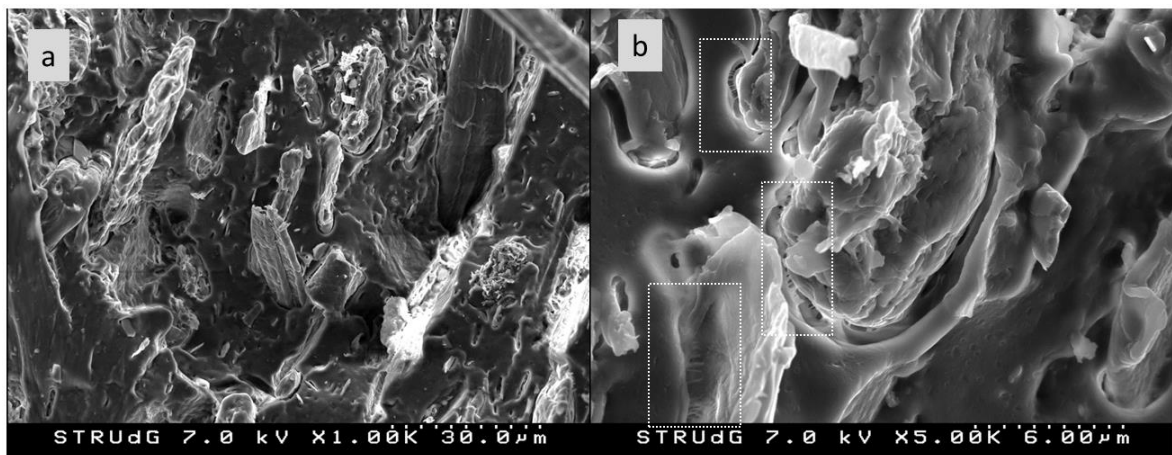


Figura 41 Imatges SEM de la superfície de les provetes assajades a tracció del compost PHB+BL al 30% de fibra

Tot i que a les imatges de SEM no s'aprecien clarament, el microscopi òptic va mostrar aglomeracions de les fibres blanquejades. Per una altra banda, la pèrdua de lignina en les fibres és considerable degut a la menor coloració que mostren les fibres i el diàmetre d'aquestes es redueix considerablement.

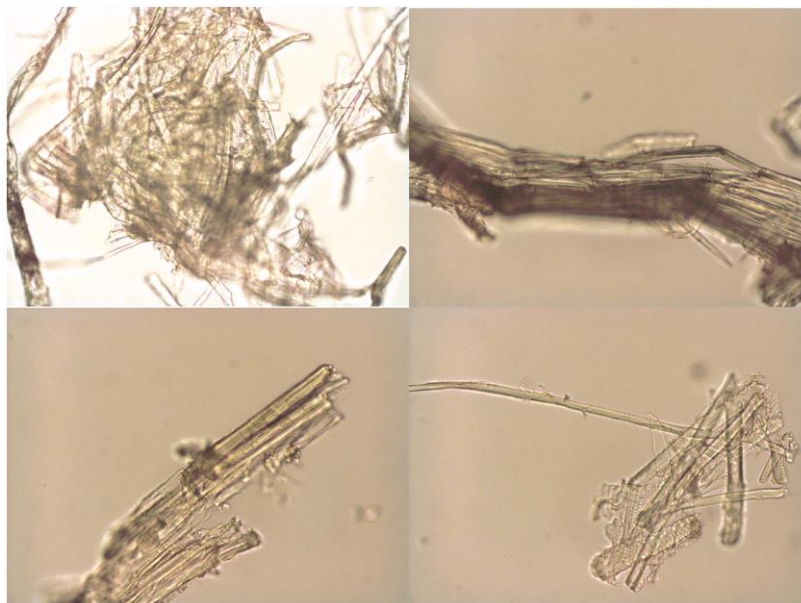


Figura 42 Fotografia amb microscopi òptic de les fibres BL

5 RESUM DEL PRESSUPOST

Taula 15 Pressupost general

CAPÍTOLS	IMPORT
MATERIALS	221,54 €
ASSAJOS SUBCONTRACTATS	4.434,00 €
CONSUM ENERGÈTIC	70,88 €
MÀ D'OBRA	6.300,00 €
PRESUPOST GENERAL TOTAL	11.026,42 €

El present pressupost general ascendeix a la quantitat de onze mil vint-i-sis euros amb quaranta-dos cèntims (11.026,42 €).

La figura 43 mostra la repercussió de cada capítol en el total del cost del projecte, observant que en el que s'ha invertit més diners és en la mà d'obra.

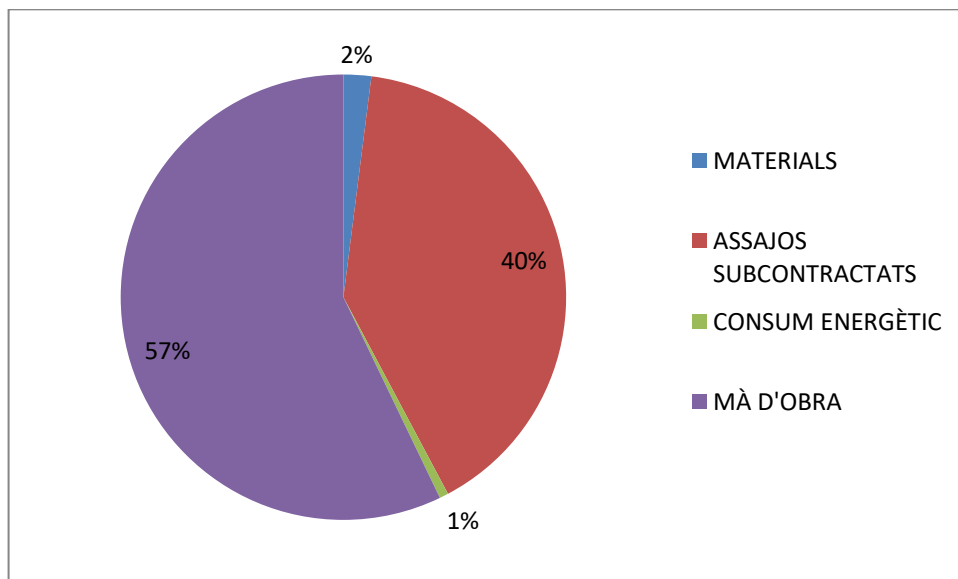


Figura 43 Representació gràfica del total de costos.

6 CONCLUSIONS

L'objectiu principal del present projecte era obtenir la formulació amb millors característiques en els materials compòsits de PHB amb fibres d'ordi per a la seva aplicació a productes d'ús agrícola. Aquest devien tenir la característica fonamental de ser materials plàstics biodegradables, degut a la situació actual de constant proliferació de polímers al nostre entorn. En aquesta línia, el PHB i les fibres d'ordi eren uns materials prometedors per reemplaçar els plàstics habituals.

En aquest treball s'han analitzat 12 formulacions de compòsits amb diferents quantitats de reforç en un rang del 0 al 30% i amb tractaments aplicats a les fibres per tal de millorar les seves propietats. Després del procés de conformació dels materials es va procedir a la seva caracterització.

La incorporació de percentatges creixents de fibra cel·lulòsica en la matriu de PHB va mostrar per norma general una disminució de la resistència a tracció, i només en alguns casos, un lleuger increment de la resistència a flexió dels materials compostos, degut a una inadequada interfase a causa de la incompatibilitat de les dues fases que perjudiquen la transferència d'esforços. Tot i això, les fibres SP i BL han donat resultats acceptables en la formulació del 30%, ja que les pèrdues són tan sols d'un 13% a tracció i a flexió s'observa un efecte positiu del reforç que arriba a millorar el valor de la matriu en un 21% en les formulacions del 10 i 20% d'aquestes fibres. En quant a la deformació, s'ha observat una tendència descendent a mesura que s'augmenta la quantitat de reforç i una davallada significativa respecte de la matriu PHB, deguda a la major rigidesa aportada per les fibres. El mòdul de Young i el mòdul elàstic a flexió s'incrementa significativament quan s'introdueix el reforç a la matriu degut a la major rigidesa de les fibres.

L'assaig d'impacte mostra un major consum en la producció de la fractura del material que la seva propagació. La introducció de fibres al compost afavoreix la creació de la fractura ja que augmenten els punts dèbils del material, fent que sigui molt més fàcil a mesura que s'incrementa el contingut de reforç. En canvi, aquest augment de fibra al material no té gaire efecte en la propagació de la fractura. El material que presenta millor resposta a impacte és el PHB+10BL, essent en general les fibres BL les que han obtingut millors resultats.

El comportament d'adsorció d'aigua dels materials amb l'adsorció va confirmar que l'addició de fibres cel·lulòsiques hidrofíliques a matrius termoplàstiques hidrofòbiques va provocar un increment de la susceptibilitat hidrofílica del material compost. El M_{∞} es va incrementar fins

a un màxim de 14,2% amb un 30% de fibra i els menors resultats es van observar per les fibres de SP i BL. L'estudi cinètic del comportament d'absorció va senyalar que els materials mostren un comportament Pseudo-Fickià, que tendeix a Fickià en augmentar el contingut de fibra. Els coeficients de difusió disminueixen amb el contingut de fibra, tot i que la menor difusió s'obtenia amb les fibres BL degut al seu elevat contingut en cel·lulosa.

L'estabilitat i degradació tèrmica dels compòsits és important per el procés de producció del material i la seva futura utilització. Els termogrames mostren clarament com la presència de les fibres té un efecte sobre la degradació dels materials compostos, desplaçant el procés de degradació principal cap a temperatures inferiors a causa de certs compostos de la fibra que acceleren la degradació de la matriu. Els compostos més estables tèrmicament són els de fibres SP, en els quals hem vist que la introducció de fibra al material té un major efecte que el contingut de fibra en aquest; i les fibres BL, en les quals la reducció de lignina i en conseqüència l'augment de cel·lulosa a la capa superficial de la fibra han proporcionat una millor estabilitat.

Les temperatures de cristallització i fusió dels compostos es van analitzar mitjançant DSC. La presència de les fibres en el material presenta en molts casos l'aparició de dos fases cristal·lines, una d'elles amb una inferior T_m , degut a la presència de cadenes amb inferior pes molecular. Aquesta degradació es produeix durant el processament i la presència de les fibres accelera el procés, amb menor efecte als compostos de fibra BL i SP. La degradació produïda durant el processat és clarament observable en la matriu de PHB amb la caiguda de la cristallinitat del polímer. No obstant, la introducció de fibra al sí de la matriu polimèrica actua com a agent nucleant fent que la cristallinitat del compòsit sigui similar, encara que amb dos mides de cristalls.

El fet d'introduir a la matriu polimèrica fibres cel·lulòsiques causa l'augment de la densitat del material degut a que la densitat de la cel·lulosa és major a la del PHB. Tot i això, en alguns dels compostos s'observa que la densitat baixa degut a espais d'aire en el sí del compòsit degut a les degradacions patides durant la conformació del material. Els materials que han obtingut una major densitat són els de les fibres CC.

Per poder avaluar l'aspecte dels materials s'han realitzat micrografies mitjançant SEM i en el cas de les fibres soles, microscòpia òptica. Hem comprovat com els bons resultats obtinguts per a les fibres SP són deguts a un material amb mides de fibra adequats i una bona compactació matriu-reforç. En els altres casos hi ha la presència d'interfícies entre

polímer i fibra i no s'ha obtingut una bona dispersió. Tot i això, les fibres BL amb el seu alt contingut en cel·lulosa han demostrat bons resultats també.

Es pot concloure que tot i no complir l'objectiu principal dels materials compostos, és a dir, la millora de la matriu mitjançant reforços, els resultats obtinguts són satisfactoris per a les aplicacions plantejades. Amb les fibres SP s'ha obtingut un material que no perd propietats mecàniques, i en alguns casos les augmenta, i tot i que tèrmicament és lleugerament més inestable. No obstant això, per a la seva aplicació en productes d'ús agrícola té un comportament acceptable. Així doncs, es pot reduir molt el preu dels materials mitjançant la introducció de fibres SP, fet important donat que un dels principals inconvenients del PHB és el seu alt cost de producció. Cal remarcar que les fibres SP són molt econòmiques i proporcionen bons resultats amb un tractament previ al compostatge molt senzill.

7 DOCUMENTS DEL PROJECTE

DOCUMENT Nº 1: MEMÒRIA I ANNEXOS

Memòria

Annexos

Annex A: Pressupost

8 REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

©2019 - Braskem. 2019. "I'm Green™ Polyethylene - Braskem." 2019.
<http://plasticoverde.braskem.com.br/site.aspx/Im-greenTM-Polyethylene>.

©PlasticsEurope. 2019. "Plásticos – Situación En 2018."

Akampunguza, Obed, Paul M. Wambua, Azzam Ahmed, Wei Li, and Xiao Hong Qin. 2017.
"Review of the Applications of Biocomposites in the Automotive Industry." *Polymer Composites*. John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/pc.23847>.

Alejandra, Rodríguez Contreras, Calafell Monfort Margarita, and Marqués Calvo María Soledad. 2012. "Enzymatic Degradation of Poly(3-Hydroxybutyrate) by a Commercial Lipase." *Polymer Degradation and Stability* 97 (11): 2473–76.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.042>.

Ayorinde, F. O., K. A. Saeed, E. Price, A. Morrow, W. E. Collins, F. McInnis, S. K. Pollack, and B. E. Eribo. 1998. "Production of Poly-(β-Hydroxybutyrate) from Saponified Vernonia Galamensis Oil by *Alcaligenes Eutrophus*." *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 21 (1–2): 46–50. <https://doi.org/10.1038/sj.jim.2900555>.

Barham, P. J., A. Keller, E. L. Otun, and P. A. Holmes. 1984. "Crystallization and Morphology of a Bacterial Thermoplastic: Poly-3-Hydroxybutyrate." *Journal of Materials Science* 19 (9): 2781–94. <https://doi.org/10.1007/BF01026954>.

Casarin, Suzan A., José A.M. Agnelli, Sônia M. Malmonge, and Francisco Rosário. 2013. "Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis - Biodegradação Em Solo." *Polimeros* 23 (1): 115–22. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282013005000003>.

Chatzidoukas, Christos, Giannis Penloglou, and Costas Kiparissides. 2013. "Development of a Structured Dynamic Model for the Production of Polyhydroxybutyrate (PHB) in *Azohydromonas Lata* Cultures." *Biochemical Engineering Journal* 71 (February): 72–80.
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2012.11.015>.

European Commission. 2018. "A European Strategy for Plastics." *European Commission*, 24.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02368>.

- Franco-Marquès, E., J. A. Méndez, M. A. Pèlach, F. Vilaseca, J. Bayer, and P. Mutjé. 2011. "Influence of Coupling Agents in the Preparation of Polypropylene Composites Reinforced with Recycled Fibers." *Chemical Engineering Journal* 166 (3): 1170–78. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.031>.
- González-Sánchez, Carlos, Alvar Martínez-Aguirre, Beatriz Pérez-García, Joaquín Martínez-Urreaga, María U. De La Orden, and Carmen Fonseca-Valero. 2014. "Use of Residual Agricultural Plastics and Cellulose Fibers for Obtaining Sustainable Eco-Composites Prevents Waste Generation." *Journal of Cleaner Production* 83 (November): 228–37. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.07.061>.
- Halley, P. J., and John R. Dorgan. 2011. "Next-Generation Biopolymers: Advanced Functionality and Improved Sustainability." *MRS Bulletin* 36 (9): 687–91. <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.180>.
- Ho, Mao Hsun, Si Yu Li, Chun Yu Ciou, and Tzong Ming Wu. 2014. "The Morphology and Degradation Behavior of Electrospun Poly(3-Hydroxybutyrate)/Magnetite and Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/ Magnetite Composites." *Journal of Applied Polymer Science* 131 (22). <https://doi.org/10.1002/app.41070>.
- HUDA, S. M. Shamsul, Hiroyasu SATOH, and Takashi MINO. 2013. "Anaerobic Digestion of Polyhydroxybutyrate Accumulated in Excess Activated Sludge." *Journal of Water and Environment Technology* 11 (5): 429–38. <https://doi.org/10.2965/jwet.2013.429>.
- Jendrossek, D, and R Handrick. 2002. "Microbial Degradation of Polyhydroxyalkanoates." *Annu Rev Microbiol* 56: 403–32. <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.56.012302.160838> [pii].
- Karmaker, A. C., and J. A. Youngquist. 1996. "Injection Molding of Polypropylene Reinforced with Short Jute Fibers." *Journal of Applied Polymer Science* 62 (8): 1147–51. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961121\)62:8<1147::AID-APP2>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961121)62:8<1147::AID-APP2>3.0.CO;2-I).
- Lenz, Robert W., and Robert H. Marchessault. 2005. "Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology." *Biomacromolecules*. <https://doi.org/10.1021/bm049700c>.

- López, J. P., J. Gironès, J. A. Mendez, M. A. Pèlach, F. Vilaseca, and P. Mutjé. 2013. "Impact and Flexural Properties of Stone-Ground Wood Pulp-Reinforced Polypropylene Composites." *Polymer Composites* 34 (6): 842–48. <https://doi.org/10.1002/pc.22486>.
- López, Joan Pere, José Alberto Méndez, Nour Eddine El Mansouri, Pere Mutjé, and Fabiola Vilaseca. 2011. "Mean Intrinsic Tensile Properties of Stone Groundwood Fibers from Softwood." *BioResources* 6 (4): 5037–49.
- Machado, Miriam L.C., Nilson C. Pereira, Leila F. De Miranda, Mauro C. Terence, and José G.C. Pradella. 2010. "Estudo Das Propriedades Mecânicas e Térmicas Do Polímero Poli-3-Hidroxibutirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira." *Polimeros* 20 (1): 65–71. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000011>.
- Modi, Sunny, Kurt Koelling, and Yael Vodovotz. 2011. "Assessment of PHB with Varying Hydroxyvalerate Content for Potential Packaging Applications." *European Polymer Journal* 47 (2): 179–86. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.11.010>.
- Montero, Laura, García Tutor, : Xavier, Soldani Leganés, and Julio De. 2010. "Estudio Del Mecanizado de Materiales Compuestos," 120.
- Mousavioun, Payam, Graeme A. George, and William O.S. Doherty. 2012. "Environmental Degradation of Lignin/Poly(Hydroxybutyrate) Blends." *Polymer Degradation and Stability* 97 (7): 1114–22. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.004>.
- Mousavioun, Payam, Peter J. Halley, and William O.S. Doherty. 2013. "Thermophysical Properties and Rheology of PHB/Lignin Blends." *Industrial Crops and Products* 50 (October): 270–75. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.026>.
- Oliver-Ortega, Helena, Fernando Julian, Francesc X. Espinach, Quim Tarrés, Mònica Ardanuy, and Pere Mutjé. 2019. "Research on the Use of Lignocellulosic Fibers Reinforced Bio-Polyamide 11 with Composites for Automotive Parts: Car Door Handle Case Study." *Journal of Cleaner Production* 226 (July): 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.047>.
- Oliver-Ortega, Helena, José Alberto Méndez, Francesc Xavier Espinach, Quim Tarrés,

- Mònica Ardanuy, and Pere Mutjé. 2018. "Impact Strength and Water Uptake Behaviors of Fully Bio-Based PA11-SGW Composites." *Polymers* 10 (7): 1–12. <https://doi.org/10.3390/polym10070717>.
- Olsson, R.T., L. Fogelström, M. Martínez-Sanz, and M. Henriksson. 2011. "Cellulose Nanofillers for Food Packaging." In *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging*, 86–107. Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857092786.1.86>.
- Puglia, D., E. Fortunati, D. A. D'Amico, L. B. Manfredi, V. P. Cyras, and J. M. Kenny. 2014. "Influence of Organically Modified Clays on the Properties and Disintegrability in Compost of Solution Cast Poly(3-Hydroxybutyrate) Films." *Polymer Degradation and Stability* 99 (1): 127–35. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.11.013>.
- Rodrigues, Juliana A.F.R., D. F. Parra, and A. B. Lugão. 2005. "Crystallization on Films of PHB/PEG Blends Evaluation by DSC." In *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79:379–81. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0069-z>.
- Sadi, Roberta K., Guilhermino J.M. Fachine, and Nicole R. Demarquette. 2013. "Effect of Prior Photodegradation on the Biodegradation of Polypropylene/Poly(3-Hydroxybutyrate) Blends." *Polymer Engineering and Science* 53 (10): 2109–22. <https://doi.org/10.1002/pen.23471>.
- Santos, Antonio José dos, Luiz Veriano Oliveira Dalla Valentina, Andrey Alayo Hidalgo Schulz, and Márcia Adriana Tomaz Duarte. 2017. "From Obtaining to Degradation of PHB:Material Properties. Part I." *Ingeniería y Ciencia* 13 (26): 269–98. <https://doi.org/10.17230/ingciencia.13.26.10>.
- Serra, A., Q. Tarrés, J. Claramunt, P. Mutjé, M. Ardanuy, and F. X. Espinach. 2017. "Behavior of the Interphase of Dyed Cotton Residue Flocks Reinforced Polypropylene Composites." *Composites Part B: Engineering* 128 (November): 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.07.015>.
- Sharma, Ranjana, and Alok R. Ray. 1995. "Polyhydroxybutyrate, Its Copolymers and Blends." *Journal of Macromolecular Science, Part C* 35 (2): 327–59. <https://doi.org/10.1080/15321799508009640>.

- Sindhu, Raveendran, Nagapooam Silviya, Parameswaran Binod, and Ashok Pandey. 2013. "Pentose-Rich Hydrolysate from Acid Pretreated Rice Straw as a Carbon Source for the Production of Poly-3-Hydroxybutyrate." *Biochemical Engineering Journal* 78 (September): 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2012.12.015>.
- Srubar, W. V., Z. C. Wright, A. Tsui, A. T. Michel, S. L. Billington, and C. W. Frank. 2012. "Characterizing the Effects of Ambient Aging on the Mechanical and Physical Properties of Two Commercially Available Bacterial Thermoplastics." In *Polymer Degradation and Stability*, 97:1922–29. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.011>.
- Sudesh, K., H. Abe, and Y. Doi. 2000. "Synthesis, Structure and Properties of Polyhydroxyalkanoates: Biological Polyesters." *Progress in Polymer Science (Oxford)*. Elsevier Science Ltd. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00035-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00035-6).
- Tănase, Elisabeta Elena, Mona Elena Popa, Maria Râpă, and Ovidiu Popa. 2015. "PHB/Cellulose Fibers Based Materials: Physical, Mechanical and Barrier Properties." *Agriculture and Agricultural Science Procedia* 6: 608–15. <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2015.08.099>.
- Vroman, Isabelle, and Lan Tighzert. 2009. "Biodegradable Polymers." *Materials*. <https://doi.org/10.3390/ma2020307>.
- Wellen, Renate M.R., Marcelo S. Rabello, Guilhermino J.M. Fachine, and Eduardo L. Canedo. 2013. "The Melting Behaviour of Poly(3-Hydroxybutyrate) by DSC. Reproducibility Study." *Polymer Testing* 32 (2): 215–20. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.11.001>.
- Yokouchi, M., Y. Chatani, H. Tadokoro, K. Teranishi, and H. Tani. 1973. "Structural Studies of Polyesters: 5. Molecular and Crystal Structures of Optically Active and Racemic Poly (β -Hydroxybutyrate)." *Polymer* 14 (6): 267–72. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90087-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90087-6).
- Zinn, Manfred, Bernard Witholt, and Thomas Egli. 2001. "Occurrence, Synthesis and Medical Application of Bacterial Polyhydroxyalkanoate." *Advanced Drug Delivery Reviews*. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00218-6](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00218-6).

9 GLOSSARI

ε_t	Deformació màxima del material en el punt de tensió màxima (%)
ε_f	Deflexió màxima del material en el punt de resistència màxima (mm)
ρ	Densitat
σ_t	Resistència a tracció (MPa)
σ_f	Resistència a flexió (MPa)
τ	Tensió interfacial de cisalla (MPa)
<i>BL</i>	Fibres blanqueig
<i>C</i>	Carboni
<i>CC</i>	Fibres cocció
<i>CO₂</i>	Diòxid de Carboni
<i>CMC</i>	Compostos matriu cermanica
<i>D</i>	Coefficient de difusió de Fick ($m^2 \cdot s^{-1}$)
<i>DSC</i>	Calorimetria diferencial de rastreig
E_t	Mòdul de Young (GPa)
E_t	Mòdul de flexió (GPa)
<i>GF</i>	Fibres de vidre
$\Delta\hat{H}_{fusió}$	Entalpia de la matriu a la temperatura de fusió ($J \cdot g^{-1}$)
$\%H$	Humitat absorbida
<i>HDPE</i>	Polietilè alta densitat
<i>HIPS</i>	Poliestirè d'alt impacte
<i>K</i>	Constant cinètica de Fick relacionada amb el sistema
<i>L</i>	Espessor de les mostres assajades (mm)
<i>LDPE</i>	Polietilè baixa densitat
M_t	Adsorció d'aigua
M_∞	Adsorció d'aigua en el punt de saturació (%)
<i>MMC</i>	Compostos matriu ceràmica
m_0	Massa de la proveta seca
m_t	Massa de la proveta
<i>n</i>	Constant cinètica de Fick relacionada amb el temps de saturació

<i>PA</i>	Poliamida
<i>PE</i>	Polietilè
<i>PP</i>	Polipropilè
<i>PS</i>	Poliestirè
<i>PHB</i>	Poli(3-hidroxi-butirat)
<i>PHA</i>	Poli(hidroxi)alcanoats
<i>PLA</i>	Poliàcid làctic
<i>PMC</i>	Compostos matriu polimèrica
<i>SEM</i>	Microscopi electrònic d'escombrat
<i>SP</i>	Fibres sprout
<i>SW</i>	Fibres sawdust
<i>T</i>	Temperatura (°C)
<i>T_c</i>	Temperatura de cristal·lització (°C)
<i>T_g</i>	Temperatura de transició vítria (°C)
<i>T_m</i>	Temperatura de fusió (°C)
<i>T_{max}</i>	Temperatura on la cinètica de degradació és màxima (°C)
<i>T_{90%}</i>	Temperatura a la qual el material ha perdut el 10% del seu pes inicial (°C)
<i>T_{95%}</i>	Temperatura a la qual el material ha perdut el 5% del seu pes inicial (°C)
<i>TGA</i>	Anàlisi termogravimètric
<i>UE</i>	Unió Europea
<i>UV</i>	Radiació ultraviolada
<i>w</i>	Energia total absorbida en un treball d'impacte (KJ·m ⁻²)
<i>w_i</i>	Energia absorbida al inici de la fractura (KJ·m ⁻²)
<i>w_f</i>	Energia absorbida per la propagació de la fractura a través del reforç (KJ·m ⁻²)
<i>w_m</i>	Energia absorbida per la propagació de la fractura a través de la matriu (KJ·m ⁻²)
<i>w_{fm}</i>	Energia absorbida per les interaccions fibra-matriu (KJ·m ⁻²)

ANNEX A

ÍNDIX

1. Annex A: pressupost	1
------------------------------	---

1. ANNEX A: PRESSUPOST

CAPÍTOL

Material

NUM	UM	DESCRIPCIÓ	PREU	MESURA	IMPORT
1	Kg	Matriu polimèrica PHB format pellet	15,00	13,00	195,00
2	Kg	Fibra d'ordi verge	0,56	0,60	0,34
3	Kg	Fibra d'ordi tractada amb Sprout	5,90	0,60	3,54
4	Kg	Fibra d'ordi cuita	6,20	0,90	5,58
5	Kg	Fibra d'ordi cuita i blanquejada	6,80	0,60	4,08
6	Kg	PP utilitzat per la neteja dels equips	1,30	10,00	13,00
TOTAL				25,70 Kg	221,54 €

CAPÍTOL

Assajos subcontractats

NUM	UM	DESCRIPCIÓ	PREU	MESURA	IMPORT
1	U	Calorimetria diferencial de rastreig	21,50	12	258,00
2	U	Anàlisi termogravimètric	25,00	13	325,00
3	U	Microscòpia electrònica d'escombrat	116,00	1	116,00
4	U	Tracció mòdul i resistència màxima	100,00	14	1400,00
5	U	injecció	60,00	14	840,00
6	U	Flexió	50,00	13	650,00
7	U	Impacte	65,00	13	845,00
TOTAL				80 U	4.434,00 €

CAPÍTOL

Consum energètic

NUM	UM	DESCRIPCIÓ	PREU	MESURA	IMPORT
1	KWh	Consum Gelimat	0,15	460	70,88
TOTAL				460 KWh	70,88 €

CAPÍTOL

Mà d'obra

NUM	UM	DESCRIPCIÓ	PREU	MESURA	IMPORT
1	h	Recerca	15,00	70	1050,00
2	h	Redacció	25,00	120	3000,00
3	h	Tractament de dades	25	50	1250,00
4	h	Estudi bibliogràfic	25	40	1000,00
TOTAL				280 h	6.300,00 €

CAPÍTOLS	IMPORT
MATERIALS	221,54 €
ASSAJOS SUBCONTRACTATS	4.434,00 €
CONSUM ENERGÈTIC	70,88 €
MÀ D'OBRA	6.300,00 €
PRESSUPOST GENERAL TOTAL	11.026,42 €

El present pressupost general ascendeix a la quantitat de onze mil vint-i-sis euros amb quaranta-dos cèntims d'euro (11.026,42 €).