

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria en Tecnologies Industrials

Títol: Fabricació de materials compostos biodegradables per aplicacions barrera en embalatges d'un sol ús.

Document: 1. Memòria i Annexos

Alumne: Marc Martínez i Vecino

Tutor: Dra. Helena Oliver-Ortega

Departament: EQATA

Àrea: Enginyeria química - EPS

Convocatòria (mes/any): Setembre 2020

AGRAIMENTS

M'agradaria començar agraint a totes les persones que han contribuït a la realització d'aquest treball final de grau.

Primerament, m'agradaria agrair el Dr. José Alberto Méndez per l'oportunitat de poder formar part de l'equip i poder realitzar el treball final de grau amb el seu departament. Seguidament donar les gràcies a la Dra. Helena Oliver, tutora del treball final de grau, pels ensenyaments continus, consells i la seva disposició. Als companys Lluís i Albert per la seva ajuda en la fase experimental del projecte. Finalment, donar gràcies a totes aquestes persones que m'han donat suport emocional família, parella i amics.

INDEX

INDEX	I
ÍNDIX DE FIGURES	III
ÍNDIX DE TAULES.....	V
1. INTRODUCCIÓ	1
1.1 SITUACIÓ ACTUAL DELS PLÀSTICS	1
1.2 PLÀSTIC EN <i>PACKAGING</i>	2
1.2.1 PE- Polietilè.....	3
1.2.2 PP- Polipropilè.....	4
1.2.3 PET- Polietilè tereftalat.....	5
1.3 BIOPOLÍMERS.....	7
1.3.1 PLA- Àcid polilàctic.....	9
1.4 MATERIALS COMPOSTOS	12
1.4.1 Compostos de matriu ceràmica (CMC)	14
1.4.2 Compostos de matriu metàl·lica (MMC).....	14
1.4.3 Compostos de matriu polimèrica (PMC).....	15
1.5 ARGILES I NANOARGILES.....	16
1.5.1 Montmoril·lonita.....	17
2. ANTECEDENTS, OBJECTIUS I ABAST	21
2.1 ANTECEDENTS.....	21
2.1.1 Tecnologia Masterbatch.....	22
2.2 OBJECTIU	24
2.3 ABAST	24
3. MATERIALS I MÈTODES	27
3.1 MATERIALS.....	27
3.2 METODOLOGIA DE PREPARACIÓ	28
3.2.1 Formulació del material.....	28
3.2.2 Transformació dels materials mitjançant Injecció.....	32
3.3 CARACTERITZACIÓ DELS MATERIALS COMPOSTOS.....	33
3.3.1 Densitat dels materials	33
3.3.2 Assaig a tracció.....	34
3.3.3 Assaig a flexió	35
3.3.4 Assaig d'impacte.....	37
3.3.5 Anàlisi termogravimètrica (TGA).....	37

3.3.6	<i>Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)</i>	38
3.3.7	<i>Absorció d'aigua accelerada o per immersió</i>	39
3.4	SIMULACIÓ AMB SOLIDWORKS.....	40
4.	RESULTATS I DISCUSSIONS	43
4.1	COMPARATIVA DE LA METODOLOGIA CONVENCIONAL I LA METODOLOGIA <i>MASTERBATCH</i>	43
4.2	ESTUDI DE LA CARACTERITZACIÓ DELS MATERIALS COMPOSTOS.....	47
4.2.1	<i>Densitats</i>	47
4.2.2	<i>Assaig a tracció</i>	48
4.2.3	<i>Assaig a flexió</i>	52
4.2.4	<i>Anàlisis termogravimètrica (TGA)</i>	55
4.2.5	<i>Assaig Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)</i>	56
4.2.6	<i>Assaig d'absorció d'aigua accelerada o per immersió (Water uptake)</i>	60
4.3	MODELITZACIÓ I SIMULACIÓ DE LA SAFATA.....	65
4.3.1	<i>Assaig estàtic</i>	65
4.3.2	<i>Anàlisis de cicle de vida</i>	69
5.	RESUM DEL PRESSUPOST	75
6.	CONCLUSIÓ	77
7.	RELACIÓ DE DOCUMENTS	81
8.	REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES	83
9.	GLOSARI	87
ANNEX A:	PRESSUPOST	89

ÍNDIX DE FIGURES

FIGURA. 1 CONTRIBUTIÓ DEL PLÀSTIC.....	1
FIGURA. 2 DISTRIBUCIÓ GLOBAL DE LA PRODUCCIÓ DE PLÀSTIC.....	2
FIGURA. 3 ESTRUCTURA QUÍMICA DEL POLIPROPILÈ.....	3
FIGURA. 4 ESTRUCTURA QUÍMICA DEL POLIPROPILÈ.....	5
FIGURA. 5 ESTRUCTURA QUÍMICA DEL POLIETILÈ TEREFTALAT.....	6
FIGURA. 6 DIFERENTS RUTES EN LA MANUFACTURA DE BASES POLIMÈRIQUES.....	10
FIGURA. 7 SÍNTESIS DE L'ÀCID POLILÀCTIC.....	10
FIGURA. 8 FÓRMULA TEÒRICA A MÀ DE LA MONTMORIL·LONITA.....	18
FIGURA. 9 PENETRACIÓ DELS GASOS.....	21
FIGURA. 10 BENEFICIS DE L'ÚS DE LA MATRIU PLA.....	27
FIGURA. 11 ESTUFA MODEL AFA 288.....	28
FIGURA. 12 BRABENDER MODEL 30/50 EHT.....	29
FIGURA. 13 GELIMAT (DRAISWERKE, MAHWAH, USA).....	30
FIGURA. 14 MÀQUINA UNIVERSAL D'ASSAJOS (DTC-10, IDM TEST (SANT SEBASTIÀ, ESPANYA)).....	34
FIGURA. 15 ASSAIG A FLEXIÓ.....	36
FIGURA. 16 MARTELL MODEL RESIL 5,5 CEAST (PIANEZZA, ITÀLIA).....	37
FIGURA. 17 DSC.....	38
FIGURA. 18 SAFATA REAL.....	40
FIGURA. 19 MODELITZACIÓ DE LA SAFATA REAL.....	41
FIGURA. 20 MALLAT DE LA SAFATA.....	42
FIGURA. 21 ETAPES DEL CICLE DE VIDA (LLOP, 2020).....	42
FIGURA. 22 RESISTÈNCIA A LA TRACCIÓ σ_T SEGONS EL CONTINGUT DE NANOARGILES.....	50
FIGURA. 23 MÒDUL DE YOUNG SEGONS EL CONTINGUT DE NANOARGILES.....	51
FIGURA. 24 DEFORMACIÓ MÀXIMA EN % SEGONS EL CONTINGUT DE NANOARGILES.....	52
FIGURA. 25 RESISTÈNCIA A LA FLEXIÓ (σ_F) SEGONS EL CONTINGUT DE NANOARGILES.....	53
FIGURA. 26 MÒDUL DE YOUNG SEGONS EL CONTINGUT DE NANOARGILES PER ASSAJOS A FLEXIÓ.....	54
FIGURA. 27 DEFORMACIÓ MÀXIMA EN % SEGONS EL CONTINGUT DE NANOARGILES PER ASSAJOS A FLEXIÓ.....	55
FIGURA. 28 TERMOGRAMES DE LA SEGONA FUSIÓ AL DSC DEL PLA I ELS COMPÒSITS.....	57
FIGURA. 29 TERMOGRAMES DE LA SEGONA FUSIÓ AL DSC DEL PLA AMB UN 2% DE NANOARGILES.....	58
FIGURA. 30 TERMOGRAMES DE LA SEGONA FUSIÓ AL DSC DEL PLA AMB UN 4% DE NANOARGILES.....	58
FIGURA. 31 TERMOGRAMES DE LA SEGONA FUSIÓ AL DSC DEL PLA AMB UN 8% DE NANOARGILES.....	59
FIGURA. 32 PERCENTATGE D'ABSORCIÓ D'AIGUA DELS MATERIALS COMPOSTOS REFORÇATS AMB ARGILES POLARS.....	61
FIGURA. 33 PERCENTATGE D'ABSORCIÓ D'AIGUA DELS MATERIALS COMPOSTOS REFORÇATS AMB ARGILES NO POLARS.....	61
FIGURA. 34 PÈRDUA DE PES (%) DELS MATERIALS COMPOSTOS REFORÇATS AMB NANOARGILES.....	63
FIGURA. 35 TENSIONS DE VONMISES DE LA SAFATA AMB SUBJECCIÓ FRONTAL.....	66
FIGURA. 36 TENSIONS DE VONMISES DE LA SAFATA.....	67
FIGURA. 37 DEFORMACIÓ DE LA SAFATA.....	68

FIGURA. 38 FACTOR DE SEURETAT	69
FIGURA. 39 ACV (G CO ₂ /PEÇA) DELS POLÍMERS	70
FIGURA. 40 ACV (G CO ₂ /PEÇA) DELS MATERIALS COMPOSTOS	70
FIGURA. 41 ACV (MJ/PEÇA) DELS POLÍMERS	71
FIGURA. 42 ACV (MJ/PEÇA) DELS POLÍMERS	71
FIGURA. 43 RESUM DE PRESSUPOST.....	75

ÍNDIX DE TAULES

TAULA 1 .PROPIETATS DE POLÍMERS UTILITZATS COM A MATERIALS D'EMPAQUETAR	11
TAULA 2 FORMULACIÓ DELS MATERIALS COMPOSTOS	29
TAULA 3 PROPIETATS MECÀNIQUES DELS MATERIALS COMPOSTOS	44
TAULA 4 ANÀLISIS TERMOGRAVIMÈTRICA PER METODOLOGIA MASTERBATCH I BRABENDER	45
TAULA 5 ASSAIG DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL D'ESCOMBRAT PER METODOLOGIA MASTERBATCH I BRABENDER.....	46
TAULA 6 DENSITATS	47
TAULA 7 RESULTATS DE L'ASSAIG A TRACCIÓ	49
TAULA 8 RESULTATS DE L'ASSAIG A FLEXIÓ.....	52
TAULA 9 ANÀLISIS TERMOGRAVIMÈTRICA DELS MATERIALS COMPOSTOS.....	55
TAULA 10 ASSAIG DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL D'ESCOMBRAT (DSC) DELS MATERIALS COMPOSTOS	57
TAULA 11 PARÀMETRES DE FICK I COEFICIENTS DE DIFUSIÓ DELS MATERIALS COMPOSTOS.....	63
TAULA 12 RESULTATS DE LA SIMULACIÓ DE DIVERSOS POLÍMERS	65
TAULA 13 RESULTATS DE LA SIMULACIÓ DELS MATERIALS COMPOSTOS.....	65
TAULA 14 RESUM DEL PRESSUPOST.....	75

1. INTRODUCCIÓ

1.1 Situació actual dels plàstics

Inicialment els materials plàstic neixen com a solució a la substitució de l'escassetat de recursos com per exemple la closca de les tortugues, ivori o dels ossos dels animals. Aquests materials polimèrics van aportar al món, no només una alternativa molt més abundant que els materials emprats fins aquell moment, sinó que també seguretat, higiene, confort i benestar a la nostra societat.



Figura. 1 Contribució del plàstic

Actualment, els plàstics estan presents en infinitats de rangs de productes i aplicacions ajudant-nos emmagatzemar i transportar energia, aigua i fins i tot aliments.

En el context de l'anunci d'estratègia dels plàstics per part de la Comissió Europea (European Commission, 2018), Plàstics Europe (L'associació de productors de plàstics a nivell europeu) ha llençat el seu "Compromís Voluntari-Plastic 2030" que està portant la indústria a un següent nivell de compromís amb un establiment d'objectius ambiciosos i iniciatives per prevenir les negligències que pot produir el mal ús del plàstic en el medi ambient i que anteriorment s'han produït en abundància. Aquest projecte promou el reaprofitament i reciclatge de l'empaquetament de plàstic utilitzat i d'aquesta manera contribuir en els beneficis d'eficiència d'aquests recursos generalment provinents de fonts no renovables. Tot i que la societat ha evolucionat cap a una societat més sostenible, el reciclatge de materials plàstics encara representa un "milestone" per a una indústria d'aquesta magnitud. La indústria del plàstic proporciona actualment 1,6 milions de llocs de treball de forma directa a tot Europa. Globalment, a l'any 2018 es van facturar més de 360 bilions d'euros, suposant un guany comercial de més de 15 bilions d'euros en el mateix any, i la producció global de plàstic gairebé va arribar als 359 milions de tones, 11 milions de tones més que l'any anterior. Malauradament, de les 61,8 milions de tones que es van produir a Europa en el 2018, tant sols un 15% es van reciclar després del seu consum com a conseqüència de les problemàtiques que pot produir el mal ús del plàstic en el medi ambient i que anteriorment s'han produït en abundància. Aquest projecte promou el reaprofitament i reciclatge de l'empaquetament de plàstic utilitzat i

d'aquesta manera contribuir en els beneficis d'eficiència d'aquests recursos generalment provinents de fonts no renovables (PlasticsEurope, 2019). Cal destacar a més a més que la majoria dels plàstics produïts tenen una vida d'un sol ús i acaben acumulats en els millors casos en abocadors controlats. Aquest fet contradiu totalment amb el punt de vista actual de la Unió Europea que aposta per una economia circular. Un sistema industrial que és reparador i regeneratiu, des de la seva concepció i disseny; i que pretén aconseguir que els productes, els components i els recursos en general, mantinguin la seva utilitat i valor la major quantitat de temps possible, al llarg de tot el seu cicle de vida.(European Commission, 2018).

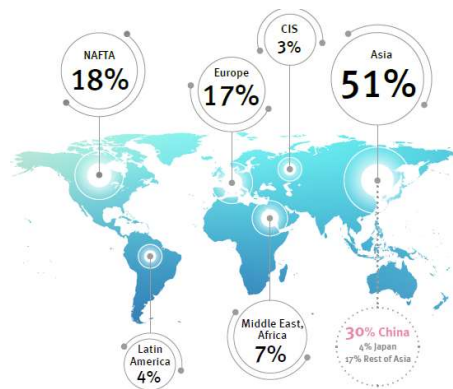


Figura. 2 Distribució global de la producció de plàstic

1.2 Plàstic en *Packaging*

En els últims anys la major demanda de plàstics està principalment destinada a l'embalatge, amb aproximadament el 40% de la demanda total. El segon lloc i el tercer l'ocupen l'àmbit de la construcció amb un 20% i el sector de l'automoció amb una quota del 10%. Tot i que aquest embalatge està referit a qualsevol envàs o material de protecció, un grup important és l'envasament d'aliments (PlasticsEurope, 2019). A més a més, cal remarcar que aquests embalatges en general són materials d'un sol ús però en els que s'utilitzen polímers provinents del petroli, una font escassa i no renovables.

L'objectiu dels envasos d'aliments és contenir els aliments d'una manera efectiva i que compleixi els requisits de la indústria i els desitjos dels consumidors, mantenint la seguretat dels aliments i minimitzant l'impacte ambiental, i tot i que aquest últim requisit es bastant recent, s'està implementant en molts casos. Aquests materials emprats per l'envasament d'aliments poden retardar la deterioració del producte, conservar l'efecte de l'elaboració, prolongar la vida útil i mantenir o augmentar la qualitat i la seguretat dels aliments. En fer-ho,

l'envasament proporciona protecció de tres classes principals d'influències externes: químiques, biològiques i físiques.

El disseny i la fabricació dels sistemes d'envasaments juguen un paper important en la determinació de la vida útil d'un producte alimentari. La correcta selecció dels materials i tecnologies manté la qualitat i la temperatura del producte durant la distribució i l'emmagatzematge. Els paquets d'aliments d'avui dia sovint combinen diversos materials o materials compostos, per a explotar les propietats funcionals o estètiques de cada material com per exemple és el del cartó de llet. La recerca per a millorar l'envasament dels aliments és continua, tot i que els avanços en aquest camp poden afectar a l'impacte ambiental dels envasos. A tot el món, diversos organismes regulen el material d'envasament per al contacte amb aliments.

Dels materials acceptats per a l'envasament, a l'actualitat s'utilitzen múltiples tipus de plàstics incloent: poliolefines, polièsters, diferents processats de poliestirè, poliamides i alcohol vinílic d'etilè. Tot i la gran varietat de plàstics acceptats, més de trenta tipus plàstics s'han utilitzat com a materials d'embalatge, el polietilè (PE), el polipropilè (PP) i polièsters com el PET (poli etilen tereftalat) són els més comuns tot i que darrerament, hi ha hagut un important augment de l'interès per l'ús de materials d'origen renovable i biodegradables en l'àmbit dels envasos degut a l'avantatge a nivell ambiental que representen respecte el mencionats anteriorment (Silvestre et al., 2013).

1.2.1 PE- Polietilè

El Polietilè (PE) és un polímer termoplàstic sintètic que s'obté a partir de la polimerització de l'etilè, un gas extret directament del petroli. És un polímer semicristal·lí, de color blanquinós i traslluït. El PE és un dels termoplàstics més utilitzats i alhora més sol·licitat del mercat amb una quota del 17,5% respecte el total de materials termoplàstics. L'èxit d'aquest polímer és conseqüència de la relació de les seves propietats i el seu relatiu baix cost de producció.

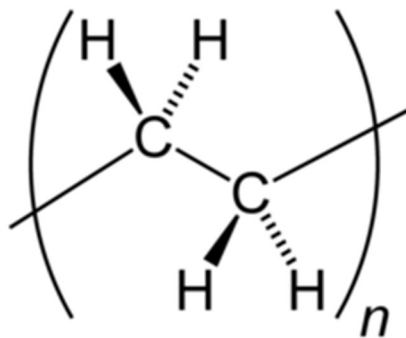


Figura. 3 Estructura química del Polipropilè

Els diversos tipus de PE que es troben en el mercat són el resultat de les diferents condicions d'operació, dutes a terme en la reacció de polimerització:

- LDPE (Polietilè de baixa densitat): El LDPE és la versió amb menor densitat de PE (compresa entre 0.910-0.925 g/cm³) degut a que té un alt grau de ramificacions en la cadena polimèrica, el que significa que les cadenes no s'empaqueten gairebé en l'estructura cristal·lina. Per tant, les forces d'atracció intermoleculars són menys fortes. Aparentment és un material incolor, inodor i no tòxic. Només les fines làmines de LDPE poden ser transparents. Té menys duresa, rigidesa i resistència a comparació amb el d'alta densitat (HDPE), no obstant presenta millor ductilitat. El LDPE és utilitzat en una gran varietat d'indústries, i específicament per fins alimentaris en l'empaquetament, safates i bosses de plàstic. Per altre banda també el podem observar en altres aplicacions com per fer per recobriments protector, tèxtils i en ocasions per brics de llet.
- HDPE (Polietilè d'alta densitat): L'HDPE es la versió amb major percentatge de PE (on la seva densitat esta compresa en un rang entre 0.941-0.954 g/cm³). Com a causa de ser un polímer amb una estructura lineal i molt poques ramificacions disposa de fortes forces intermoleculars i resistència a la tracció. Aparentment és incolor, inodor, no és tòxic i és resistent tant a esforços com a agents químics. S'obté per polimerització de l'etilè a pressions relativament baixes utilitzant catalitzadors Ziegler-Natta o el procés Phillips. La rigidesa, duresa i resistència a la tensió del HDPE s'incrementa amb la densitat, ja que si augmenta és un indicador que el material és més cristal·lí, i per tant serà més resistent davant la mateixa magnitud de força aplicada a comparació amb el de menor densitat (LDPE). Alhora si augmenta el pes molecular milloren les propietats mecàniques. Usualment s'utilitza en una gran varietat d'aplicacions com per exemple: recobriments de sobres per a correu, sacs per a comestibles, safates, pots d'escombraries, cubetes, plats, xarxes per a pesca, regadores per a oli mineral i aigua, teixits tècnics, cables, tines de bany per a bebè i tota classe de joguines (Af, 2011; Girón, 2005).

1.2.2 PP- Polipropilè

El polipropilè és un polímer termoplàstic, semicristal·lí, que s'obté de la polimerització del propilè (o propè), subproducte dels gasos de la refinació del petroli. En els seus inicis no es va expandir molt a causa de disputes per la patent del catalitzador entre els diferents científics que estaven treballant en la seva creació. Cal tenir en compte que el seu creixement ha anat de la mà d'una sèrie de fusions entre els principals productors que anteriorment lluitaven per

la patent dels catalitzadors. Actualment, el PP és un material econòmic i és el polímer més sol·licitat amb una quota del 19,3%.

Físicament, és de color blanc tot i que pot ser tenyit en molt colors, pel que fa la superfície del material és suau com la cera i es ratlla fàcilment.

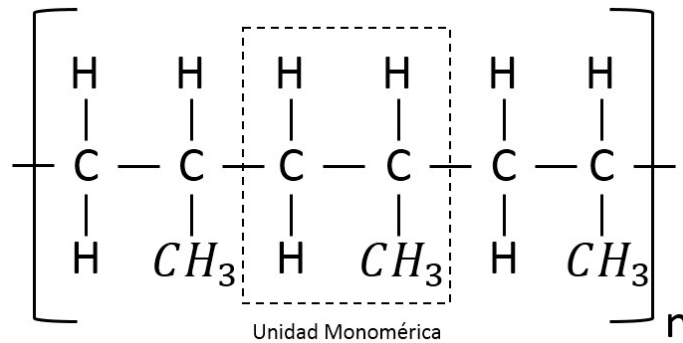


Figura. 4 Estructura química del polipropilè

Respecte a les seves propietats, el PP és dúctil i de baixa resistència amb un rendiment raonable en l'exterior degut a la seva resistència química i hidrolítica. Té una gran rigidesa, resistent a l'abració, bones propietats elàstiques i una superfície dura i brillant. La rigidesa i la força es milloren sovint utilitzant un reforç de vidre, guix o talc quan es necessari per l'aplicació. Es caracteritza per tenir una bona resistència a temperatures elevades, però en canvi, a temperatures baixes (<0°C) es torna trencadís. En molts aspectes, el PP és similar al HDPE, però més rígid i amb millor estabilitat tèrmica (la seva fusió es troba entre 165-170°C respecte als 135°C de l'HDPE). El PP pot ser transformat mitjançant totes les metodologies utilitzades en materials termoplàstics, té una alta cristallinitat (70-80%), i és un dels termoplàstics més lleugers del mercat. El PP és resistent als productes químics inorgànics, és resistent a la majoria dels àcids minerals forts i a les bases, i a l'aigua. Només presenta poca resistència als gasos nitrosos, halògens i àcids oxidants forts (Af, 2011).

Pertany al grup de les poliolefines, que són utilitzats en una gran varietat d'aplicacions com ara: ampolles, embalatges per aliments i/o medicaments, joguines, peces d'automòbils, roba interior tèrmica, bosses, entre d'altres. El material s'utilitza sovint per a les frontisses, ja que pot ser doblegat milions de vegades abans de trencar-se.

1.2.3 PET- Polietilè tereftalat

El polietilè tereftalat va ser produït per primera vegada el 1941 pels britànics Whinfield i Dickson, que el van patentar com a polímer per a la fabricació de fibres tèxtils. En aquells moments, el seu país estava immers en plena segona guerra mundial i hi havia una urgent

necessitat de buscar substituïts per al cotó provinent d'Egipte. Actualment és el tercer plàstic més demanat pels clients amb una quota del 7,7%.

El PET és un polímer termoplàstic semicristal·lí i aparentment és de color blanc, i que com a conseqüència de certs processos el polímer es torna amorf i aparentment transparent.

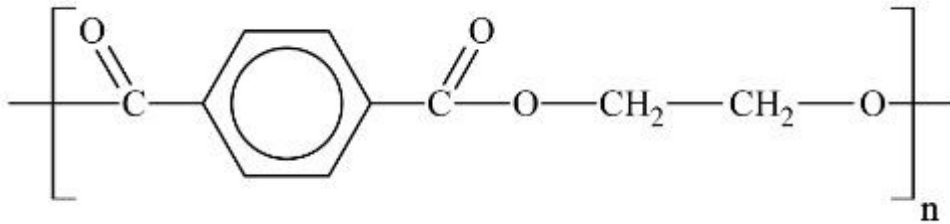


Figura. 5 Estructura química del polietilè tereftalat

En general té una alta resistència al desgast i corrosió, molt bon coeficient de lliscament, bona resistència química i tèrmica, excel·lent barrera al diòxid de carboni i acceptable barrera a l'oxigen i a la humitat. Presenta l'avantatge de no dependre molècules tòxiques quan es degrada, qualitat necessària per aprovar al seu ús en productes que hagin d'estar en contacte amb productes alimentaris. Degut a aquestes propietats és generalment el material que s'utilitza en ampolles d'aigua mineral, de llet i altres líquids d'ús alimentari. Altres aplicacions inclouen safates de menjar per a ús pel forn, bosses per rostir, etc.

Amb referència a les plantes de reciclatge es renten els envasos i se'ls extreuen les etiquetes de paper i altres materials. El PET net que queda es tritura i s'escalfa fins que es fon, per a obtenir a un líquid viscos amb el qual es fa fil de polièster. El fil es pot teixir de qualsevol color i es pot teixir de diferents maneres per a obtenir teixits sobretot per a roba i material esportius i de muntanya. És més, a partir del reciclatge de ampolles de PET es tornen a fer noves ampolles. A part del reciclatge mecànic, el PET té la virtut de poder ser reciclat químicament, és a dir, mitjançant un procés en el qual es produeix la descomposició del polímer per obtenir els components de partida (monòmers). Aquest monòmers se'ls aplicarà un nou procés de polimerització per obtenir nous materials polimèrics. Mitjançant aquest reciclatge s'evita la pèrdua de propietats mecàniques associades a la trituració, neteja i processament dels materials reciclats mecànicament. Tot i això, cal destacar que és un procés més car.

1.3 Biopolímers

Els biopolímers són una alternativa als polímers basats en el petroli (plàstics tradicionals) i tot i que és un camp que està encara en la seva etapa inicial, està creixent en popularitat a diari. El terme biopolímers s'utilitza sovint per a tots els polímers que estan fets a partir de recursos naturals renovables i que poden o no ser completament biodegradables. Els biopolímers poden ser produïts per sistemes biològics com els microorganismes, plantes i animals, o sintetitzats únicament a partir de materials biològics de partida (per exemple: sucres, midó, greixos o olis naturals). Tenint en compte que els principals problemes dels plàstics convencionals són les emissions d'efecte d'hivernacle que es produeixen en la seva fabricació i no tenir la capacitat de biodegradar-se, cal remarcar l'avantatge dels biopolímers respecte a aquests: els bioplàstics emeten entre 0,8 i 3,2 tones menys de diòxid de carboni per tona que els plàstics derivats del petroli, sent això molt important en els temps actuals que corren cap a un desenvolupament més sostenible, i en molts casos són biodegradables, a diferència de la majoria dels derivats del petroli, que són difícils de degradar sense un cost elevat de reactius o energia perquè les cadenes de polímers es desintegren.

A més a més, el fet que puguin ser biodegradables presenten la característica que no s'acumulen residus a llarg termini. Fa anys l'estratègia de les tres R: Reduir, Reutilitzar i Reciclar, intenta incorporar en la població un comportament a favor del medi ambient i contra l'ús de recursos no renovables i contaminants, com el petroli. Amb aquesta idea de protecció ambiental, i tenint en compte la utilitat i la importància econòmica dels plàstics, la biotecnologia ha desenvolupat plàstics biodegradables o bioplàstics.

A l'àmbit de la indústria alimentària, l'objectiu principal és produir embalatges i envasos per a aliments que a més de ser biodegradables tinguin la mateixa vida útil que els productes que contenen. D'aquesta forma s'evita l'acumulació de residus, una de les principals problemàtiques actuals. Això és particularment important si es considera que hi ha una sèrie de factors relacionats amb la conservació dels aliments que poden afectar els envasos i embolcalls, com la temperatura, humitat, presència de bacteris i fongs, exposició a radiacions ultraviolades (UV), etc. Aquests factors poden deteriorar els aliments, i al mateix temps degradar als materials que els emboliquen, un fet a tenir en compte al moment de produir biopolímers amb aquestes finalitats. Les propietats dels biopolímers depenen de la matèria primera en la qual es basen, dels additius utilitzats i de les modificacions químiques durant la producció.

Tipologia dels biopolímers

El midó, les proteïnes i els pèptids, i l'àcid desoxiribonucleic (ADN) i l'àcid ribonucleic (ARN) són tots exemples de biopolímers, en els quals les unitats monomèriques, respectivament, són els sucres, els aminoàcids i els àcids nucleics.

La forma més comuna de dividir els biopolímers es basa en la matèria primera utilitzada per a la producció, que pot ser produïda a l'organisme viu com a materials estructural o d'emmagatzemament, és el cas de la cel·lulosa, el midó, i tots aquells polímers que es troben en estat natural a la naturalesa o poden ser sintetitzats per un organisme sota certes condicions, els polihidroxialcanoats (PHA) per exemple son produïts per bacteries sota certs estímuls, o de molècules produïdes per aquests organismes o a partir de les quals es pot obtenir mitjançant certs processos els monòmers. Alguns exemples de diferents tipus dels biopolímers són:

- Els polímers amb base de midó (SBP): El midó és un carbohidrat polimèric (un polisacàrid), en el qual els monòmers són de glucosa unides entre si i es troba de forma abundant en molts cultius, com ara la patata, on s'emmagatzema en grànuls dins de la planta i facilita l'aïllament de la planta. El midó pot ser modificat per a convertir-se en un termoplàstic, facilitant el seu processat mitjançant processos habituals de la indústria del plàstic com: emmotllament per injecció i extrusió. Per contra, té una afinitat amb la humitat fet que produeix que el material que dificulta el seu ús per a aplicacions d'envasament d'aliments en entorns amb elevada d'humitat. Sovint s'utilitza una mescla de midó i altres plàstics (per exemple, PE), per tal de millorar la seva estabilitat. És comú trobar-lo com a alternativa a les bosses de PE de la fruita en molts supermercats ja que és biodegradable i disminueix l'acumulació d'aquestes bosses d'un sol ús.
- El bioPE: Tradicionalment, com s'ha esmentat anteriorment, el PE utilitza matèries primeres d'origen fòssil com el petroli o el gas natural. Tot i això, existeix la possibilitat de produir PE d'origen renovable, que és produït a partir d'un procés de 2 etapes, on els carbohidrats obtinguts generalment de residus derivats de l'activitat agrícola són fermentats mitjançant l'acció de llevats o enzims fins l'obtenció d'etanol. Seguidament, l'etanol és deshidratat obtenint el monòmer del etilè. La sostenibilitat del PE d'origen renovable és superior ja que captura i fixa el CO₂ de l'atmosfera durant la seva producció, ajudant a reduir l'emissió de gasos d'efecte d'hivernacle. Cal insistir que

aquest PE conserva les mateixes propietats, acompliment i versatilitat d'aplicació del PE d'origen fòssil, la qual cosa facilita el seu ús immediat en la cadena de producció de plàstics. Per la mateixa raó, també pot ser reciclat dins de la mateixa cadena de reciclatge del polietilè tradicional. Respecte a la producció de polietilè *l'm green™* a escala comercial és líder mundial en l'àmbit dels bioplàstics. Com a conseqüència, la planta ha rebut una inversió de 290 milions de dòlars i té una capacitat de producció anual de 200.000 tones de polietilè.

Actualment, el biopolímer a destacar amb un gran creixement en el mercat, i del qual es van produir 6 milions de tones, que espera que segueixi creixent de forma exponencial en els següents anys, és l'Àcid Polilàctic (PLA).

1.3.1 PLA- Àcid polilàctic

L'àcid polilàctic (PLA) és un polièster alifàtic termoplàstic derivat de la fermentació de recursos renovables com ara midó de blat de moro (als Estats Units), tapioca (arrels, o midó principalment a Àsia) o canya de sucre (en la resta de món). És biodegradable sota certes condicions, com ara la presència d'oxigen, temperatura i humitat, i es considera difícil de reciclar, tot i ser reciclable, ja que els canals de residus de plàstic actuals dificulten la distinció del PLA d'altres polièsters com el PET (ampolles d'aigua), i la contaminació d'aquests materials amb el PLA perjudica el seu reciclatge.

Un impediment important en el desenvolupament del polímer ha estat l'elevat cost de producció en anys anteriors. No obstant, gràcies als avanços en la fermentació de la glucosa per a obtenir àcid làctic, i en la polimerització del PLA mitjançant la seva lactida i no l'àcid làctic, ha experimentat una baixada important del cost de producció i per consegüent, un interès creixent en el polímer. Actualment és el biopolímer amb més perspectiva de creixement, ja que té moltes característiques equivalents i fins i tot millors que molts plàstics derivats del petroli, la qual cosa fa que tingui una utilitat superior per a una gran varietat d'usos. Aquest ampli rang d'usos son conseqüència de les seves propietats mecàniques, la seva biodegradabilitat, propietats barrera i biocompatibilitat. El PLA ha trobat nombroses aplicacions ja que presenta un ampli rang inusual de propietats, des de l'estat amorf fins a l'estat cristal·lí; propietats que poden aconseguir-se manipulant les mescles entre els isòmers D(-) i L(+), els pesos moleculars, i la copolimerització.

L'àcid làctic utilitzat en la polimerització per a la producció de PLA ha de ser d'alta puresa. Els polímers basats en àcid làctic, poden manufacturar-se en diferents rutes de polimerització, les quals s'esquematitzen en la Figura. 6 (Cuichán Guanoluisa, 2015).

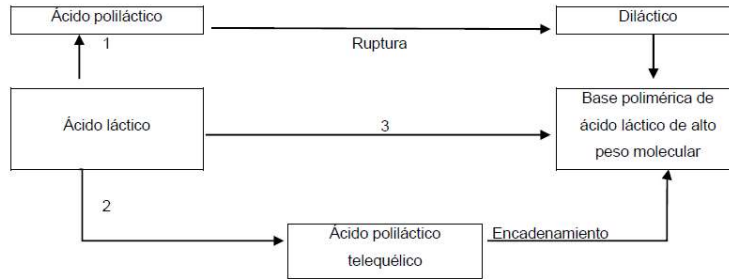


Figura. 6 Diferents rutes en la manufactura de bases polimèriques.

La primera ruta indicada en la Figura. 6, inclou una policondensació de l'àcid làctic, seguit per una despolimerització cap al dímer dilàctic o lactida, el qual pot polimeritzar-se obrint l'anell, en cadenes polimèriques d'elevat pes molecular. La síntesi de poliàcid làctic per aquesta ruta pot detallar-se en la Figura. 7. En la segona ruta indicada en la Figura. 6, l'àcid làctic és policondensat en presència d'un monòmer difuncional, per exemple diol o diàcid, produint polímers d'alt pes molecular. La tercera ruta l'àcid làctic és policondensat directament en polímers d'alt pes molecular, manipulant l'equilibri entre: àcid làctic, aigua i àcid polilàctic en un solvent orgànic. Tot això, degut al seu elevat cost energètic i l'equilibri de condensació, no és el mètode més emprat industrialment. Aquestes reaccions es produeixen per simple escalfament o per l'acció de catalitzadors com alcòxids metàl·lics i complexos quirals d'alumini metoxilat. Actualment, s'investiguen altres formes com metodologies enzimàtiques on el catalitzador seria un enzim (Serna C. et al., 2011).

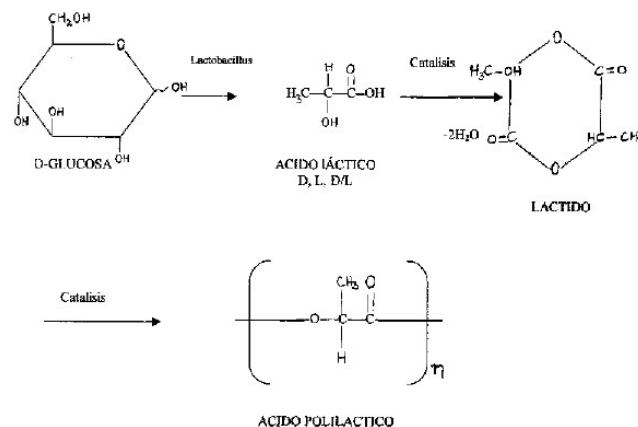


Figura. 7 Síntesi de l'àcid polilàctic.

El PLA és un polímer aparentment blanc i brillant com el poliestirè que es utilitza per a fabricar joguines i envasos diversos com per exemple gots i safates per supermercats. Resistent a la

humitat i al greix, té característiques barrera del sabor i de l'olor similars al PET, usat per a les begudes no alcohòliques i per a altres productes d'un àmbit alimentari. La força extensible i el mòdul d'elasticitat del PLA és superior al PP i PE com mostra la Taula 1 però és més hidrofílic que aquests i té una densitat més alta. És estable a la llum UV, donant com a resultat teles que no es descoloreixen. La seva inflamabilitat és baixa.

Taula 1 .Propietats de polímers utilitzats com a materials d'empaquetar

Polímer	Resistència a la tracció (MPa)	Mòdul de Young (GPa)	Temperatura Màx utilitzada (°C)
LDPE	6,2-17,2	0,14-0,19	65
HDPE	20,0-37,2	0,90-1,20	121
PET	68,9	2,80-4,10	204
PP	33,0-37,9	1,10-1,50	121
PLA	40,0-60,0	3,00-4,00	50-60

El PLA es pot formular per a ser tant rígid com flexible i copolimeritzar-se amb altres materials per tal d'assolir les propietats desitjades; també produir-se amb propietats mecàniques apropiades per a processos de fabricació específics com a emmotllament per injecció, extrusió de làmina, emmotllament per bufat, termocomformació, formació de pel·lícules i filat, amb la majoria de les tècniques i equips convencionals. El PLA es classifica com GRAS (generalment reconegut com a segur) per la Food and Drug Administration dels Estats Units el que el fa un ferm candidat en l'indústria de l'envasament de productes alimentaris.

El PLA té propietats mecàniques al mateix rang i sovint superior a les dels polímers petroquímics, a excepció de la seva reduïda deformació. No obstant això aquesta propietat pot ser afinada durant la polimerització és a dir, per copolimerització o per modificacions post polimerització com per exemple plastificants. Es per això que utilitzant 100% de L-PLA resulta un material amb alt punt de fusió i alta cristal·linitat mentre que si s'usa una mescla D i L, s'obté un polímer amorf amb una temperatura de transició vítria de 60 °C. En canvi, amb 90% D i 10% L, s'obté un material copolimèric, el qual pot polimeritzar-se en forma orientada, amb temperatures per sobre de la seva temperatura de transició vítria. La temperatura de processament està entre 180 - 210 °C i depèn de la proporció de D o L àcid làctic en el polímer. El PLA modificat pot ser tan dur com l'acrílic o tan tou com el polietilè, rígid com el poliestirè o flexible com un elastòmer. Pot a més a més ser formulat per a donar una varietat de resistències. Les resines de PLA poden ser sotmeses a esterilització amb raigs gamma i és

estable quan s'exposa als raigs ultraviolats. Al PLA se li atribueixen també propietats d'interès com la suavitat, resistència al ratllat i al desgast.

Les limitacions del PLA, comparat amb altres empaquetatges plàstics, és la baixa temperatura de distorsió (HDT) aproximadament 60°C, que pot ser un problema en aplicacions on el material d'empaquetatge és exposat a pics d'escalfament durant l'ompliment, transport o emmagatzematge i pot finalment deformar-se.

Com hem esmentat abans, hi ha un gran interès en el PLA per la seva capacitat de biodegradar-se sota condicions adequades a diferència de molts altres dels polímers emprats en embalatge. Aquest fet li confereix un gran avantatge des del punt de vista ecològic. En presència de PLA, els microorganismes (fongs i bacteris) colonitzen la superfície del polímer i són capaços de segregar enzims que trenquen en petits fragments el polímer. La colonització de la superfície depèn de factors com ara la tensió superficial, porositat i textura superficial i accessibilitat a les cadenes de polímers. Els grups hidròfils dels enzims (-COOH, -OH, -NH) ataquen els grups èster de les cadenes de polímers mitjançant reaccions d'hidròlisi seguida per reaccions d'oxidació, d'aquesta forma redueixen el polímer a fragments de pes molecular inferiors a 500g/mol, els quals poden ser digerits pels microorganismes. Les condicions necessàries perquè es pugui produir el procés de biodegradació són:

- Presència de microorganismes
- Oxigen
- Humitat elevada
- Nutrients
- Temperatures entre 20 a 60 °C (depenent del microorganisme)
- PH entre 5-8.

1.4 Materials Compostos

Els materials composts són materials que combinen dos o més fases (una matriu seleccionada o elements de reforç i un aglutinant de matriu compatible) que tenen propietats bastant diferents i quan es combinen ofereixen propietats que són més desitjables que les propietats dels materials individuals. Els diferents materials treballen junts per a donar a la composició propietats úniques, però dins de la composició es poden veure fàcilment els diferents materials, no es dissolen ni es barregen entre si. La característiques claus dels compostos són: tenir una bona relació entre força i pes; una rigidesa o mòdul concret (la rigidesa a proporció de pes E/p); Capacitat de confeccionar material (un material és compost de dos o

més "fases", poden ser formulats per satisfer les necessitats d'una aplicació concreta amb una facilitat considerable.

La majoria dels compostos estan fets de només dos materials. Un material (la matriu o aglutinant) que envolta i uneix un grup de partícules, fibres o partícules d'un material generalment molt més rígid, és a dir, el reforç. Els materials compostos exhibeixen l'avantatge de poder variar diferents paràmetres com per exemple: la matriu, el material de reforç, el volum i forma del reforç, la ubicació del reforç, i el mètode de fabricació amb la finalitat d'aconseguir les propietats requerides. Es poden obtenir tant compostos naturals com artificials.

Existeixen una gran varietat de reforços en els materials composts: materials de reforç discontinu en forma de partícula, en forma de plaqueta (en tots dos casos quan totes les seves dimensions són iguals), i materials de reforç en forma de fibra discontinua o fibra curta (que són aquells materials que tenen una longitud major que la seva secció transversal). Altrament, els materials de reforç en forma de fibra contínua o fibra llarga quan tenen una longitud molt major que la seva secció transversal; reforços de tipus laminat quan estan formats per dos o mes làmines que tenen dues de les seves dimensions majors que la tercera; i reforços en forma de teixit, també anomenats estructures sandvitx, quan la matriu forma un esquelet que es farcit d'un segon material. També es poden classificar en funció de la seva composició química, depenent si es tracta de reforços d'origen mineral o orgànics. Una altra classificació depèn de la mida del reforç, ja que aquest es pot trobar en un rang micromètric o nanomètric. A aquests últims se'ls anomena nanocompostos i les seves propietats es troben altament lligades a les propietats dels reforços tot i la limitada quantitat que es troba en el material, ja que el seu contingut és usualment inferior al 10%.

En general, classifiquem els compostos segons la seva fase matricial. El paper de la matriu és actuar com un mitjà per a mantenir les fibres o partícules correctament orientades i protegir-les del medi ambient. Hi ha compostos de matriu ceràmica (CMC), composts de matriu metàl·lica (MMC) i composts de matriu polimèrica (PMC). Els materials dins d'aquestes categories es denominen sovint "avançats", els quals combinen les propietats d'alta resistència i alta rigidesa, pes baix, resistència a la corrosió i, en alguns casos, propietats elèctriques especials. Aquesta combinació de propietats fa que els compostos avançats siguin molt atractius per a les aeronaus i les peces estructurals aeroespacials.

1.4.1 Compostos de matriu ceràmica (CMC)

Els materials compostos de matriu ceràmica han estat desenvolupats per superar la fragilitat intrínseca i la poca influència en les aplicacions causada per la alta variabilitat en les propietats mecàniques on es caracteritzen per tenir una elevada resistència a compressió però no a tracció. Son utilitzats habitualment en l'enginyeria i, sobretot, en aplicacions a condicions molt extremes. La majoria de les composicions dels materials compostos de matriu ceràmica es basen en la utilització de carbur de silici, nitrur de silici, òxid de silici i òxid d'alumini, amb punts de fusió superiors a 1700°C.

Els compostos de matriu ceràmica esta dividit en dues classes; els d'òxids sobretot l'alumina; i els no òxids que tenen més freqüència a conseqüència de tenir propietats estructurals i duresa superior. Les principals aplicacions d'aquests compostos son com aïllants tèrmics en motors aeronàutics, elements estructurals en turbines de gas de plantes de cogeneració, frens de vehicles de competició fins i tot donar lloc a un ús eficient del combustible en els motors de calor deguda a les majors temperatures de funcionament, i a la reducció o eliminació dels sistemes de refrigeració (Af, 2011; *Tema 8: Materiales compuestos de matriz cerámica*, n.d.).

1.4.2 Compostos de matriu metàl·lica (MMC)

Els materials compostos amb matriu metàl·lica són materials que s'han desenvolupat majoritàriament per obtenir una alta conductivitat tèrmica, alta resistència al cisallament, excel·lent resistència a l'abració, funcionalitat a alta temperatura, poca o nul·la inflamabilitat, elevada resistència a l'atac de combustibles i dissolvents, pes reduït, mòdul específic, i la possibilitat de ser formats i tractats en equips convencionals. Principalment els composts de matriu metàl·lica tenen la matriu d'alumini, però degut al nombre creixent d'aplicacions requereixen les propietats de matrius amb super-aleacions com per exemple titani, coure, magnesi, o ferro. Les MMC s'apliquen en components d'automòbils, prototips per al transbordador espacial, avions comercials, substrats electrònics i bicicletes.

En comparació amb els metalls monolítics, les MMC tenen: majors proporcions de resistència a la fatiga, millors propietats de temperatura elevada, major força, coeficients més baixos d'expansió tèrmica i millor resistència al desgast. A més a més, ofereixen l'avantatge d'un baix cost sobre la majoria de les altres MMC.

Els avantatges de les MMC sobre els compostos de matriu polimèrica (PMC) són: capacitat per a temperatures més altes, resistència al foc, major rigidesa i força transversal, no hi ha

absorció d'humitat, majors conductivitats elèctriques i tèrmiques, millor resistència a la radiació i no existeix desgasificació. Per altre banda els desavantatges de les MMC és que són més cars, la seva tecnologia és relativament immadura, requereixen mètodes complexos de fabricació de sistemes reforçats amb fibres (excepte per a la fosa) i l'experiència de servei és limitada.

1.4.3 Compostos de matriu polimèrica (PMC)

Els compostos de matriu de polímers (PMC) són els més comuns i estan formats per un polímer al que se li han incorporat una fase de partícules inorgàniques o fibres de vidre, bor, carboni o altres fibres de polímer. Cal recordar que els reforços amb partícules són de menor cost i els que donen una major isotropia de les propietats. Principalment s'utilitzen tres tipus de polímers bàsics: termoplàstics, termoestables i elastòmers. La primera generació de compòsits de matriu polimèrica van ser generalment epòxids termoestables que eren relativament fràgils, amb poca resistència al impacte i susceptibles a la delaminació. Durant els últims anys s'han investigat les matrius polimèriques amb l'objectiu de millorar aquests factors. Els més utilitzats són els termoestables, però també són els que presenten una reciclabilitat més reduïda i quasi inexistent.

Un dels casos més destacable d'aquests materials són les poliolefines com ara el PE o el PP reforçades amb fibra de vidre, que va permetre l'ús de materials plàstics amb elevades propietats mecàniques en una gran varietat d'aplicacions. La tecnologia desenvolupada amb aquests compostos de polímers ha estat impulsada en gran manera per la indústria aeroespacial, aplicacions militar aplicacions, carrosseries d'automòbil, etc..

Actualment, que els compostos polimèrics són els de major i més divers ús dels compostos és a causa de la facilitat de fabricació, el baix cost i les bones propietats. A més a més cal destacar que tenen:

- Propietats d'alta resistència específica (20-40% d'estalvi de pes)
- Capacitat de fabricar propietats mecàniques direccionals
- Excel·lent resistència a la corrosió, fatiga i a la fractura.
- Alternatives de menor cost d'eines
- Propietats d'expansió tèrmica més baixes
- Simplificació de la fabricació mitjançant la integració de peces
- Potència per a cicles de procés ràpids
- Capacitat per a complir amb els estrictes requisits d'estabilitat dimensional

- Obtenció de geometries difícils.

1.5 Argiles i Nanoargiles

Un dels materials que s'ha utilitzat com a reforç a mida de partícula en PMC son les argiles. Històricament, el mineral d'argila ha beneficiat durant molt de temps a la vida humana i a la civilització. En temps en què la tecnologia no estava en el centre de la civilització humana, l'argila s'utilitzava com una forma important de material per a formar una varietat de productes. La seva suavitat, plasticitat, porositat, la tangibilitat, la flexibilitat i l'adaptabilitat climàtica, tot això a un cost raonable, eren característiques viables per a reconèixer la seva utilitat, i va introduir diversos productes com per exemple a l'any 1986 l'equip investigador de Toyota descobrí el millorament de mètodes per a produir de nanocompostos de nilons 6/nanoargila utilitzant un procés similar de polimerització del procés de Unichika (Rodrigo et al., 2006). Actualment, la contribució del mineral d'argila és visible de manera significativa com a additiu altament útils en els polímers per als efectes desitjats. Les nanoargiles, basades en la Montmoril·lonita, s'utilitzen principalment per a modificar el rendiment dels polímers.

Un comportament interessant de l'argila, en la producció de productes, és la seva capacitat per a inflar-se i modelar-se en l'aigua, i mantenir la forma d'un recipient quan s'asseca. Una altra característica comuna dels minerals d'argila és una estructura natural de gra fi en una geometria de làmina. Els silicats hidratats estructurats en forma de làmina es diuen generalment fil·losilicats. La partícula d'argila natural és menor de 0,004 mm de diàmetre que pot variar entre 0,002 i 0,001 mm per als òxids de quars, mica, feldspat, ferro i alumini. Les partícules d'argila col·loidal són inertes i es troben en capes de silicats (<0,001 mm de diàmetre).

Els minerals d'argila poden agrupar-se en quatre tipus, tenint en compte que la varietat dels minerals d'argila es basa en la disposició de les làmines tetraèdriques i octaèdriques. Els membres del grup varien principalment en l'estructura de capes. Aquests inclouen el grup de caolinita, el grup de il·lita i el grup de clorit, i el grup de esmectita (grup de montmoril·lonita):

- El grup de la caolinita té tres membres, incloent la caolinita, la dicita i la nacrita; la fórmula del grup de la caolinita és $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.
- El grup de la il·lita està representat per la il·lita mineral, l'únic tipus d'argila comuna. La fórmula general de la il·lita és $(\text{K,H})\text{Al}_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$. És un important mineral

formador de roques i principal component dels esquistos. L'estructura d'aquest grup és similar a la del grup Montmoril·lonita amb capes de silicat intercalant una capa d'òxid d'alumini/hidròxid en el mateix apilament seqüència.

- El grup de clorit és relativament gran. Aquest grup no es considera necessàriament com a part de les argiles; per tant, es col·loca com un grup separat en el fil·losilicat. Els membres del grup del clorit són la mesita, chamosita, cookeïta i dafnita amb diferents fórmules i estructures. No hi ha fórmula general.
- El grup de l'esmeclita son un conjunt de minerals que es divideixen en dos grups, les dioctaèdriques (alumíniques) com per exemple la montmoril·lonita, i las trioctaèdriques (magnèsiques) com per exemple la saponita. Normalment presenten precipitats en conques sedimentaries endorreiques amb pH alcalí i gran concentració iònica. També poden presentar-se com productes d'alternació hidrotermal de roques àcides o neutres. Son materials en aplicacions com en sorres per emmotllaments, fabricació de sabons i cosmètica.

La varietat dels minerals d'argila es basa en la disposició de les làmines tetraèdriques i octaèdriques. Per exemple, el mineral d'argila 1:1 tindria una làmina tetraèdrica i una octaèdrica per capa d'argila; el mineral d'argila 2:1 contindria dues làmines tetraèdriques i una làmina octaèdrica intercalades entre les dues làmines tetraèdriques (la Montmoril·lonita és un exemple de mineral d'argila amb estructura de làmina 2:1)(Uddin, 2018).

1.5.1 Montmoril·lonita

Les reserves naturals de montmoril·lonita estan presents en diverses parts del món. El primer descobriment de montmoril·lonita es va indicar en 1847 en Montmorillon, en la prefectura de Vienne, França. No obstant això, l'ús de la montmoril·lonita amb finalitats medicinals pot estar present en més de 200 cultures, entre elles els antics egipcis, els amargs prehistòrics, els nadius de Mèxic, els sud-americans i els nord-americans.

L'estructura física de la partícula montmoril·lonita és generalment perceptible en fulles i capes. Cada capa està composta per dos tipus de làmines estructurals: octaèdriques i tetraèdriques. La làmina tetraèdrica està composta per tetraedres de silici-oxigen units a tetraedres veïns compartint tres cantonades, la qual cosa resulta en una xarxa hexagonal. La quarta cantonada restant de cada tetraedre forma part d'una fulla octaèdrica adjacent. La làmina octaèdrica sol

ser compost d'alumini o magnesi en coordinació sèxtuple amb l'oxigen del tetraèdric i amb hidroxil. Les dues fulles juntes formen una capa. Diverses capes poden ser units en una argila cristal·lina per cations entre capes, per la força de Van der Waals, per la força electroestàtica, o per l'enllaç d'hidrogen.

La variació de la fórmula química de la montmoril·lonita és possible gràcies a la seva estructura modulable. La substitució de cations introdueix un desequilibri de càrrega. Per tant, la composició química pot variar. La fórmula teòrica exacta mai s'ha observat en la naturalesa. No obstant, la fórmula química de la montmoril·lonita descoberta en Montmorillon, França, és

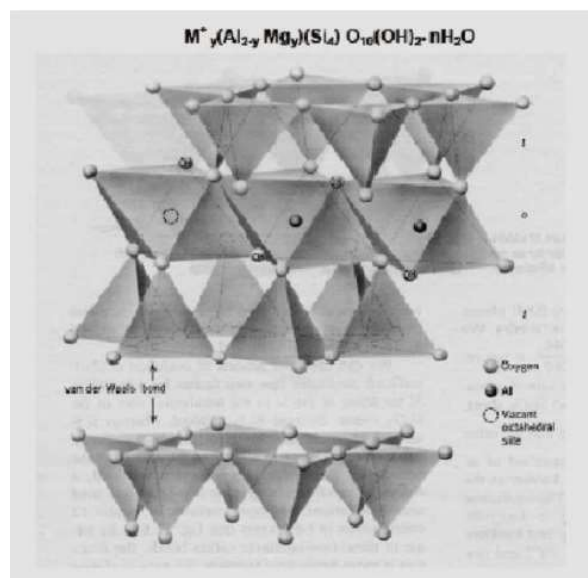
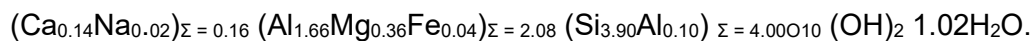


Figura. 8 Fórmula teòrica a mà de la montmoril·lonita

La composició química, la substitució iònica, l'estructura de les capes i la grandària de les partícules dels minerals naturals d'argila exerceixen un paper important en la creació d'una varietat de minerals amb característiques específiques. No obstant això, l'estructura de les capes es va utilitzar per a classificar els minerals d'argila, i la composició química es va utilitzar per a la nomenclatura.

La interacció entre les partícules de nanoargiles i la matriu polimèrica depèn en gran manera dels grups hidroxils i les càrregues presents en la partícula de nanoargiles. En el sistema polimèric, la nanopartícula d'argila pot ser intercalada o exfoliada. Quan el cristall d'argila s'utilitza com a nanopartícula, pot denominar-se argila intercalada (en aquest cas, les cadenes polimèriques es troben entre les plaquetes d'argila), i quan l'única partícula d'argila és la unitat

constitutiva, es denomina exfoliada (és a dir, les plaquetes d'argila es dispersen isotòpicament en el polímer). Les característiques importants que es requereixen són la grandària de la partícula, la superfície i la relació d'aspecte. Un augment de la relació d'aspecte produeix una major superfície. Una massa més petita de nanoargiles mostra una gran superfície, per exemple, se sap que típicament 1 g d'un producte de nanoargiles té una superfície superior a 750 m². Quan a les seves propietats funcionals, es caracteritza per tenir bona capacitat d'intercanvi catiònic, bona conductivitat elèctrica i, resistència a la calor de manera que es pot utilitzar com a additiu en qualsevol substància. Per una altra banda, les partícules d'argila naturals també destaquen per l'absorció d'aigua. Les partícules d'argila Aquestes poden absorbir o perdre aigua en resposta als canvis en el contingut d'humitat de l'ambient. Per exemple, la montmoril·lonita sol presentar una deshidratació gradual i un canvi de fase a una argila més forta i inesgotable. La gravetat específica de qualsevol mena d'argila és variable i resulta de la pèrdua o guany d'aigua.

Les nanoargiles estan disponibles amb un contingut de més del 98% de montmoril·lonita. Els colors variables són el resultat de la substitució dels cations de les capes intermèdies per ferro, titani i manganès dins de l'estructura de latice i depenen del nivell de substitució i de l'estat de valència dels cations . La montmoril·lonita ha de ser modificada en la seva superfície perquè es converteixi en organofílica i sigui fàcil de dispersar en polímers. La montmoril·lonita organofílica es produeix mitjançant la substitució de cations orgànics.

Comercialment, diversos efectes desitjats obtinguts en la PMC estan donant lloc a un creixent consum de montmoril·lonita. La combinació de les propietats millorades, exhibint efectes avantatjosos en les propietats mecàniques, temperatures de distorsió de calor, estabilitat tèrmica, retardació de la coagulació i propietats de barrera millorades. A més a més , incloent la reducció de pes i el baix cost en el producte final. Com a conseqüència, va donar lloc a importants aplicacions comercials en l'automoció i l'embalatge, etc. Els indicis significatius en els nanocompostos de polímer de montmoril·lonita es revisen per a determinar els tipus de materials: elastòmers, termoestables i polímers de recursos naturals o biopolímers.

L'efecte de la Montmoril·lonita en els biopolímers millora les propietats termomecàniques. L'estabilitat tèrmica i les propietats mecàniques s'han determinat usant el mètode de TGA i *nanointedention* (Uddin, 2018). L'estabilitat tèrmica, la duresa i el mòdul elàstic de la matriu de nanocompostos milloren amb l'augment de la càrrega de la montmoril·lonita nanodispersada. La dispersió de la montmoril·lonita en el midó es va estudiar mitjançant la

difracció de raigs X. Els resultats van indicar que la nano montmoril·lonita formava una estructura intercalada i no es va observar una exfoliació complerta en les condicions experimentals utilitzades. L'anàlisi termogravimètrica va relacionar l'augment de la resistència tèrmica amb l'increment de la càrrega de la montmoril·lonita; no obstant això, l'absorció d'aigua pel nano compost de midó-montmoril·lonita, a un 75% la humitat relativa constant, es va reduir. El resultat de la prova de micro-tensió el nano compost va mostrar que el mòdul de Young va millorar fins a un 500% amb un 5% en pes de montmoril·lonita.

La preocupació pel medi ambient en l'extracció, l'ús i l'aplicació de l'argila pot variar en funció de les característiques ambientals de la mena d'argila i els seus minerals. Les partícules de montmoril·lonita, depenent de la gamma de grandàries, poden entrar en contacte amb espècies vives. La preocupació per la salut i la seguretat en relació amb les partícules de montmoril·lonita va rebre interès per al seu estudi. Les partícules d'argila natural són més petites que 0,004 mm de diàmetre. Per una altra banda, la naturalesa i la distribució dels contaminants inorgànics, com els metalls i els metal·loides com l'arsènic, el ferro i el plom, en les roques argilenques, pot introduir les preocupacions mediambientals. Aquests factors ambientals poden influir en l'ús de les argiles en aplicacions naturals i industrials. Els temes actuals en la utilització de l'argila en aplicacions industrials i mèdiques poden entrar en el cos humà, arribant als òrgans vitals a través de la circulació de la sang. Per tant, la possibilitat està indicada per al mal dels teixits. Cal fer esment específic en les partícules de grandària nanomètrica que incorporen metalls tòxics, al entrar en contacte amb el teixit poden introduir toxicitat i problemes de salut; no obstant això, les partícules incorporades en els materials a granel o en els productes polimèrics no exhibirien tals efectes ja que es troben atrapades i no haurien de ser despreses.

2. ANTECEDENTS, OBJECTIUS I ABAST

2.1 Antecedents

L'envasament de productes càrnics està destinat principalment a evitar el deteriorament i allargar la vida útil del producte en estat fresc. Es destaquen tres principals factors de deteriorament : la penetració d'oxigen a la carn, els microorganismes i el factor temperatura. Aquests tres factors actuen de forma perjudicial causant la degradació de la carn en la qual el canvi de gust, l'olor i color són els seus principals indicis. Actualment, depenen de l'envàs que s'apliqui: al buit o en presència d'atmosfera controlada s'utilitzen diferents tipus de plàstics com podrien ser: PE,PP i el PET tots ells ni biodegradables ni procedents de fonts renovables que permetin controlar la seva eliminació del medi després del seu ús.

Per una altra banda, cal tenir en compte que les argiles allarguen el temps de penetració dels gasos, a causa de les seves propietats barrera i per tant aconseguir l'objectiu de prolongar la vida útil del producte fresc com s'ha esmentat anteriorment.

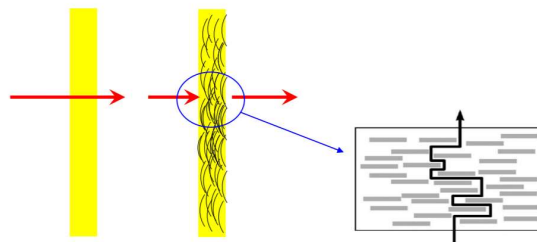


Figura. 9 Penetració dels gasos

Cal tenir en compte un principal inconvenient com a resultat de la mescla del polímer i partícules d'argila no formin a priori un nanocompost. Depenent de la naturalesa dels components, es poden obtenir tres tipus bàsics de nanocompostos: aglomerats, intercalats i exfoliats dels quals presenten la següent problemàtica. En els nanocompostos aglomerats el polímer es incapaç de intercalar-se entre les làmines d'argila, obtenint una fase separada. En el cas dels nanocompostos intercalats, la difusió del polímer promou el desenvolupament de una morfologia de multi làmines molt ordenades. Mentre que en els nanocompostos exfoliats les argiles troben totalment disperses i desordenades dintre de la matriu polimèrica. Altres inconvenients que ens arribem a trobar són la absència de compatibilitat molecular, l'excessiva quantitat de partícules d'argila o bé la degradació del modificador durant el processat. Com em esmentat anteriorment, el nylon és un polímer bastant polar on pot adquirir un comportament amb una correcta dispersió dels reforços polars prou fàcilment, cosa que no trobem en materials com el PLA. Un clar exemple són les poliamides reforçades amb fibres

naturals i nanofibres, les quals mostren increments mecànics remarcables sovint associats a bona dispersió i interacció sense cap agent entremig, Com a conseqüent, es requereix del desenvolupament d'una tecnologia adequada per la dispersió ja que el PLA no es gaire polar (Li & Shimizu, 2004; Panaitescu et al., 2015).

2.1.1 Tecnologia Masterbatch

El *masterbatch*, conegut quotidianament com a màster o colorant, és generalment una mescla concentrada de pigments o additius dispersats dins d'una resina portadora que es presenta en forma de gransa. Aquesta forma concentrada, que és una mescla de pigment i polímer base a temperatura, fricció i posterior refredament dins d'un equip d'extrusió es formen els pèl·lets de *masterbatch*, permet la coloració o additivació d'un polímer a partir de l'addició de petites quantitats controlades d'aquesta mescla concentrada. Aquesta dispersió de pigment es realitza mitjançant finíssimes partícules incorporades a un suport plàstic compatible amb la resina a acolorir. Amb els concentrats de color s'aconsegueixen coloracions de gran uniformitat a causa de la òptima dispersió del pigment. Aquests bons resultats són difícils d'obtenir quan s'empren directament pigments en pols, ja que les partícules de pigment tenen una forta tendència a reagrupar-se i a formar aglomerats.

El més important és l'augment quant a la qualitat obtinguda pel fet que els pigments dins del *masterbatch* han estat dispersats durant el procés de fabricació del *masterbatch* i d'aquesta manera s'evita l'aparició d'aglomerats en l'acabat final. La qualitat d'un *masterbatch* es mesura, entre altres coses, per la grandària de partícula del pigment incorporat, pel grau de dispersió d'aquest i per la qualitat de la resina base i la seva compatibilitat amb la resina a acolorir. Altrament, la qualitat d'un *masterbatch* és la quantitat de càrregues minerals incloses en la seva composició.

Pel que fa el procés de fabricació d'un producte de plàstic generalment s'usa un polímer base i per a donar-li la propietat de color s'agrega un concentrat de color (*masterbatch*) en una proporció entre 1% i 2% del total de polímer.

Anteriorment a la utilització del *masterbatch* s'utilitzaven pigments en pols directament sobre el polímer que s'anava a modelar. Això creava una sèrie de problemes que el *masterbatch* va solucionar. Alguns d'aquests problemes són la dificultat a l'hora de manejar pigments ja que creen un ambient molt brut per la seva naturalesa, així mateix són difícils de netejar quan es requereix un canvi de color en els equips de fabricació. El *masterbatch* és àmpliament acceptat

perquè dona resposta a tots aquests problemes que té l'ús directe de pigments en la fabricació de peces de plàstic. El *masterbatch* ofereix un ambient de treball net ja que no és volàtil i no embruta les superfícies amb les quals entra en contacte. Actualment, el motiu de seguir aquest mètode és simplement obtenir la major compatibilitat entre el polímer usat i el *masterbatch* empleat per a aportar color o l'additiu al producte. No requereix, malgrat excepcions el procés de barrejat previ, ja que normalment s'utilitza directament sobre l'equip que modela les peces (en el cas d'emmotllament per injecció) mitjançant un dosificador (sent els més utilitzats els dosificadors volumètrics pel seu baix cost i facilitat d'ús). En l'àmbit industrial el preu és la raó per la qual s'incorporen aquestes càrregues on són admeses pel procés o pel producte final. Tenint en compte que durant el procés el producte final es pot veure afectat per diversos errors: superfície rugosa, taques de color, franges platejades, estries, diferències de matisos, línies de flux i contacte/sagnat.

Cal fer esment específic en els avantatges que presenta la tecnologia *masterbatch*. A diferència dels pigments en pols, el *masterbatch* no taca ni té volatilitat, la qual cosa fa que el treball es realitzi en un ambient net i sense contaminació. S'obté una gran uniformitat a causa d'una òptima dispersió del pigment. Les partícules de pigment tenen una forta tendència a reagrupar-se i formar aglomerats de gran cohesió, difícils de separar amb les màquines emprades en la transformació final per la qual cosa és usual que quan s'utilitzin pigments en pols apareguin punts o ràfegues de color. A més a més, el seu ús redueix les línies de flux en colors perlats i metàl·lics a causa de la seva millor dispersió. En pigments en pols, a causa de les forces elèctriques i a l'absorció d'humitat, existeix la tendència a formar grumolls, i pel mateix, línies de flux en pigments de partícula plana com són els metàl·lics. El màster redueix aquest defecte sensiblement.

També és de fàcil manipulació i pesat. El fet que el *masterbatch* es presenti en forma de pèl·lets fa que es faciliti la seva manipulació així com simplificar el procés de pesat. Pesat pèl·lets és molt més fàcil i net que pesar pols o líquids, i a la vegada facilita el dosatge, ja que permet el dosatge automàtic. El pèl·let no s'adhereix a les parets de la tremuja, i per tant es poden utilitzar dosificadors automàtics. Això també afavoreix a la neteja perquè al no tenir pols en el procés, la neteja de tremuges dosificadors i altres perifèrics és pràcticament immediata.

A la vegada, es redueix l'absorció d'humitat, degut a que a diferència dels pigments en pols, que són altament higroscòpics, els màsters tendeixen a tenir una menor absorció d'humitat, i inclusivament alguns a ser pràcticament impermeables al estar envoltat pels polímers.

Per altre banda la metodologia *masterbatch* presenta inconvenients. Per exemple, en el procés de barrejat ha de ser realitzat prèviament al seu ús, creant un procés addicional. A més, des del punt de vista de qualitat, el seu principal desavantatge. La dificultat per a obtenir una bona dispersió de les partícules de pigment dins del producte fabricat amb l'aparició d'aglomerats de pigment que a simple vista apareixen com a punts de colors en la superfície de la peça modelada.

2.2 Objectiu

En síntesi, l'objectiu principal es fabricar un material biodegradable i sostenible amb unes millors propietats d'efecte barrera per utilitzar com envàs d'un sol ús, on es pugui oferir la possibilitat de crear materials d'envasament d'aliments ecològics i sostenibles amb el material compost biodegradable en qüestió.

Inicialment es parteix del PLA, un biopolímer totalment comercial, per a desenvolupar un material biodegradable amb la funcionalitat d'envasar aliments. No obstant això, l'ús dels biopolímers s'ha limitat, generalment, a causa de les deficientes propietats mecàniques i de barrera. No obstant això, és cert que no és el cas del PLA on el principal inconvenient és el seu cost de producció. Tot i això, aquest cost s'ha vist disminuït recentment degut a les millores en la seva síntesi i el fa el bioplàstic més prometedor. L'addició d'un material com és la Montmoril·lonita, hauria de potenciar l'efecte barrera del PLA i donar lloc a uns materials compostos amb propietats excel·lents per l'ús en envasament alimentari.

2.3 Abast

El projecte abastarà des de la fabricació d'un material nanocompòsit utilitzant PLA com a matriu i nanoargiles com a sistema de reforç i element barrera, plantejant-se dos tipus de nanoargiles ben diferenciades: polars i no polars, amb la finalitat de determinar la capacitat de dispersió del reforç en el medi polimèric. La fabricació de materials segueix un metodologia de processat en discontinu, fonamentada en la barrera del polímer i el reforç.

Primerament, es farà una prova pilot a escala semi-industrial on es fabricarà el material compost biodegradable amb una metodologia clàssica de mesclat i amb una tècnica *masterbatch*. Seguidament, es realitzarà un estudi de caracterització on es demostra si el mètode utilitzat es adient per la fabricació del material. Un cop obtinguda la metodologia més adequada per la producció dels materials, es preparen els materials compostos reforçats amb

Fabricació de materials compostos biodegradables
per aplicacions barrera en embalatges d'un sol ús.

1. Memòria i Annexos

2, 4 i 8% de nanoargiles i es realitzarà tot un estudi de caracterització fonamentat en: assajos a tracció, flexió, impacte, avaluació de propietats tèrmiques, efecte barrera, permeació de gasos, contacte alimentari, etc. Finalment s'avaluaran els costos de producció que permetin valorar la seva implementació en el mercat i el seu impacte ambiental.

Fabricació de materials compostos biodegradables
per aplicacions barrera en embalatges d'un sol ús.

1. Memòria i Annexos

3. MATERIALS I MÈTODES

3.1 Materials

El *Ingeo*TM Biopolímer (3251D) es va utilitzar com a matriu de PLA (NatureWorks LLC, Blair, NE, USA). Com a nanoreforç, es varen utilitzar dos tipus de nanoargiles, les nanoargiles hidrofíliques i les superficialment modificades (hydrophilic bentonite, surface modified – contains 25-20 wt.% trimethyl stearyl ammonium, Sigma-Aldrich Products Sant Louis, USA),

El biopolímer Ingeo pot utilitzar-se en materials d'envasament d'aliments, medicaments i cosmètics. Cal remarcar la conformitat d'aquests materials amb la secció 201(s) de la Llei Federal de Medicaments i Cosmètics i les parts 182, 184 i 186 del Reglament sobre Additius Alimentaris. Per tant, NatureWorks LLC crida l'atenció pel fet que segueix d'una forma molt rigorosa el Reglament de Plàstics 10/2011 de la UE, que a més a més, s'aplica a tots els Estats membres de la UE. Cal destacar que el contacte amb l'aliment es produeix durant un període i a una temperatura concreta i que es trien en funció de les condicions de contacte en l'ús real. Aquests factors es decideixen d'acord amb les normes establertes en el Reglament sobre plàstics 10/2011 (NatureWorks, 2017a, 2017b).

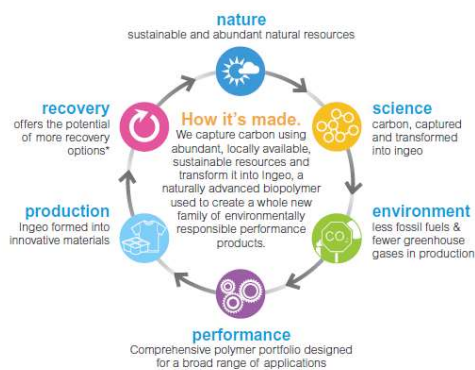


Figura. 10 Beneficis de l'ús de la matriu PLA

Les característiques dels nanoargiles utilitzades són extremes d'acord amb les dades proporcionades pel proveïdor. Es varen utilitzar dues nanoargiles diferents:

- Nanoclay, hydrophilic bentonite: Les nanoargiles de bentonita és un material d'argila hidrofòbica no tractat compost d'òxid d'alumini hidratat i òxid de silici que pot utilitzar-se en polímers i revestiments a base d'aigua quan està en dispersió. Les composicions de d'alta puresa milloren tant la qualitat òptica com la utilitat com estàndards científics. Es poden considerar pólvores elementals i suspensions a nanoescala, com a formes alternatives d'alta superfície.

- Nanoclay, surface modified – contains 25-20 wt.% trimethyl stearyl ammonium: Aquestes argiles s'usen típicament en sistemes basats en aigua per a estabilitzar emulsions, gelificar, suspendre, unir, donar cos i desintegrar. Aquestes nanoargiles modificades s'obtenen mitjançant la modificació de montmoril-lonita natural amb diferents sals d'amoni

3.2 Metodologia de preparació

3.2.1 Formulació del material

Cal remarcar que prèviament a la fabricació de materials compostos, el PLA i les argiles han passat per un procés d'assecatge per tal d'evitar que el material agafi humitat i pugui aquesta plastificar els materials. Alhora de fabricar el material si aquest té humitat pot repercutir de tal manera que el producte final tingués porositat i altres defectes superficials. Com consegüent, s'ha utilitzat una estufa model AFA 288, on es manté a 70°C aproximadament amb un sistema de sanejament d'aire per extreure la humitat i d'aquesta manera assecar les nanoargiles i la matriu polimèrica.



Figura. 11 Estufa model AFA 288

Els materials compostos es van fabricar utilitzant les instal·lacions del grup LEPAMAP (Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polimèrics) del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de Girona. Cal remarcar que les dues formulacions dels materials compostos (PLA(X-N) i PLA(X-NP)), van ser totes dues fabricades en les mateixes condicions. Altrament, ambdues màquines son controlades via ordinador. A la Taula 2 es pot observar els continguts per cada formulació i per ambdues metodologies.

Taula 2 Formulació dels materials compostos

	Brabender 45g		Masterbatch 1000g	
	Contingut d'argila (g)	Contingut de PLA (g)	Contingut d'argila (g)	Contingut de PLA (g)
2%	0,9	44,1	20	980
4%	1,8	43,2	40	960
8%	3,6	41,4	80	920

Metodologia *Masterbatch*

Els materials compostos obtinguts aplicant una metodologia *masterbatch* consta de dues etapes:

- Primera etapa: es prepara un masterbatch concentrat amb la Brabender model 30/50 EHT, un plastograf de doble claveguera giratòria amb agitador interior.



Figura. 12 Brabender model 30/50 EHT

- Segona etapa: els materials es mesclen utilitzant un mesclador cinètic d'alta intensitat Gelimat (Draiswerke, Mahwah, USA) amb una cambra de 5L de volum.



Figura. 13 Gelimat (Draiswerke, Mahwah, USA)

Primerament, es pesen les quantitats de PLA i de nanoargila per preparar els concentrats que es realitzaran a la Brabender (10g de Nanoclays + 35g de PLA) / concentrat), per tant, s'han de fer 2 concentrats, 4 concentrats i 8 concentrats per cada formulació respectivament per tal d'arribar a les quantitats de nanoargiles estipulades que es mostren a la Taula 2. Seguidament, es configuren els paràmetres als quals treballarà la maquinaria. Les velocitats dels corròns eren de 40 rpm i 2,5 m/min, respectivament.

El perfil de temperatures utilitzat en les diferents àrees de la Brabender de doble caragol marca (amb un interval de $\pm 10^{\circ}\text{C}$) on en totes les temperatures son les mateixes, en el cas contrari ens esta marcant que encara s'està acabant d'ajustar. Quan totes les temperatures son de 195°C comencem a introduir els pèl·lets de PLA secs a l'extrusora per l'alimentador. En el moment que el PLA està en estat fos (podem veure com a la gràfica s'estabilitza el parell motor de barreja) es van afegint les nanoargiles poc a poc, ja que la cambra esta a alta temperatura i en moviment i pot treure la pols cap a fora. El PLA i el flux lliure de la pols de la nanoargila va alimentar a l'extrusora i alhora aconseguint una barreja homogènia del material compost.

Seguidament, passaven el procés d'assecatge i darrerament s'introdueix el concentrat extret de la Brabender més el restant de PLA per arribar a 1kg de material a la Gelimat. A la Gelimat es seguiran els següents passos:

- Comprovem que la cambra tingui la descarrega tancada i la comporta d'entrada principalment tancada.
- Activem motor, i mitjançant un variador de freqüència ABB (Västerås, Suècia), que permet regular les revolucions de treball, augmentarem la velocitat de gir fins arribar a 300 rpm. Arribat aquest punt, obrim la comporta de carrega e introduïm primerament el concentrat de la Brabender, ja que necessitem que trenqui el trossos sòlids de concentrat, acte seguit, afegim el la matriu pel·letitzada restant del producte final.
- Un cop tinguem tot el material dintre de la cambra, tanquem la comporta d'entrada de material, ja que podem perdre el material degut a l'increment d'energia cinètica al incrementar la intensitat.
- S'incrementa la velocitat paulatinament fins arribar als 2500 rpm. On s'obrirà la comporta de descarrega per extreure el material quan s'observi un canvi bruscat d'intensitat i temperatura. Aquest fet es a raó de el canvi d'estat de la matriu.

Metodologia Brabender o convencional

Primerament, cal esmentar que només es van fabricar els materials reforçats amb un 4% d'argila polar per aquesta metodologia per tal de comparar-los amb els de la metodologia *masterbatch* i determinar quina era la més adequada. Aquest compòsit s'ha obtingut per la metodologia Brabender o convencional que consta únicament d'una etapa a diferència de la metodologia *masterbatch*. Aquesta etapa per fabricar els materials compostos es duu a terme únicament a l'equip Brabender model 30/50 EHT. Degut al volum reduït de la cambra de mesclat de l'equip, s'han de fer més sèries de fabricació per tal d'arribar a les quantitats desitjades i necessàries per injectar el material. Les quantitats per cada material compostos es diferent que per el concentrat *masterbatch* com es mostra a la Taula 2. Aquestes quantitats son justificades per la següent raó:

- Compòsit reforçat amb un 2% d'argiles = $\frac{0,9g}{45g} \cdot 100 = 2\%$
- Compòsit reforçat amb un 4% d'argiles = $\frac{1,8g}{45g} \cdot 100 = 4\%$
- Compòsit reforçat amb un 8% d'argiles = $\frac{3,6g}{45} \cdot 100 = 8\%$

En ambdues metodologies, l'últim pas és triturar el material per obtenir la forma de gransa de 8mm en el molí de ganivetes fabricat per REISCH (Haan, Alemanya). 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.

3.2.2 Transformació dels materials mitjançant Injecció

El procés d'emmotllament per injecció consta la fusió del material per a injectar-lo dins d'un motlle a través d'un petit orifici anomenat comporta i d'aquesta forma obtenir les peces desitjades. Aquest motlle ha d'estar fred i tancat a pressió. Una vegada que ha estat injectat el material es refreda dins del motlle, se solidifica i s'obté una peça modelada. La producció de peces de plàstic per mitjà de l'emmotllament per injecció representa avantatges com la rapidesa de fabricació de peces, alt nivell de producció, gran varietat de formes en les peces, baixos costos de producció. Un aspecte important a remarcar del procés d'injecció de plàstic és que no produeix contaminació directa al no emetre gasos contaminants ni alts nivells de soroll.

La fabricació de les provetes per el seu estudi mecànic i tèrmic posterior es duu a terme mitjançant la injectora de plàstic Allrounder-220M ARBURG (Eschweiler, Germany). Bàsicament, el funcionament de la màquina injectora de plàstic consta de tres principis:

- S'eleva la temperatura per a fondre el plàstic tal que pugui fluir quan se li aplica pressió. Aquest increment de temperatura sol dur-se a terme en una part de la màquina coneguda com a barril. En aquest barril es diposita la gransa del material compost assecat prèviament. En escalfar-se, formen una massa viscosa i de temperatura uniforme. Cal esmentar que en aquest punt que el plàstic no és un bon conductor de calor, per la qual cosa el procés d'increment de temperatura ha de combinar-se amb un procés de tall a velocitat perquè sigui més eficient.
- La massa viscosa que s'obté de la fosa de la gransa del material compost s'injecta per mitjà d'un canal que anirà disminuint la seva profunditat de manera gradual. D'aquesta manera, la pressió exercida dins d'aquest canal "empenyerà" la massa viscosa perquè passi a través de la comporta directament al motlle.
- Dins del motlle, la massa viscosa es sotmesa a la pressió del mateix fins que es refreda i es solidifica. Ja en estat sòlid, la peça és retirada per el seu empaquetatge fins els posterior assajos.

Cal tenir en compte que ens els diferents assajos a fer posteriorment, s'han fabricat dos tipus de provetes diferents, com a conseqüència que en els diferents assajos s'utilitzen diferents provetes, n'és un exemple clar que en els assajos de tracció i flexió.

3.3 Caracterització dels materials compostos

3.3.1 Densitat dels materials

L'objectiu de realitzar aquesta metodologia és la determinació de les densitats d'un líquid o d'un sòlid amb un picnòmetre, en aquest cas serà d'un sòlid. La densitat dels materials i de la matriu han sigut mesurades experimentalment amb un picnòmetre de laboratori.

El picnòmetre és un petit recipient de vidre calibrat que es prolunga en un tub vertical de petit diàmetre (capilar), en el qual hi ha marcat un senyal d'enrasament, de manera que es pot disposar repetidament d'un volum constant i conegut. Fent unes mesures de massa, amb la balança ACS 220-4 de la marca Kern (Balingen, Alemanya), amb un error de $\pm 1\text{mg}$, es determinar amb precisió el volum del picnòmetre i densitats de líquids i sòlids. Per tal de determinar la densitat del material compost s'omple el picnòmetre net i sec fins al senyal d'arrasament amb el líquid de referència (en el nostre cas aigua destil·lada) i es pesa (m). Es pesa apart una certa quantitat coneguda de sòlid problema (m_s) i s'introdueix el sòlid problema dins del picnòmetre i s'eixuga be l'aigua que vessa a fora del picnòmetre. Aquest s'enrasa novament i es torna a pesar, (m'). Així la massa del líquid de referència desallotjada pel sòlid serà:

$$\Delta m = m + m_s - m' \quad (\text{Eq.1})$$

que correspon a una massa d'aigua o, mitjançant la densitat de l'aigua, a un volum d'aigua desallotjat:

$$\Delta V_s = \frac{\Delta m}{\rho_s} \quad (\text{Eq.2})$$

El volum de líquid desallotjat és igual al volum del sòlid, de forma que la densitat del sòlid ve donada per:

$$\rho_s = \frac{m_s}{\Delta V_s} \quad (\text{Eq.3})$$

Cal remarcar que la densitat depèn de la temperatura, com a conseqüència, és essencial que l'experiència es realitzi a temperatura constant. Les mesures es van realitzar a temperatura

ambient (23°C). A més a més, i per aquesta raó, és recomanable que el picnòmetre no es tingui molt de temps a les mans.

3.3.2 Assaig a tracció

L'assaig de tracció o assaig a la tensió d'un material consisteix a sotmetre a una proveta normalitzada a un esforç axial de tracció creixent fins que es produeix el trencament d'aquesta. Aquest assaig es va realitzar amb la màquina universal d'assajos (DTC-10, IDM test (Sant Sebastià, Espanya)) que mesura la resistència d'un material amb una força estàtica o aplicada lentament. 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.



Figura. 14 Màquina universal d'assajos (DTC-10, IDM test (Sant Sebastià, Espanya))

En un assaig de tracció poden determinar-se diverses característiques dels materials elàstics com mòdul de Young, coeficient de Poisson, límit de proporcionalitat, límit de fluència, límit elàstic, càrrega de trencament, allargament de trencament i estricció. Cal incidir que ens centrem exactament en el mòdul de Young, la resistència a tracció màxima i la deformació:

- Mòdul d'elasticitat o Mòdul de Young (E_t), és el resultat de dividir la tensió per la deformació unitària, dins de la regió elàstica d'un diagrama esforço-deformació.
- Càrrega de trencament o resistència a tracció (σ_t): càrrega màxima resistida per la proveta dividida per la secció inicial de la proveta.
- La deformació o allargament unitari (ϵ_t) és la relació entre l'allargament ΔL produït en el material i la llargària inicial L_0 que tenia abans d'aplicar-ne l'esforç de tracció.

$$\epsilon(\%) = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \text{ (Eq.4)}$$

La força necessària per a deformar les provetes depèn, entre altres característiques, de les seves dimensions, dels seus punts de recolzament i de la distància de les mordasses. Per tant, no s'expressa la força, sinó l'esforç nominal (MPa).

$$\sigma = E \times \varepsilon \text{ (Eq.5)}$$

Per una banda, el mòdul de Young s'ha mesurat amb l'extensòmetre model Walter+baia (Löhningen, Suïssa) per tal de tenir major precisió. Primerament, es prepara la màquina universal, és a dir, posem les mordaces corresponents per fer l'assaig i les posem a 115mm de separació. Com a premissa les mordaces es mantenen completament fixes i estiraran de forma continua i controlada amb una velocitat de 2mm/min. Caracteritzem les provetes, és a dir, agafem les mesures que el monitor ens demana: el gruix i amplada. Seguidament es posa la proveta a la màquina de forma equivalent i es fixa amb les mordaces. Agafem el extensòmetre, l'obrim i el posem just al mig de la proveta. El mòdul de Young es calcula entre els valors 0,05 i 0,25% de deformació, per tant un cop arribem a 0,25% parem el test i retirem l'extensòmetre. Com a resultat obtenim una pendent on relaciona l'esforç respecte la deformació. En canvi, assaig a tracció segueix les mateixes pautes que l'assaig del mòdul de Young però no es posa l'extensòmetre ja que la finalitat es arribar al punt de trencament. En aquest cas s'obté una corba en la qual es pot apreciar una zona elàstica i una zona plàstica on podem observar com es deforma el material fins arribar al punt de trencament.

3.3.3 Assaig a flexió

Aquest assaig es va realitzar amb la màquina universal d'assajos (DTC-10, IDM test (Sant Sebastià, Espanya)) on la metodologia aplicada segueix la norma ISO 178.

Les forces que actuen sobre un cos tendeixen a induir una sol·licitació de tracció en una part de la seva secció transversal, i una sol·licitació de compressió en la secció restant, llavors el cos està sotmès a flexió. En la Figura. 15 s'indica una proveta de secció rectangular sotmesa a una força en el centre i el diagrama de forces tallants i el diagrama de moment flector corresponent.

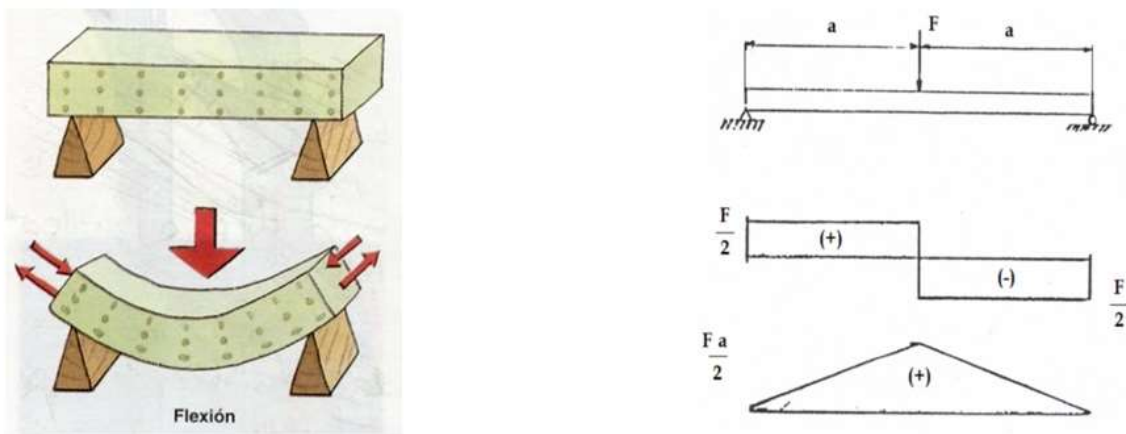


Figura. 15 Assaig a flexió

La distribució d'esforços que s'indica, es presenta quan les tensions són inferiors al límit de proporcionalitat. Si els esforços normals no sobrepassen el límit de proporcionalitat, aquest esforç es distribueix linealment. És igual a zero en l'eix central de la proveta i té un valor màxim en la part més allunyada d'aquest eix. Amb aquest assaig podem extreure diferents paràmetres com:

- Resistència a flexió s'expressa segons l'equació (σ_F):

$$\sigma_F = \frac{3 \times F \times L}{2 \times w \times h^2} \quad (\text{Eq.6})$$

On σ_F es la resistència màxima a flexió, "F" la força màxima que s'aplica perquè la proveta trenqui, "L" la distància entre els dos punts de recolzament de la proveta i "w" i "h" son l'ample i l'espessor de las provetes.

- Mòdul elàstic (E_F):

$$E_F = \frac{L^3 \times F}{4 \times w \times h^3 \times \delta} \quad (\text{Eq.7})$$

On E_F es el mòdul elàstic i δ la fletxa de la proveta al aplicar-se una força F al punt mig.

L'assaig s'ha portat a terme amb un punts de recolzament distanciats a 526mm i la velocitat de deformació és constant i amb un valor de 2 mm/min. Durant l'assaig el programa ens relaciona la força en funció de l'increment d'elongació mitjançant una gràfica i també la taula de valors.

3.3.4 Assaig d'impacte

L'assaig del pèndol de Charpy serveix per a calcular la resiliència d'un material, en concret l'oposició d'un material a trencar-se d'un cop. Les proves d'impacte Charpy es van realitzar amb el martell model Resil 5,5 Ceast (Pianezza, Itàlia) segons indica la norma ISO 179.



Figura. 16 Martell model Resil 5,5 Ceast (Pianezza, Itàlia)

L'assaig consisteix en colcar el martell en l'extrem de posició inicial com podem veure en la Figura. 16 on son aproximadament 151°. En aquest instant tenim una energia inicial, al deixar caure el martell com a resultat el material absorbeix l'energia on provoca la formació de l'esquerda i la propagació de la fractura, finalment el material acaba trencat. Per tant, la diferència d'energia serà l'energia que ens mostra l'equip.

3.3.5 Anàlisi termogravimètrica (TGA)

L'anàlisi termogravimètrica (TGA) es va realitzar en una termobalança Mettler Toledo SDTA 851 (Mettler Toledo, L'Hospitalet de Llobregat, Espanya). Les mostres es van escalfar de 30 a 700 °C a una velocitat d'escalfament de 10 °C/min sota atmosfera de nitrogen a una velocitat de flux de 40 ml/min.

Aquesta tècnica mesura la massa d'una mostra mentre s'escalfa, refreda o es manté isotèrmicament en una atmosfera definida. S'utilitza principalment per a l'anàlisi quantitatiu de productes. Una corba TGA típica mostra els passos de pèrdua de massa relacionats amb la pèrdua de components volàtils (humitat, solvents, monòmers), descomposició del polímer, combustió de negre de carbó i residus finals (cendra, càrregues). El mètode ens permet estudiar la descomposició de productes i materials i treure conclusions sobre els seus components individuals.

3.3.6 Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)

La calorimetria diferencial de rastreig (DSC) és una tècnica que fem per a estudiar què ocorre quan un polímer és escalfat. Aquest canvi d'energia tèrmica permet analitzar el que anomenem les transicions tèrmiques d'un polímer. El primer pas és escalfar el material compost en un dispositiu similar a la Figura. 17.

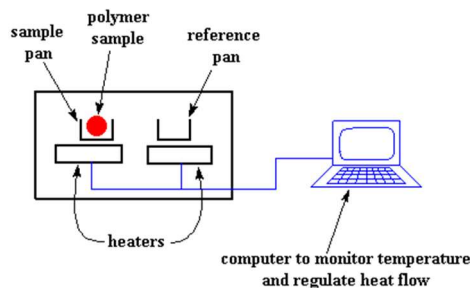


Figura. 17 DSC

Tenim dos recipients. En un d'ells, el de la mostra, col·loquem la mostra polimèrica. L'altre és el recipient de referència i que es deixa buit. Cada recipient es recolza sobre la part superior d'un calefactor. Després li ordenem a la computadora que posi en funcionament els calefactors de manera que la computadora encén els calefactors i els diu que escalfin els platerets a una velocitat específica, generalment a 10 °C/min. La computadora s'assegura totalment que la velocitat d'escalfament sigui exactament la mateixa al llarg de tot l'experiment. Els dos platerets són diferents. Un conté mostra i l'altre no. La mostra polimèrica implica que hi ha material extra en el platet de la mostra. Com a conseqüència, tenir material extra significa que farà falta més calor per a aconseguir que la temperatura del platet de la mostra, augmenti a la mateixa velocitat que la del platet de referència. Per tant, el que es fa a la DSC, és mesurar quanta calor addicional ha de subministrar-se. Com a conseqüent, es traça una corba a mesura que la temperatura s'incrementa. Sobre l'eix x es gràfica la temperatura, mentre que sobre l'eix y la diferència de flux de calor entre els dos calefactors, a una donada temperatura.

El principi bàsic subjacent a aquesta tècnica és que, quan la mostra experimenta una transformació física tal com una transició de fase, es necessitarà que flueixi més (o menys) calor a la mostra que a la referència per a mantenir totes dues a la mateixa temperatura. El que flueixi més o menys calor a la mostra depèn de si el procés és exotèrmic o endotèrmic.

Els efectes sobre o sota una corba DSC poden ser utilitzats per a calcular entalpies de transicions. Aquest càlcul es realitza integrant el pic corresponent a una transició donada. Així, l'entalpia de la transició pot ser expressada per la següent equació:

$$\Delta H = KA \text{ (Eq.8)}$$

on ΔH és l'entalpia de la transició, K és la constant calorimètrica i A és l'àrea sota la corba. La constant calorimètrica variarà d'instrument a instrument, i pot ser determinada analitzant una mostra ben caracteritzada amb entalpies de transició conegudes.

3.3.7 Absorció d'aigua accelerada o per immersió

Les provetes obtingudes es van tallar en trossos de 1cmx1cm aproximadament i es van assecar a 80 °C durant 3-4 h abans de la seva immersió amb la finalitat d'eliminar qualsevol humitat residual. Després d'aquest procés, les mostres van ser totalment submergides en aigua destil·lada a 23°C. Per tal de controlar la temperatura, l'assaig es va dur a terme dins de la cambra climàtica. Els espècimens van romandre immersos fins a la saturació. L'absorció d'aigua es va calcular per la diferència de pes de les mostres, i el punt de saturació va ser determinat quan el pes va romandre constant a les mostra.

$$\% H_2O = \frac{mt-mo}{mo} \cdot 100 \text{ (Eq.9)}$$

En la qual %H₂O és el percentatge d'absorció d'aigua, m_t és la massa de la mostra a t hores d'experiment, i m_0 la massa de la mostra al principi de l'experiment i totalment seca.

El comportament d'adsorció d'aigua es pot relacionar amb la llei de Fick (Eq.10), i com a conseqüència 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/s^2 .

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k \cdot t^n \text{ (Eq.10)}$$

Si es linealitzava l'equació (10), s'obté la següent expressió:

$$\log \left(\frac{M_t}{M_\infty} \right) = n \log t + \log k \text{ (Eq.11)}$$

on M_t és el contingut d'aigua en un temps t , i M_∞ en l'equilibri estat; k i n són constants cinètiques. Així, el valor n es calcularia fàcilment a partir del pendent obtingut representant el $\log (M_t/M_\infty)$ en funció del logaritme de t . Una vegada determinat el comportament dels materials compostos estudiats, és possible calcular el coeficient de difusió (D), que és el

paràmetre més important en el model de Fick perquè defineix la capacitat dels dissolvents per a penetrar en un material (Osman et al., 2011). És possible aplicar la següent expressió per als temps petits ($M_t / M_\infty \leq 0.5$):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{0.5} t^{0.5} \quad (\text{Eq.12})$$

On L és el gruix de la mostra.

Paral·lelament, es va anar separant mostres per tal de determinar si s'havia produït alguna degradació. Aquesta degradació es va determinar com:

$$\% \text{ Pèrdua de pes} = \frac{\text{pes inicial} - \text{pes final}}{\text{pes final}} \quad (\text{Eq.14})$$

3.4 Simulació amb Solidworks

SolidWorks és un software CAD 2D-3D que permet realitzar una modelització mecànica assistida per ordinador. Per realitzar les simulacions en aquest projecte s'ha fet servir el complement *Simulation* que a part de dissenyar i modelitzar, en aquest cas una safata d'envasament alimentari, permet simular unes condicions virtuals de càrrega a l'objecte, i per tant estudiar el seu comportament en condicions semblants a la realitat.



Figura. 18 Safata real

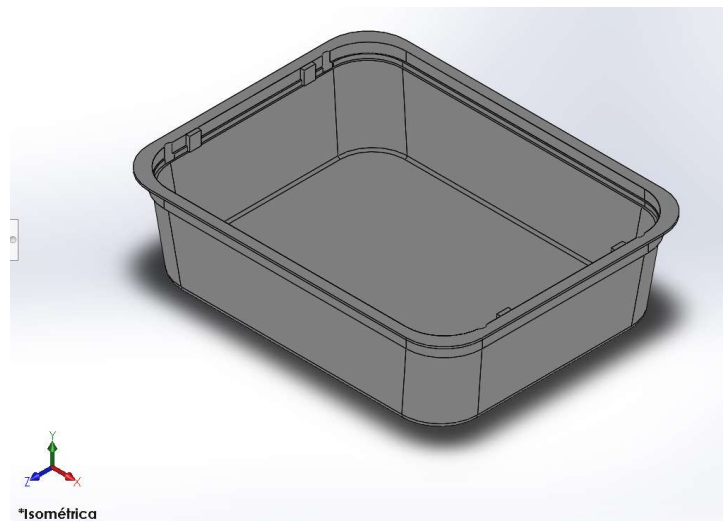


Figura. 19 Modelització de la safata real

El complement Simulation incorpora l'assaig estàtic que es basa en la resolució de la fórmula de VonMises. Per tal de poder realitzar la simulació, es necessari que prèviament es modelitzi la safata. La safata elaborada en aquest treball esta basada en una safata comercial que podem trobar el en comerç habitual Figura. 18. Un cop s'ha obtingut l'objecte modelitzat, per tal de ser estudiat, es necessari realitzar el mallat en petits elements de tot el volum, és a dir diferencials de volum, on cada diferencial de volum del mallat es tracta d'un volum finit individual que s'estudia i relaciona amb la resta de volums per obtenir el resultat final del comportament de la safata respecte la càrrega aplicada, tal i com s'observa a la Figura. 20. Cal destacar que la càrrega serà aplicada a la part interior central de la safata, simulant el pes que portaria la safata en cassos habituals. Per altre banda es important seleccionar l'àrea de subjecció de la safata. En aquest treball es simularan dues àrees de subjecció, una en direcció oposada a la càrrega i l'altre de forma perpendicular. Es va realitzar la mateixa simulació amb els plàstics convencionals esmentats anteriorment, PE, PP i PET, per poder fer un estudi comparatiu.



Figura. 20 Mallat de la safata

A més a més, el programari SolidWorks incorpora el complement Sustainability, el qual ens proporciona un informe per poder realitzar un Anàlisi de Cicle de Vida (ACV) a partir de la peça dissenyada. L'anàlisi del cicle de vida consisteix en un conjunt de tècniques articulades en un procediment objectiu i sistemàtic per identificar, classificar i quantificar les càrregues contaminants o impactes ambientals i els recursos materials i energètics associats a un producte, un procés o una activitat des de la seva concepció fins a la seva eliminació. Per aquesta raó, es va realitzar un informe per cada polímer. Per els materials compostos es varen fer els càlculs amb els valors extrets del informe de PLA i de la literatura (Joshi, 2008).

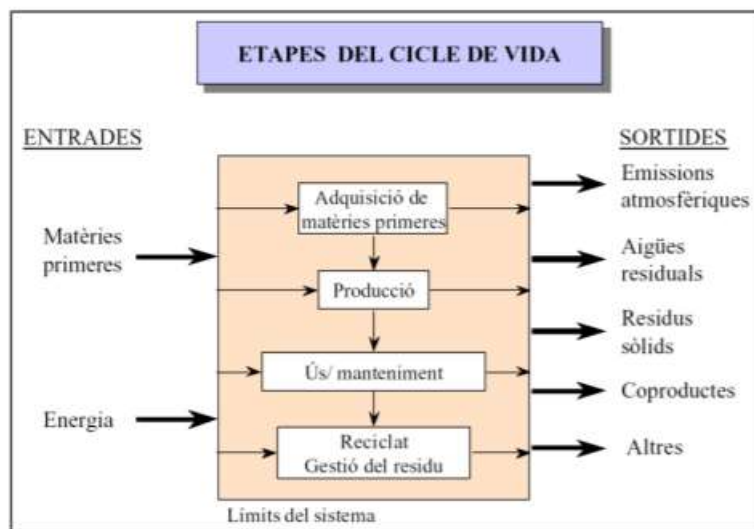


Figura. 21 Etapes del cicle de vida (Llop, 2020)

4. RESULTATS I DISCUSSIONS

Al llarg del següent capítol s'exposarà els resultats de la caracterització dels materials obtinguts amb una metodologia experimental, tot seguit de la modelització i simulació d'una safata a través del programari Solidworks. A continuació es mostren les nomenclatures utilitzades en aquests apartats.

- PLA(2-P), PLA(4-P) i PLA(8-P)
- PLA(2-NP), PLA(4-NP) i PLA(8-NP)

Les formulacions es denominen en funció del seu percentatge de reforç, on les formulacions aplicades son del 2, 4 i 8% per als corresponents percentatges de nanoargiles completament exfoliades en la matriu de PLA. També per el tipus d'argila utilitzades, polars (P) i no polar (NP) com s'esmenta en l'apartat de materials.

4.1 Comparativa de la metodologia convencional i la metodologia *Masterbatch*

En aquesta part del treball es compara l'efecte de la metodologia emprada respecte les propietats mecàniques i tèrmiques obtingudes. Tal i com s'ha descrit anteriorment es va utilitzar dues metodologies diferents: la producció dels materials en una mescladora Brabender, que simularia un procés habitual en l'indústria; i la metodologia del *masterbatch* on primer es prepara un *masterbatch* concentrat que posteriorment es mescla i dispersa en el polímer pur. La metodologia convencional, tot i que requereix de menor nombre d'etapes, tendeix a no aconseguir una bona dispersió dels nanoreforços. A més a més, per tal d'afavorir el mesclat normalment s'allarga el temps d'aquest, la qual cosa pot produir una degradació del polímer, mentre que la metodologia *masterbatch*, tot i l'addició d'una nova etapa, els temps de mesclat son molt més curts. Cal destacar també que ambdues metodologies tenen capacitat diferents, la metodologia Brabender o convencional té una capacitat de 45g, mentre que la metodologia *masterbatch* té la capacitat de produir 1Kg. A continuació es mostren les propietats mecàniques dels materials composts amb la matriu de PLA i el reforç de nanoargiles del 4% polars. Es va decidir realitzar aquesta prova amb les nanoargiles polars, ja que la polaritat d'aquestes hauria de presentar una problemàtica important per a la seva dispersió en el material. El percentatge triat és el percentatge entremig als proposats a la fabricació, degut a que un 2% resultava una quantitat bastant petita com per poder observar un efecte clar, i el 8% era un percentatge considerablement alt per a nanocomposites i era bastant probable que tot i les millores de mesclat es produïssin aglomeracions.

Taula 3 Propietats mecàniques dels materials compostos

	σ_t (MPa)	ϵ_t (%)	E_t (GPa)	σ_F (MPa)	ϵ_F (%)	E_F (GPa)	Energia fractura (KJ · m ⁻²)
PLA	49,9 ± 0,4	2,3 ± 0,2	3,4 ± 0,1	69,3 ± 0,9	2,3 ± 0,1	2,7 ± 0,1	25,8 ± 2,1
Masterbatch	49,0 ± 1,1	2,4 ± 0,1	4,0 ± 0,1	80,8 ± 4,4	2,6 ± 0,3	3,5 ± 0,1	17,2 ± 6,7
Brabender	47,0 ± 3,4	2,3 ± 0,3	3,9 ± 0,1	77,9 ± 2,1	2,5 ± 0,1	3,4 ± 0,1	22,9 ± 6,6

Com es pot observar a la Taula 3, per ambdues metodologies obtenim uns resultats molt similars tant a les propietats a tracció, flexió i impacte, que excepte en el cas de la resistència a l'impacte i la resistència a tracció, son superiors als obtinguts amb la matriu de PLA. Pel que fa a les resistències a tracció i flexió, s'observa una petita decaiguda de la resistència a tracció respecte al PLA pel que fa a la metodologia convencional o Brabender, que podria ser un indicatiu de una pitjor dispersió dels nanoclays. A la metodologia *Masterbatch*, aquesta decaiguda no es tan clara, només s'ha reduït un 1.8% la resistència. La tendència és repetir a la resistència a flexió, tot i que en aquest cas si que s'observa un increment de les propietats. Les resistències a tracció i flexió son propietats molt dependents de la interacció i dispersió dels reforços a l'interior de la matriu. La petita decaiguda observada a tracció no té perquè significar una pobre dispersió del reforç sinó un poca interacció nanoargiles-matriu, efecte esperable degut a les diferents polaritats de les dues fases. Per una altra banda, l'increment observat a la resistència a flexió podria ser degut a la combinació de les dues forces que es produeixen durant l'assaig (tracció i compressió), observant-se un major efecte del reforç. Mentre la resistència és una propietat molt dependent de la dispersió i sobretot de la interacció obtinguda entre matriu i reforç, el mòdul elàstic depèn principalment de la dispersió d'aquest reforç i és un bon indicatiu d'aquest. Els increments considerables observats tant al mòdul de Young com al mòdul a flexió indiquen una adequada dispersió d'aquest. Es considerable l'augment de la rigidesa d'aquest materials amb només un 4% de nanoargiles, considerant que son un reforç bastant tou, obtenint valors similars en alguns casos a PLA reforçat amb fibres naturals amb continguts superiors (L. Granda et al., 2016). Igual que anteriorment, les propietats obtingudes amb la metodologia *masterbatch* son superior.

La deformació d'un material compost tendeix a disminuir generalment degut a la introducció de discontinuïtats en la matriu degut al reforç, o la major rigidesa que podrien presentar aquests reforços. En el cas dels materials estudiats, la deformació es manté o fins i tot augmenta molt lleugerament en presència de les nanoargiles. Aquest efecte podria ser produït pel tipus de dispersió obtinguda a dins del material, on les cadenes del polímer son capaces d'intercalar-se en les capes d'argila, donant lloc a una millora de les propietats mecàniques.

Aquest fet portaria de nou a considerar una adequada dispersió, sent de nou també superior en el cas de la metodologia masterbatch (Raquez et al., 2013).

L'última propietat mecànica analitzada va ser la resistència a l'impacte mitjançant la metodologia Charpy. Aquesta propietat és l'única en la que s'observa un valor superior de la metodologia Brabender respecte a la masterbatch. Tot i això, en ambdós casos la resistència s'ha reduït respecte a la de la matriu, fet esperable degut a les discontinuïtats introduïdes en la matriu, que produeix que la seva interfase siguin punts probables de fractura. No està gaire clar el fet pel qual la metodologia masterbatch obté valors inferiors, però podria estar relacionat amb una millor intercalació de les nanoargiles, augmentant d'aquesta manera el volum d'interfase el qual és la regió més fràgil del material. Sobretot tenint en compte que aquesta interfase sembla ser bastant feble pel que s'ha observat anteriorment a les resistències a tracció i flexió.

En general, les propietats mecàniques analitzades presenten lleugers increments respecte al PLA, on la metodologia masterbatch obté valors superior. Aquest increment es relaciona a la literatura amb una intercalació i possible petita exfoliació de les nanoargiles, fet que sol ser difícil de aconseguir en processos "*melt-blended*" amb nanoargiles. Aquesta dispersió, intercalació i probable exfoliació donaria lloc a millors propietats barrera (Lai et al., 2014). No obstant, es conegut que l'addició de nanoargiles en matrius polimèriques pot afavorir la degradació d'aquestes (Iturrondobeitia et al., 2014), fins i tot durant processaments curts. La metodologia masterbatch afegeix una etapa més en la producció dels materials que podria haver produït una major degradació d'aquest. Les propietats tèrmiques d'aquests dos materials es van analitzar mitjançant TGA i DSC. A la Taula 4 es mostren els resultats obtinguts per TGA:

Taula 4 Anàlisi termogravimètrica per metodologia masterbatch i brabender

	Temperatura 5% (°C)	Temperatura 10% (°C)	Temperatura màxima (°C)	Residu a 700°C (%)
PLA	328	333	362	1,04
Masterbatch	326	337	364	4,12
Brabender	326	337	365	4,38

Ambdues metodologies no provoquen grans canvis en el procés de degradació del PLA. El rang de temperatures en el que s'ha perdut un 5% del pes de la mostra es desplaça lleugerament a temperatures inferiors (2 graus). No obstant, si que s'aprecia una millora

respecte al PLA quan la pèrdua de pes és del 10%, indicant que la degradació es desplaça cap a majors temperatures probablement degut a una estabilització per part de les nanoargiles. Aquest efecte es veu de nou reflectit en la temperatura on la velocitat de degradació és màxima. En el cas de la temperatura on la velocitat de degradació és màxima, si que s'aprecia una major temperatura per la metodologia *brabender* que per la metodologia *masterbatch*, però no es pot considerar molt significativa aquesta variació. El residu a 700°C, temperatura en la que es considera que s'ha consumit quasi tota la matèria orgànica, s'incrementa fins a un 4% pels nanocompostos, fet esperable ja que les nanoargiles son inorgàniques i no haurien de patir processos importants de degradació tèrmica en aquest rang de temperatura. Els resultats indiquen que la degradació del PLA no es veu afectada de forma significativa per l'addició d'una etapa addicional en el procés de *masterbatch* amb les argiles no polars. A continuació a la Taula 5 es mostren els resultats obtinguts per DSC:

Taula 5 Assaig de calorimetria diferencial d'escombrat per metodologia masterbatch i brabender

	Inici Tg (°C)	Final Tg (°C)	T crist freda (°C)	T fusió (°C)	H fusió (J/g PLA)	Cristal·linitat fusió (%)
PLA	57,7	60,8	104,3	167,5	50,2	53,6
<i>Masterbatch</i>	60,3	62,4	98,7	169,3	37,8	40,4
<i>Brabender</i>	59,9	62,5	101,4	168,8	39,8	42,5

La calorimetria diferencial de rastreig mostra les variacions en les principals temperatures de transició del PLA. La temperatura de transició vítria (Tg), pel PLA pur és de (57,7-60,8) en canvi per una metodologia *masterbatch* (60,3-62,5) i per la metodologia convencional (59,9-62,5) com es pot observar la Tg es troba desplaçada a majors temperatures en ambdues metodologies tot i tindre diferències poc significativament. Aquest increment de la Tg es troba associat a la presència de les nanoargiles de forma almenys intercalada, que limiten el desplaçament de les cadenes amorfes de PLA. La temperatura de cristal·lització freda (Tc) està relacionada amb un procés endotèrmic en el que les cadenes de PLA son reordenades i cristal·litzen. Respecte a la matriu de PLA, totes dues metodologies mostren una reducció d'aquesta temperatura, obtenint un 5% menys per la metodologia *masterbatch*. La caiguda d'aquesta temperatura pot estar associada a un efecte nucleant de les nanoargiles. És un efecte més usual en materials intercalats que en materials exfoliats, ja que s'afavoreix la nucleació però sovint la mida dels cristalls es menor, al contrari que en materials exfoliats on tot i haver poc efecte nucleant la mida dels cristalls sol ser major (Krikorian & Pochan, 2004). Finalment, la temperatura de fusió s'incrementa lleugerament en els nanocompòsits. Aquest increment és comú i esperable en nanocompostos amb nanoargiles. Tot i això, la presència

de les nanoargiles produeix una caiguda de la cristallinitat en el material processat important respecte al PLA. Per una metodologia masterbatch s'obté una reducció de 13,2% mentre que per una metodologia convencional redueix un 11,1%. No obstant, aquesta caiguda de la cristallinitat no és usual en materials intercalats, ja que la intercalació sol afavorir el procés de nucleació, però sí que es comuna en materials exfoliats, on l'efecte nucleant és molt reduït, però sí que obté cristalls més perfectes. Tot i això, aquesta caiguda també podria estar relacionada amb la pobre interfase observada entre matriu i nanoargila, que podria dificultar l'efecte de la nucleació.

4.2 Estudi de la caracterització dels materials compostos

4.2.1 Densitats

Es va analitzar l'efecte de l'addició d'aquests nanoreforços a la matriu de PLA. Un dels principals desavantatges que presenta el PLA respecte el PP i el PE és la seva major densitat. Aquesta major densitat implica que durant el seu transport, un mateix producte amb les mateixes mides i volum, fabricat amb PLA en comparació amb un de PP o PE té un major consum de combustible, i per tant un major impacte ambiental i consum econòmic. L'addició de les nanoargiles, tot i la seva quantitat molt reduïda pot disminuir la densitat del materials ja que les nanoargiles presenten densitats molt baixes en comparació. La Taula 6 mostra les densitats teòriques i les experimentals per cada formulació.

Taula 6 Densitats

	$\rho_{\text{teòrica}} (\text{g} \cdot \text{ml}^{-1})$	$\rho_{\text{picnòmetre}} (\text{g} \cdot \text{ml}^{-1})$	$\rho_{\text{proveta}} (\text{g} \cdot \text{ml}^{-1})$
PLA(2-P)	1,23	1,36	1,07
PLA(2-NP)	1,21	1,37	1,10
PLA(4-P)	1,18	1,27	1,17
PLA(4-NP)	1,18	1,29	1,08
PLA(8-P)	1,12	1,41	1,12
PLA(8-NP)	1,02	1,35	0,97

Les densitats experimentals es van obtenir mitjançant un picnòmetre i observant el volum desplaçat amb la proveta. Aquesta última mesura es va realitzar després d'obtenir els resultats del picnòmetre que es diferenciaven molt de les densitats teòriques. El PLA verge té una densitat de $1,24 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Al comparar la densitat de PLA amb les densitats teòriques dels materials compostos, s'observa que com més alt és el contingut d'argila en els materials compostos menor és la densitat del polímer. Es pot exemplificar amb el cas del PLA(8-P) i

PLA(8-NP) on les densitats són les més baixes dels materials compostos. La inclusió d'una fase menys densa en el material compost comporta una baixada de la densitat del compost. Per la mateixa raó dintre de la mateixa formulació es pot observar com el material compost amb argiles polars té una densitat superior, com a conseqüència, que l'argila polar té una densitat $0,779 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ mentre que l'argila no polar de $0,336 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$. No obstant, aquestes densitats no concorden amb les obtingudes experimentalment. S'esperava una disminució o un manteniment de la densitat degut a que si el material estigues molt exfoliat el volum es podria mantenir molt similar o incrementar molt lleugerament. No obstant, les mostres estudiades per picnòmetre mostren una varietat de resultats sense una tendència clara. Aleshores, es va utilitzar una proveta volumètrica per estudiar el canvi de volum que es produeix al introduir el material, en molta més quantitat, ja que el picnòmetre limita molt més la quantitat en pes i per tant la diferència de volum. L'inconvenient de fer l'assaig amb una proveta es que no podem obtenir tanta precisió com amb el picnòmetre com a conseqüència de la instrumentació, per contra, es van trobar uns resultats més propers als teòrics. Cal remarcar que les provetes del material injectat aparentment són contínues, és a dir, no tenen cap anomalia. Aquestes diferències en els resultats poden ser degudes a imperfeccions en els materials. Una d'elles és la porositat produïda per l'aparició de gasos durant el seu processat i per tant generant un espai buit en el material, el porus. L'altre pot ser la presència d'un petit percentatge d'humitat al material per no haver-se assecat bé. En ambdós casos, el pes o el volum dels trossos de les provetes agafades no serien correctes ja que en el pes dels materials compostos tindrien aire o aigua. Per una altra banda, podria ser que les nanoargiles s'inflexin, sobretot les polars, o que al tallar els talls de provetes es creessin fractures en el material que no s'observen a simple donant lloc a errors de la mesura. Caldrà realitzar més estudis per tal de determinar quin és l'error.

4.2.2 Assaig a tracció

En aquest capítol s'estudia la influència del percentatge d'argila i el tipus sobre el comportament mecànic a tracció del PLA. A la Taula 7 es mostra els resultats obtinguts dels materials per la resistència a tracció (σ_t), la deformació (ϵ_t) i mòdul de Young (E_t). Cal remarcar que els valors extrets tenen certes variacions en el mateix material com a conseqüència de la qualitat i geometria de la proveta. Com a consegüent, s'han extret cinc resultats del mateix material per tal d'obtenir la mitjana i desviació estàndard de cada assaig com es mostra a la Taula 7, d'aquesta manera l'error entre assajos amb igual velocitat de deformació és mínim.

Taula 7 Resultats de l'assaig a tracció

	σ_t (MPa)	ϵ_t (%)	E_t (MPa)
PLA	49,9 ± 0,4	2,3 ± 0,2	3,4 ± 0,1
PLA(2-P)	56,5 ± 1,0	2,8 ± 0,2	3,9 ± 0,2
PLA(2-NP)	52,8 ± 1,5	2,5 ± 0,2	4,2 ± 0,1
PLA(4-P)	49,0 ± 1,1	2,5 ± 0,1	4,0 ± 0,1
PLA(4-NP)	48,9 ± 2,8	2,2 ± 0,2	4,6 ± 0,2
PLA(8-P)	39,4 ± 8,5	1,7 ± 0,4	4,2 ± 0,1
PLA(8-NP)	31,0 ± 6,4	1,6 ± 0,6	5,0 ± 0,3

La incorporació de les nanoargiles, independentment de la seva polaritat, ha donat lloc, en general, a baixades de resistència mecànica a tracció respecte el PLA pur. Aquest efecte es pot relacionar amb l'establiment d'una interacció química molt feble argila-matriu. D'altra banda les reduccions de propietats mecàniques han estat molt diferents en funció de l'argila utilitzada. Una comparativa de la resistència mecànica d'aquests materials és mostrada en la Figura. 22. En aquesta figura es pot observar que la incorporació d'argila provoca pèrdues significatives de la resistència mecànica en tot el rang de percentatge de reforç, exceptuant el 2%. El cas més significatiu és el de l'argila no polar, el qual dona lloc a pèrdues de resistència mecànica que van des del 2% al 61% per el 4 i 8 % de reforç. L'únic cas on es pot veure un increment del 12% per les argiles polars i d'un 6% per les argiles no polars és amb un 2% de reforç demostrant ser favorables ja que manté la tensió final a un nivell acceptable per sobre del PLA pur. Aquest increment podria estar relacionat amb la possible exfoliació de les nanoargiles, que normalment en processos *melt-blend* només es pot obtenir en continguts de nanoargiles molt baixos. Un clar exemple de la literatura són els nanocompòsits exfoliats a base de nilons-6 preparats segons diferents mètodes o intercalats a base de PMC els nanocompòsits mostren un augment de la tensió en la ruptura, que s'explica normalment per la presència d'interaccions polars (PMC) i fins i tot iòniques (nilons-6 empeltat en les capes) entre el capes de polímer i silicat. Aquest augment sembla ser molt més pronunciat en el cas del niló-6 que té tant una estructura exfoliada com enllaços iònics amb les capes de silicat. Així també com en el cas d'un nanocompòsit amb matriu de poliestirè(PS) intercalat, la tensió de tracció final és inferior en comparació amb la matriu de PP i més caigudes per un contingut de reforç més alt. Aquesta falta de propietats s'atribueix al fet que només existeixen interaccions febles en la interfície de poliestirè i argila, contràriament a les composicions prèvies en les quals poden produir-se interaccions polars (més fortes), enfortint la interfície de la matriu (Alexandre & Dubois, 2000).

Altrament, les nanoargiles polars provoquen un major increment de resistència mecànica, comparat amb les no polars. Aquest fet és bastant inesperable, ja que les argiles no polars haurien de presentar una millor adhesió interfacial entre el PLA i les argiles en comparació del PLA amb les argiles polars. Aquests menor efecte de les argiles polars que si que mostren millores en la literatura podria estar relacionat amb una degradació del PLA durant el segon processat degut a la formació de radicals provinents de la degradació del contingut orgànic de les nanoargiles. Cal considerar que amb la metodologia *masterbatch* s'ha afegit una altra etapa de processament tèrmic que tot i la seva curta durada podria ser capaç de produir aquesta degradació.

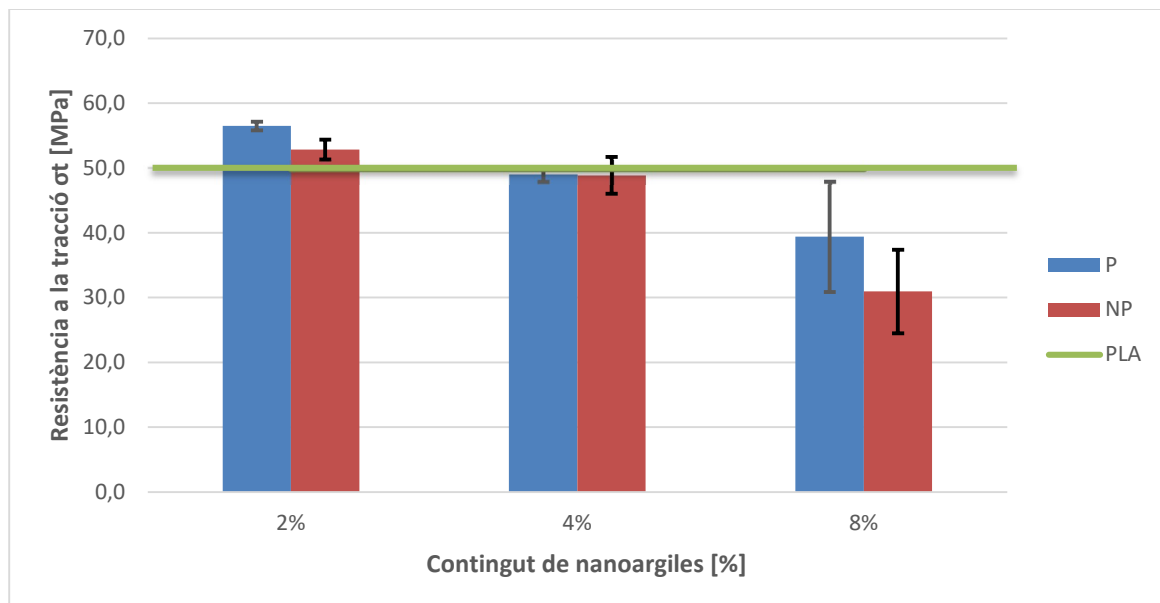


Figura. 22 Resistència a la tracció σ_t segons el contingut de nanoargiles

El mòdul de Young (o mòdul de tensió), que expressa la rigidesa al començament d'un assaig de tracció, s'incrementa amb l'addició de les nanoargiles al material tal i com podem observar a la Taula 7 i més clarament a la Figura. 23. L'addició de nanoargiles polars incrementa el mòdul de Young de forma no lineal en augmentar la quantitat de reforç en un amb un 16% pel PLA 2%, 17% pel PLA 4% i un 20% pel PLA 8% en comparació amb el PLA pur. Atès que la presència de les nanoargiles en la matriu dificulta la mobilitat de les cadenes polimèriques, fet que permet incrementar la rigidesa del sistema. En canvi, pels materials reforçats amb argiles no polars s'obté un increment del mòdul de Young més significatiu que per les argiles polars probablement perquè aquestes es dispersen millor en el compost. No obstant, per a cada percentatge dels materials compostos i per ambdós tipus d'argiles es mostra un augment no lineal del mòdul de tracció relatiu com a conseqüència d'una disminució de la fracció de partícules intercalades amb major contingut de reforç en els materials compostos. Una altra possible explicació seria tenir en compte una variació contínua de la relació mitjana d'aspecte

de les partícules primàries, disminuint quan el contingut de reforç s'incrementa (Alexandre & Dubois, 2000). Altrament, Zilg i altres han informat de millores de la rigidesa bastant febles en el cas dels epoxídics curats amb anhidrid nanocompòsit quan es van observar veritables estructures exfoliades. Per a aquests autors, la veritable clau de la millora de la rigidesa de la matriu resideix en la formació d'assemblatges supramoleculars obtinguts per la ressonància de nanopartícules laminades anisotròpiques disperses. També descriuen un efecte de rigidesa quan la montmoril·lonita es modificada per un catió orgànic funcionalitat (grups d'àcid carboxílic o hidroxil) que pot interactuar amb la matriu durant el curat. (Zilg et al., 1999)

Cal afegir que com més elevat es el valor del mòdul de Young més àrea es te sota la corba on ens indica la resiliència d'un material, per tant, el PLA amb un 8% de nanoargiles és el material que necessita més energia per deformar-se. A més a més, el mòdul de *Young* ajuda a predir com s'allarga la proveta.

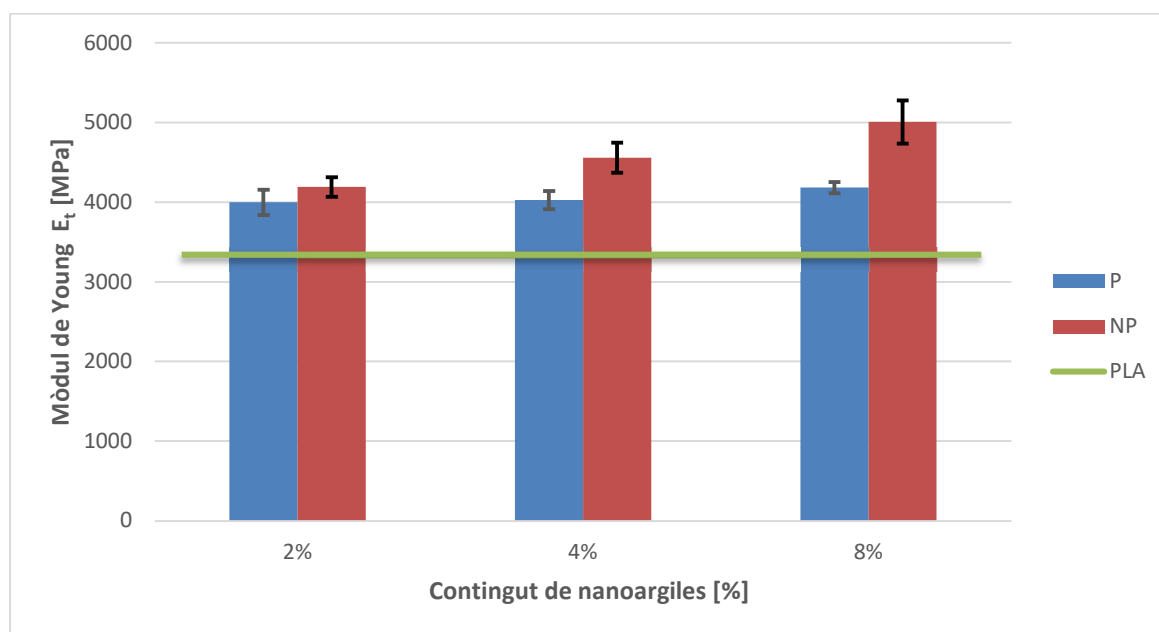


Figura. 23 Mòdul de Young segons el contingut de nanoargiles

Un altre factor important és la capacitat de deformació d'aquests materials, mostrada a la Figura. 24. Com es pot observar en aquesta figura, l'increment del percentatge d'argila porta associada una pèrdua en la capacitat de deformació. Aquesta perduda de capacitat de deformació es atribuïda a la baixa difusió de les cadenes polimèriques amb les argiles a l'interior de la matriu. Cal destacar que l'existència d'un component de reforç rígid en el si de la matriu polimèrica milloren les propietats mecàniques però usualment provoca la decaiguda de la deformació. A més a més, la disminució del volum lliure al voltant de les cadenes polimèriques per adició de l'argila dificulta la seva mobilitat fent que la seva deformabilitat sigui

inferior. Un fet destacable és que el guany es molt elevat per tots els nanocomposit excepte pel la formulació del 8% indicant que per percentatges inferiors al 4% en el reforç de la matriu existeix una adequada cohesió entre matriu-argila. També cal destacar l'increment experimentat per les formulacions amb argiles polars respecte les argiles no polars. L'argila polar és mes deformable a comparació de l'argila no polar probablement perquè es degraden les cadenes polimèriques quan es reforça el material amb argiles no polars, però tot i això els resultats obtinguts són favorables ja que obtenim resultats majors que el resultat teòric del PLA pur.

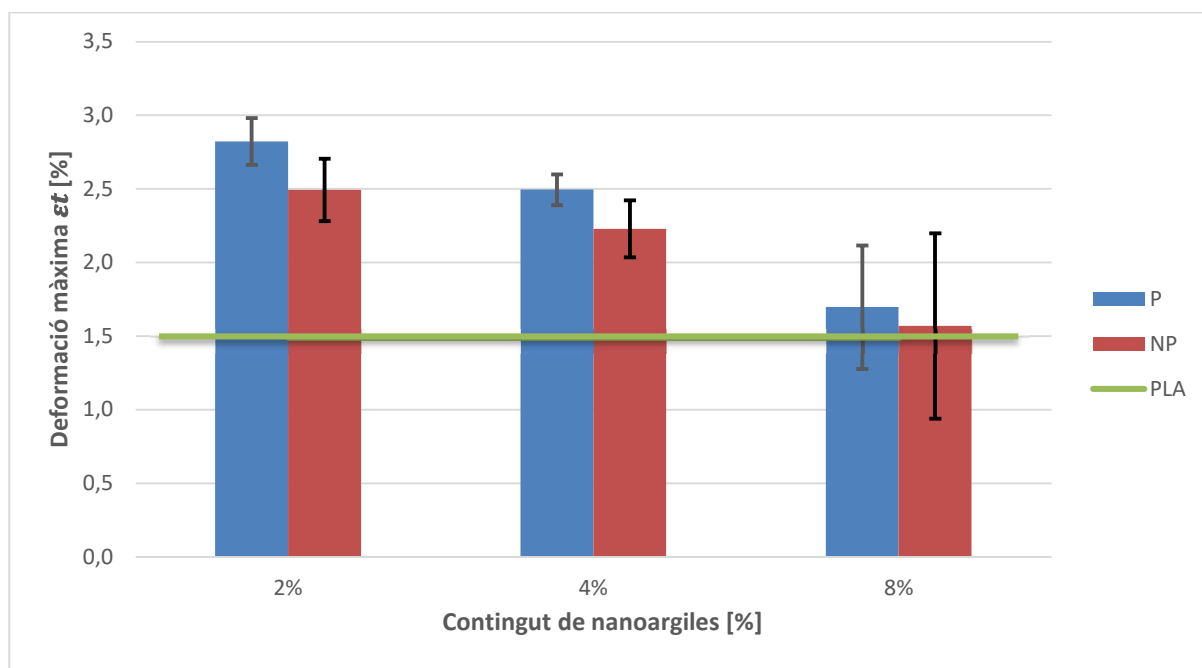


Figura. 24 Deformació màxima en % segons els contingut de nanoargiles

4.2.3 Assaig a flexió

A la Taula 7 Resultats de l'assaig a tracció es mostren els resultats obtinguts de resistència, mòdul de Young i deformació dels assajos realitzats a flexió.

Taula 8 Resultats de l'assaig a flexió

	σ_F (MPa)	ϵ_F (%)	E_F (GPa)
PLA	69,3 ± 0,9	2,26 ± 0,13	2,7 ± 0,1
PLA(2-P)	87,6 ± 1,0	2,80 ± 0,07	3,3 ± 0,2
PLA(2-NP)	81,8 ± 3,2	2,37 ± 0,16	3,6 ± 0,1
PLA(4-P)	80,8 ± 4,3	2,59 ± 0,26	3,5 ± 0,1
PLA(4-NP)	72,0 ± 5,5	1,88 ± 0,28	3,8 ± 0,2
PLA(8-P)	49,6 ± 4,1	1,50 ± 0,20	3,5 ± 0,2
PLA(8-NP)	37,3 ± 4,3	0,88 ± 0,12	4,2 ± 0,2

L'assaig a flexió exerceix forces que actuen sobre un cos que tendeixen a induir una sol·licitació de tracció en una part de la seva secció transversal, i una sol·licitació de compressió en la secció restant, llavors el cos està sotmès a flexió. Com a resultat, la força aplicada produeix diferents càrregues: tracció i compressió. La combinació de les dues forces provoca que la resistència a flexió sigui superior a la resistència a tracció tal i com s'ha esmentat anteriorment. No obstant això, els resultats dels esforços a flexió pels materials compostos biodegradables són anàlegs als obtinguts sota esforços a tracció, inclús millorant alguna propietat degut a trobar-se sotmesos a càrregues de tracció i compressió.

Com es pot observar la resistència a flexió decreix de manera lineal conforme augmenta el contingut de nanoargiles. Cal recordar que la resistència a flexió al igual que a tracció són propietats molt dependents de la interacció i dispersió dels reforços a l'interior de la matriu. Com es pot observar per els materials fins a un 4% de contingut en argiles s'observa un increment a comparació de l'assaig a tracció, la resistència a flexió per aquest percentatge en argila es superior a la resistència del PLA pur com a possible conseqüència de la combinació de les dues forces que es produeixen durant l'assaig (tracció i compressió), observant-se un major efecte del reforç. En canvi per un 8% de contingut d'argiles la resistència mecànica al igual que a l'assaig a tracció segueix tenint una baixada respecte el PLA pur, probablement degut a la presència d'aglomeracions. També s'observa com es produeixen increments molt lleugers de resistència a la flexió per als materials modificats amb les nanoargiles polars respecte les nanoargiles no polars, ja que com ocorria en els esforços a tracció el *Nanoclays hydrophilic bentonite* ofereix una millor capacitat de reforç.

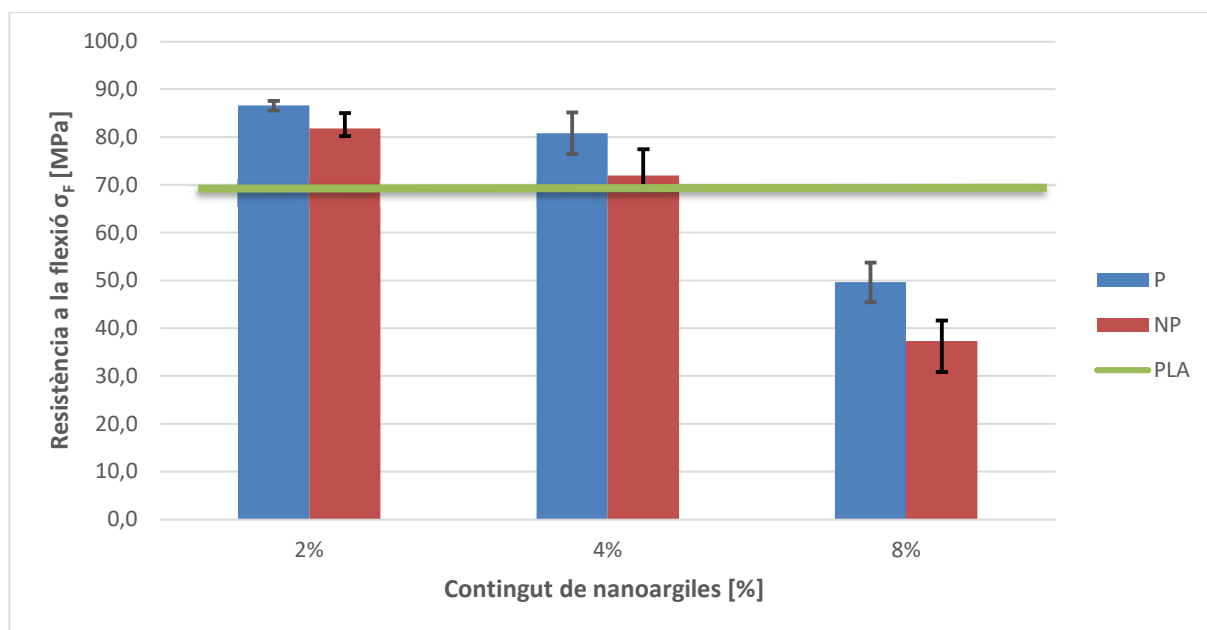


Figura. 25 Resistència a la flexió (σ_f) segons el contingut de nanoargiles

A la Figura. 26 es mostra el mòdul de Young on es pot observar que segueix la mateixa tendència que en l'assaig a tracció. L'impacte del reforç d'argiles es reflecteix en aconseguir el mòdul a flexió fins a 1,5 vegades més alt que el PLA pur. Cal recordar que el mòdul elàstic depèn principalment de la dispersió d'aquest reforç i és un bon indicatiu per corroborar el resultat de resistència mecànica. Els increments considerables observats al mòdul de Young indiquen una adequada dispersió del material compost. En aquest cas però, s'observa que com més contingut de argila més alt es el mòdul de Young amb un màxim de 4189 (MPa) amb el PLA(8-NP). Aquest resultat era inesperat ja que com hem comentat abans el mòdul de Young ens informa sobre la dispersió del material, per tant com més alt es el valor millor dispersió té el material compost. Aquest resultat podria estar relacionat amb una menor intercalació de les nanoargiles, ja que tot i que les partícules d'argiles es dispersen, el polímer es incapaç d'intercalar-se. Els resultats estarien relacionats, ja que anteriorment hem observat una decaïda en la resistència a flexió pel PLA(8-NP).

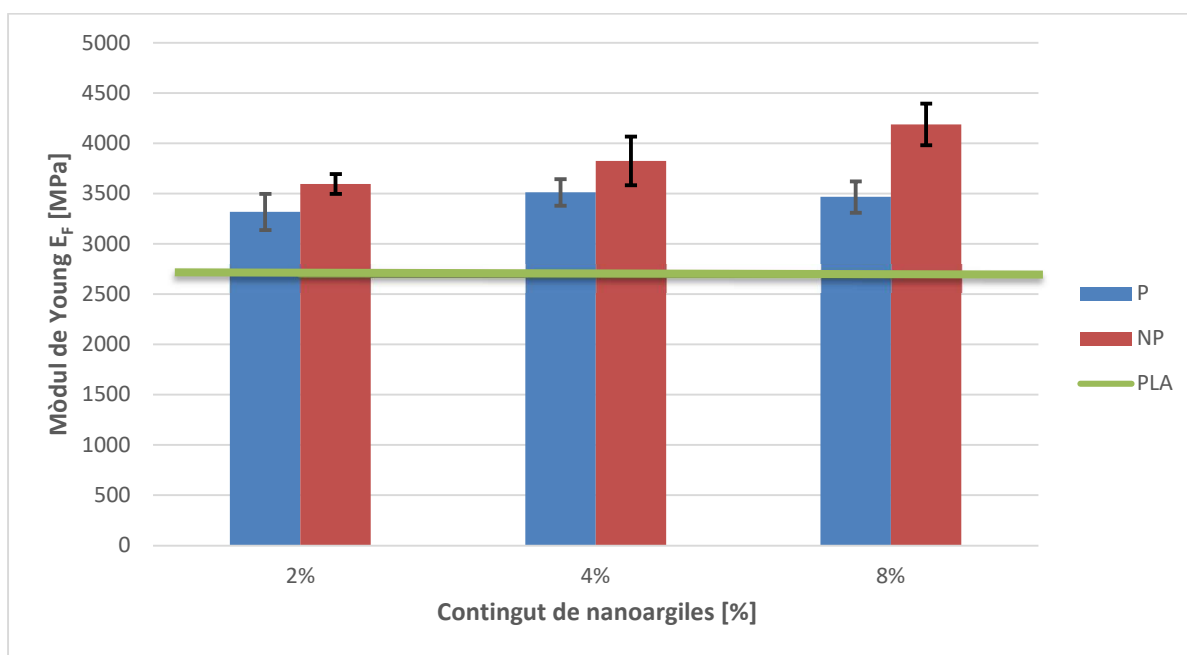


Figura. 26 Mòdul de Young segons el contingut de nanoargiles per assajos a flexió

La deformació màxima segueix la mateixa tendència que la resistència com podem observar en la Figura. 25 i Figura. 27, és a dir, decreix conforme augmenta el percentatge de reforç. Cal destacar també que pel 2%, i pel 4% les argiles polars tenen millor comportament que la matriu sola de PLA. Igual que ocorre en l'assaig a tracció, s'observen diferències significatives atribuïdes a la diferent argila afegida, fet que novament és comú a altres materials composts oposats en la bibliografia (Karmaker, 1996).

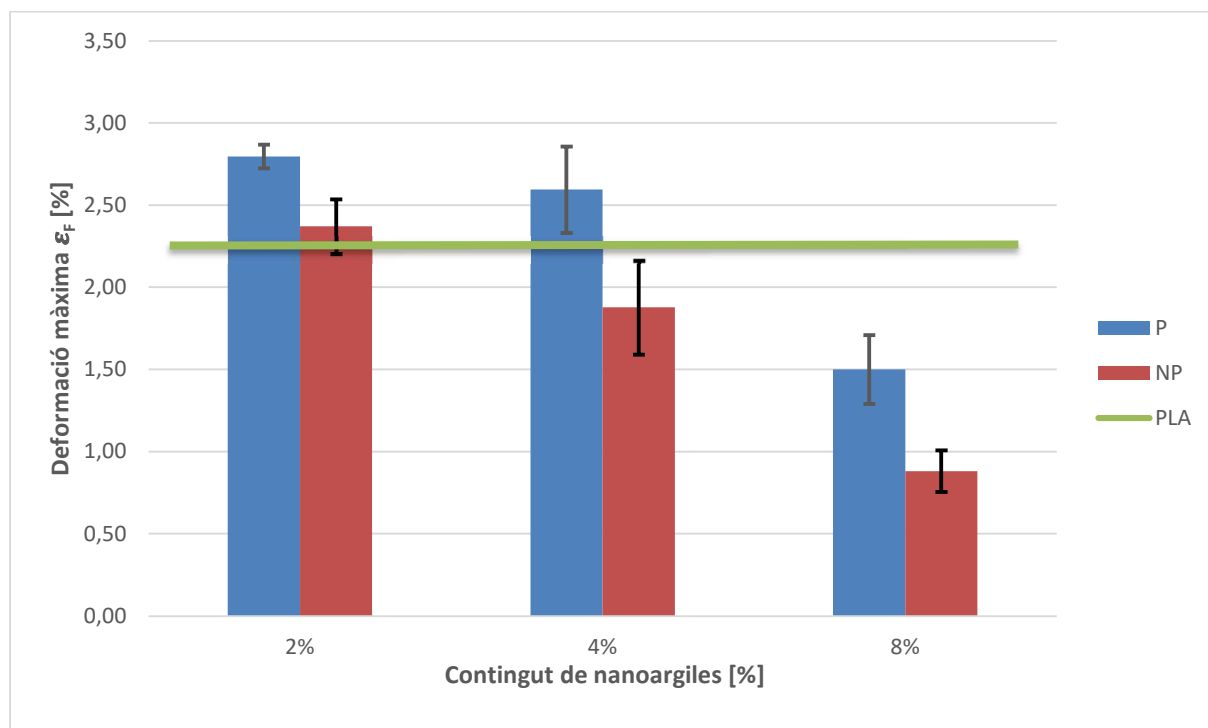


Figura. 27 Deformació màxima en % segons els contingut de nanoargiles per assajos a flexió

4.2.4 Anàlisis termogravimètrica (TGA)

La Taula 9 mostra les temperatures de pèrdua d'un 5% de pes, d'un 10%, la temperatura on la velocitat de degradació és màxima i el residu.

Taula 9 Anàlisis termogravimètrica dels materials compostos

	T _{5%} (°C)	T _{10%} (°C)	Temperatura màxima(°C)	Residu a 700°C (%)
PLA	328	333	362	1,04
PLA(2-P)	328	338	367	2,28
PLA(2-NP)	323	334	364	0,71
PLA(4-P)	326	337	364	4,12
PLA(4-NP)	320	333	369	2,78
PLA(8-P)	318	332	365	6,57
PLA(8-NP)	304	326	367	5,33

S'observen dues tendències diferenciades en les dades obtingudes en el TGA: La primera, que l'addició de nanoargiles polars té un menor efecte sobre la degradació del PLA en comparació amb les no polars; i la segona, que l'augment del contingut de nanoargiles afavoreix el procés de degradació. Aquests fets son clarament apreciables a les temperatures on la pèrdua és del 5 i el 10%. En la T_{5%}, s'observa que l'adició de 2 i 4% de nanoargiles

provoca poc efecte en aquesta temperatura, desplaçant-la un màxim de 2 graus menys en el material amb un 4%. L'addició del 8% provoca una decaiguda de 10°C. En canvi, en el cas de les no polars, un 2% de nanoargiles ja produeix una caiguda de 10°C, que arriba fins a 24°C pel material amb un 8% de no polars. Un efecte similar s'observa a la $T_{10\%}$ on la pèrdua de pes comença a ser significativa. En aquest cas, les nanoargiles polars es desplacen cap a majors temperatures, excepte el 8% que es troba 1°C per sota de la del PLA, efecte esperable degut a que la presència de nanoargiles estableixen normalment la degradació de la matriu. En canvi, l'efecte de les no polars es diferent, on el 2% i el 4% mostren poca o cap diferència amb el PLA, però el 8% sí que mostra una davallada de 7°C. Aquests resultats porten a considerar que existeix una degradació del PLA degut a la presència de les no polars durant el seu processat, obtenint cadenes més curtes. A més a més els resultats concorden amb els observats a les propietats mecàniques on la resistència i la deformació cauen significativament als materials amb argiles no polars. Aquest efecte potser té a veure amb l'agent modificador del nanoclay. D'altre banda també ha estat observat per altres autors per a la termodegradació del PLA termoprocessat i s'atribueix a aquest efecte d'hidròlisi parcial de les cadenes durant el tractament tèrmic i que podria estar relacionat amb el compost que modifica superficialment les nanoargiles no polars (Sin; & Tuen; , 2019).

Les temperatures corresponents a la màxima velocitat de degradació és mantenen superiors a les del PLA, i en aquests cas, les no polars mostren en grans quantitats valors superiors a les polars. Aquest efecte ve derivat del tipus d'interacció obtingut entre la matriu i les nanoargiles (Darie et al., 2014). Un altre efecte important de l'addició d'argiles estava relacionat amb el residu oposat a 700 °C. Es va observar que l'addició d'argila polar augmentava el seu contingut des del 2,28%, obtingut en PLA amb un 2% d'argila, fins a 6,57% quan el 8% de les argiles polars es van afegir al material compost. Aquest augment va ser relacionats amb els extractes i compostos inorgànics continguts en el reforç que no es van degradar totalment (López et al., 2012). Cal esmentar que les nanoargiles no polars obtenen valors molt inferiors als esperats degut a la degradació del component orgànic superficial. Finalment, a partir del anàlisi TGA, es va observar que la degradació de les argiles es va produir a temperatures més altes que les del processament, temperatures dels compostos corresponents, permeten la preparació d'aquests compostos

4.2.5 Assaig Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)

L'assaig de calorimetria diferencial de rastreig (DSC) ens mostra mitjançant termogrames els comportaments de fusió i cristallització dels materials compostos. A continuació es gràfica

un termograma amb totes les formulacions dels materials compostos. A més a més, a les Figura 29 fins la 31 es gràfiquen els termograma per cada percentatge per tal de poder comparar l'efecte del tipus de nanoargila. En els termogrames es mostra la segona fusió del DSC, després d'esborrar la història tèrmica del material ja que el procés d'injectar els materials per obtenir les provetes al fer-se amb dies diferents, els materials no estaven a les mateixes condicions d'humitat, temperatura, etc., degut a que la meteorologia pot variar i això interfereix en el procés de refredament dels materials. A la Taula 10 es resumeix de forma quantitativa les dades obtingudes dels termogrames.

Taula 10 Assaig de Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) dels materials compostos

	Inici Tg (°C)	Final Tg (°C)	T crist freda (°C)	T fusió (°C)	H fusió (J/g PLA)	Cristal·linitat fusió (%)
PLA	57,7	60,8	104,3	167,5	50,1	53,6
PLA(2-P)	59,7	62,4	98,3	168,7	39,4	42,1
PLA(4-P)	60,3	62,4	98,7	169,3	37,8	40,3
PLA(8-P)	59,5	62,2	99,4	168,4	40,3	43,1
PLA(2-NP)	59,2	62,2	99,4	168,5	39,2	41,9
PLA(4-NP)	59,1	61,6	98,5	168,4	38,3	40,9
PLA(8-NP)	57,9	61,0	98,9	168,4	41,1	44,0

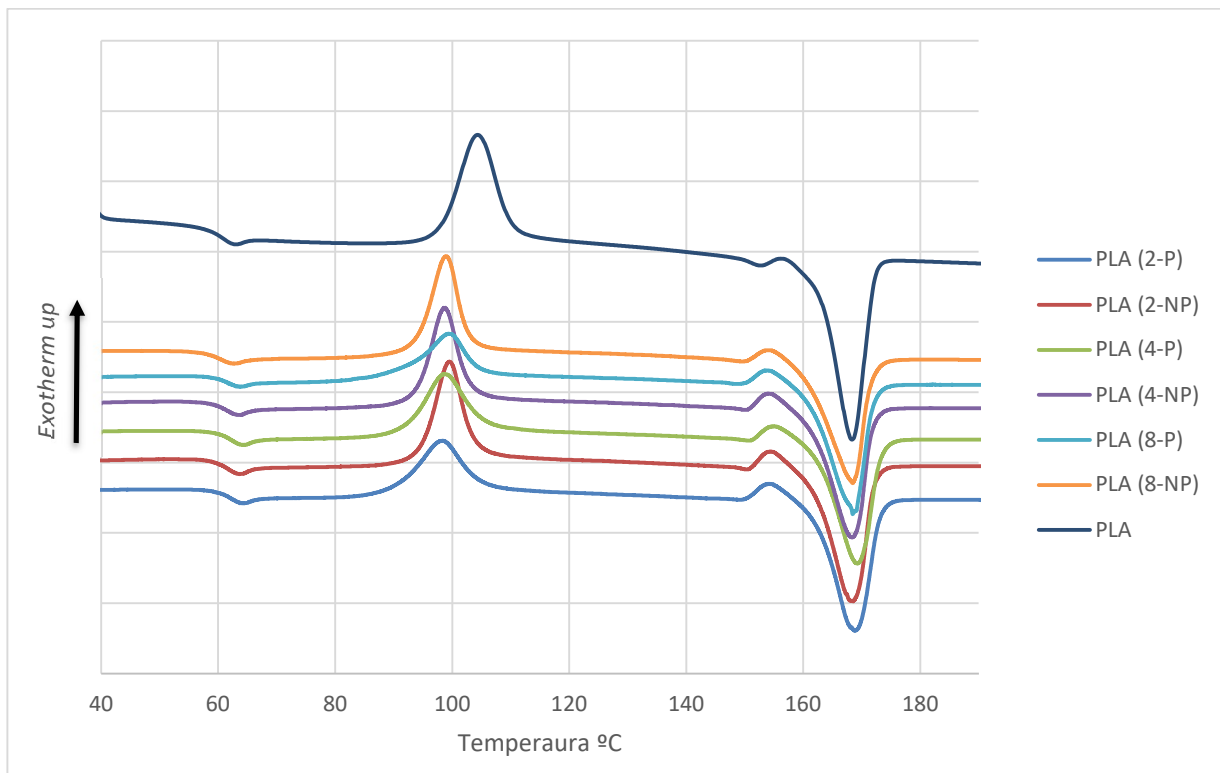


Figura. 28 Termogrames de la segona fusió al DSC del PLA i els compòsits.

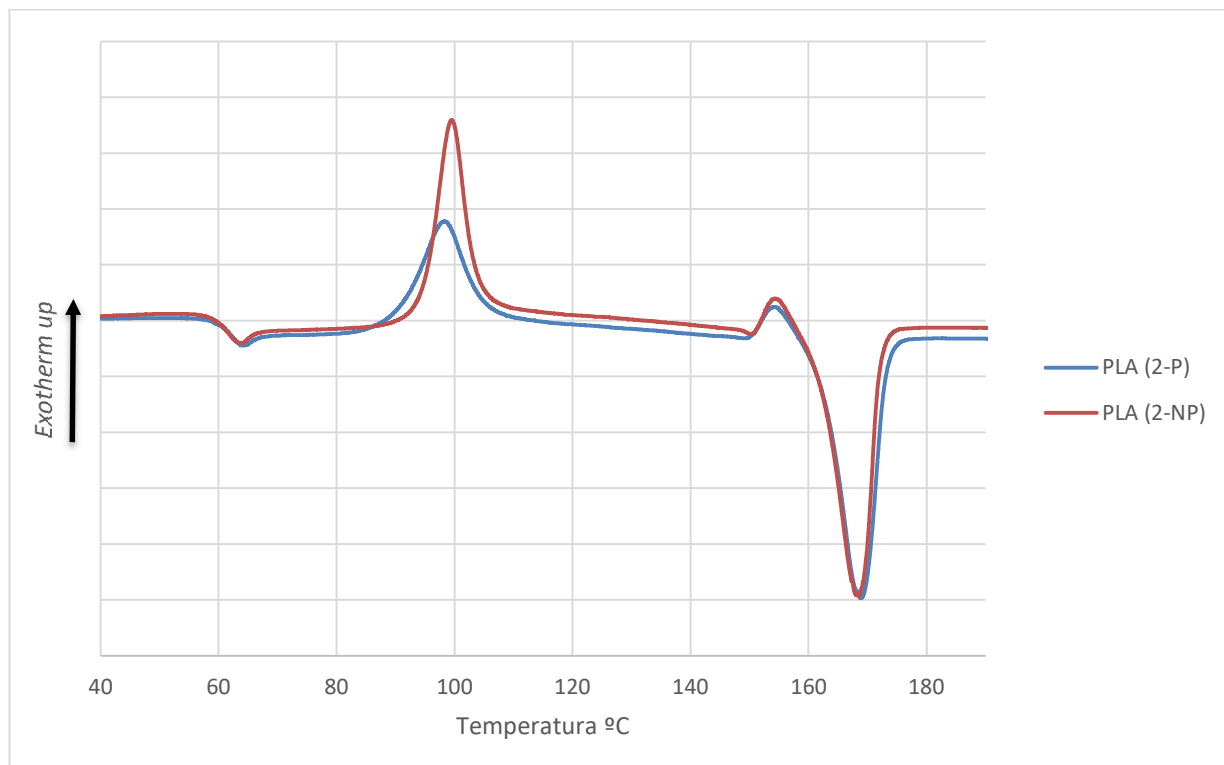


Figura. 29 Termogrames de la segona fusió al DSC del PLA amb un 2% de nanoargiles.

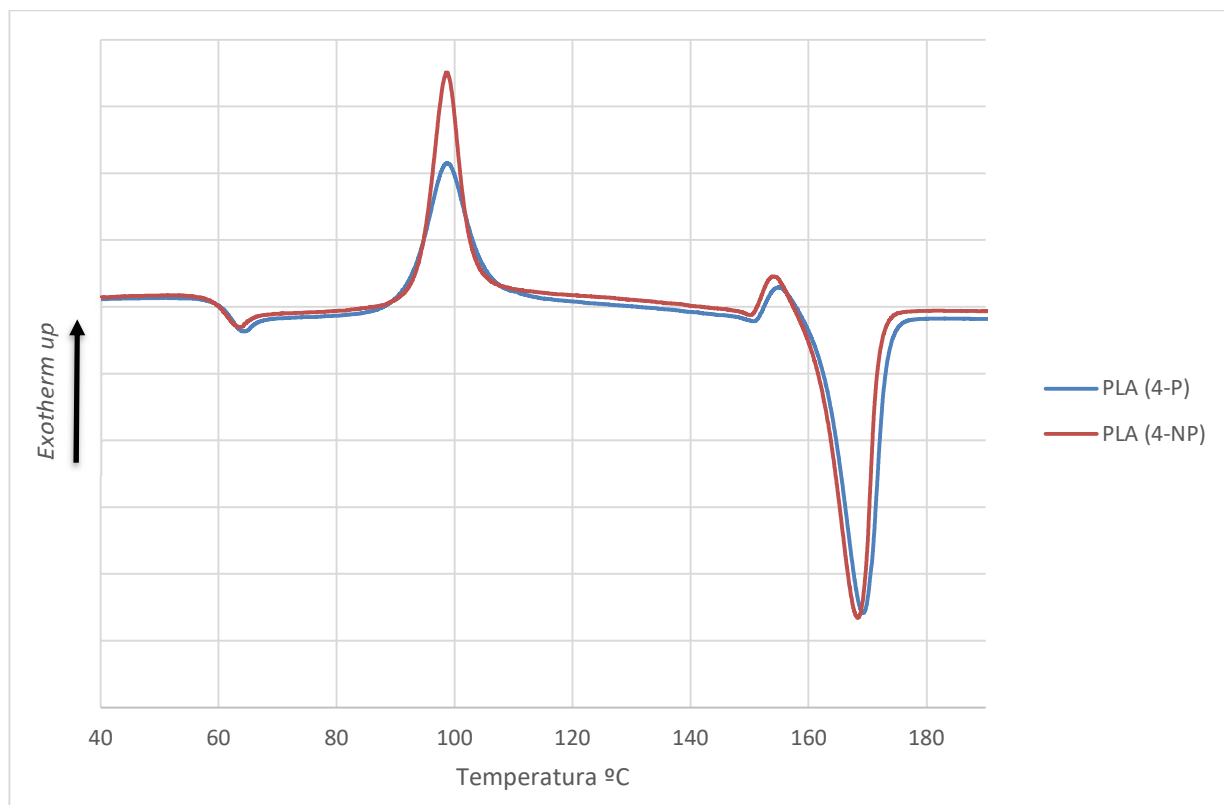


Figura. 30 Termogrames de la segona fusió al DSC del PLA amb un 4% de nanoargiles.

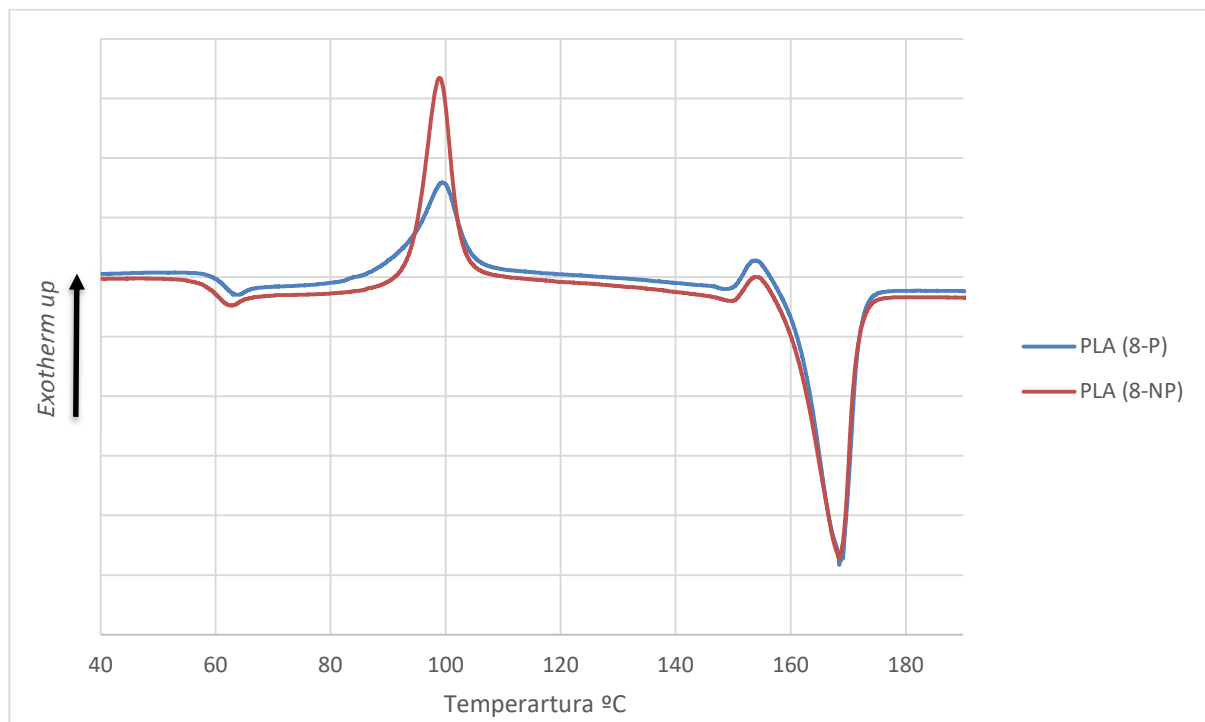


Figura. 31 Termogrames de la segona fusió al DSC del PLA amb un 8% de nanoargiles.

La transició vítria (T_g) del PLA va ser al voltant de 60 °C i es desplaça a majors temperatures per els compostos amb el reforç de les argiles, la qual cosa indica una restricció de la mobilitat de la cadena de PLA per la seva presència. Cal destacar, que en el cas materials no polars, aquests desplaçament son menors i quasi inapreciables amb el PLA(8-NP). Aquest efecte podria estar degut a una pitjor intercalació o amb la disminució de les cadenes de PLA degut a la degradació. Ambdós efectes concordarien amb els resultats observats a la cristal·lització freda.

Durant el segon escalfament es va observar que la temperatura de cristal·lització freda (T_c), definit en el màxim del pic exotèrmic, va sofrir una lleugera disminució per a tots els compostos reforçats. L'aparició d'aquest pic es relaciona amb la baixa taxa de cristal·lització del PLA quan es compara amb altres polímers semi cristal·lins com el PP (L. A. Granda et al., 2016; Thomas, 2001). No obstant, la disminució de la temperatura de la T_c pot ser conseqüència de que la matriu polimèrica ja s'havia cristal·litzat durant el refredant la mostra, necessitant una temperatura més baixa per a continuar creixent els cristalls ja formats, i estaria de nou relacionada amb l'efecte nucleant de les nanoargiles en forma intercalada. Tot i això, els pics son totalment diferents entre les mostres polars i no polars, donant lloc a una major cristal·lització en els no polars. Un menor efecte nucleant per una pitjor intercalació donaria lloc a que durant el refredament aquestes actuessin amb menor efecte que les polars. L'addició de argiles polars va promoure una millora en la velocitat de cristal·lització. La Figura.

29 recolza aquesta idea, i es pot veure que per un 2% de reforç les argiles no polars tenen un pic exotèrmic mes elevat tot i que la fusió i l'entalpia de fusió es molt similar. Per la raó que les argiles no polars té un 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.

En quant al procés de fusió, la matriu de PLA va mostrar una major temperatura de fusió ($T_{\text{fusió}} \text{ } ^\circ\text{C}$), definit com el mínim de la corba endotèrmica, quan es reforça amb argiles. És un efecte típic observat en materials reforçats amb argiles. Tot i que la diferència no és molt significativa, i el perfil de fusió es quasi idèntic, sempre es lleugerament superior amb les nanoargiles polars. En canvi, si que es destacable la caiguda de la cristal·linitat de la matriu de PLA en presència de les nanoargiles, tot i que no s'observa cap tendència clara relacionada amb contingut o tipus de argiles. Els valors son molt similars, en el rang de 41-43%, el que suposa una pèrdua del 10% de la cristal·linitat de la matriu respecte al mostra de PLA. Aquesta pèrdua esta associada amb processos d'exfoliació de les nanoargiles, i no acostuma a observar-se en materials intercalats i podria indicar una petita exfoliació dels materials. També es cert que una molt bona intercalació, tot i l'efecte nucleant de les seves capes podria impedir la formació de molts cristalls degut a l'espai ocupat per les capes (Lai et al., 2014). Tot i això, cal considerar la degradació tèrmica que han patit els materials i que podria ser una de les causes.

4.2.6 Assaig d'absorció d'aigua accelerada o per immersió (*Water uptake*)

A continuació es mostren en les següents figures el comportament del aigua, en condicions controlades, a traves dels materials reforçats amb argiles. A les figures següents es mostren les corbes d'absorció d'aigua per als materials compostos estudiats: la Figura. 32 representa els resultats obtinguts per als materials reforçats amb les argiles polars, en la Figura. 33 es representen les corbes obtingudes pels materials d'argiles no polars.

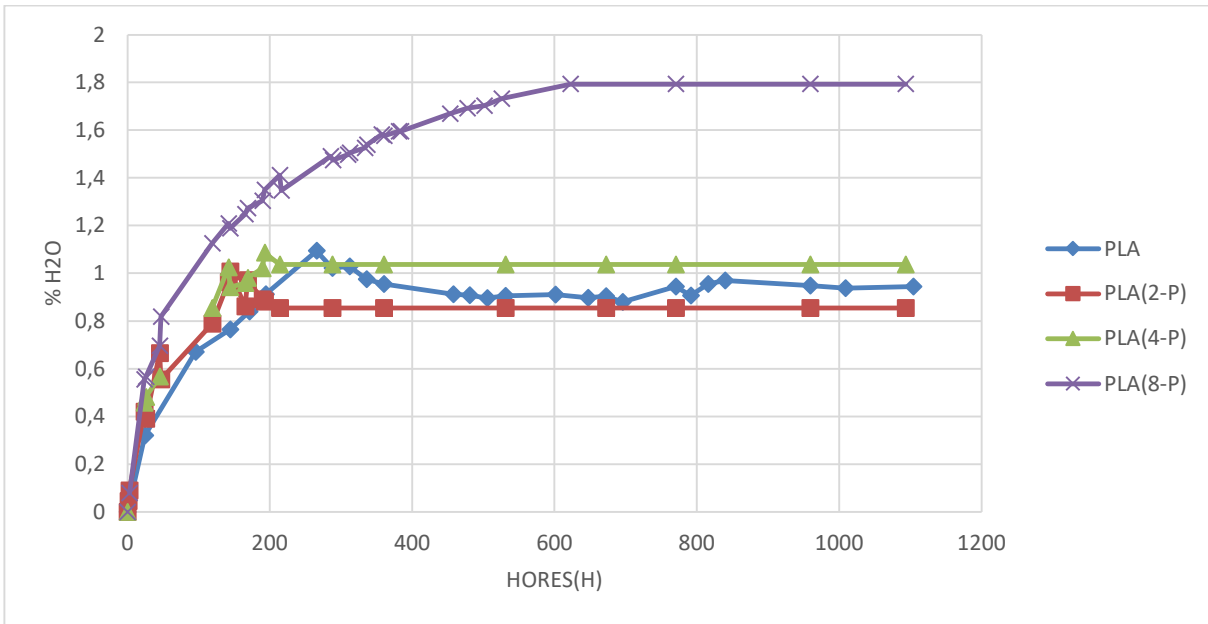


Figura. 32 Percentatge d'absorció d'aigua dels materials compostos reforçats amb argiles polars

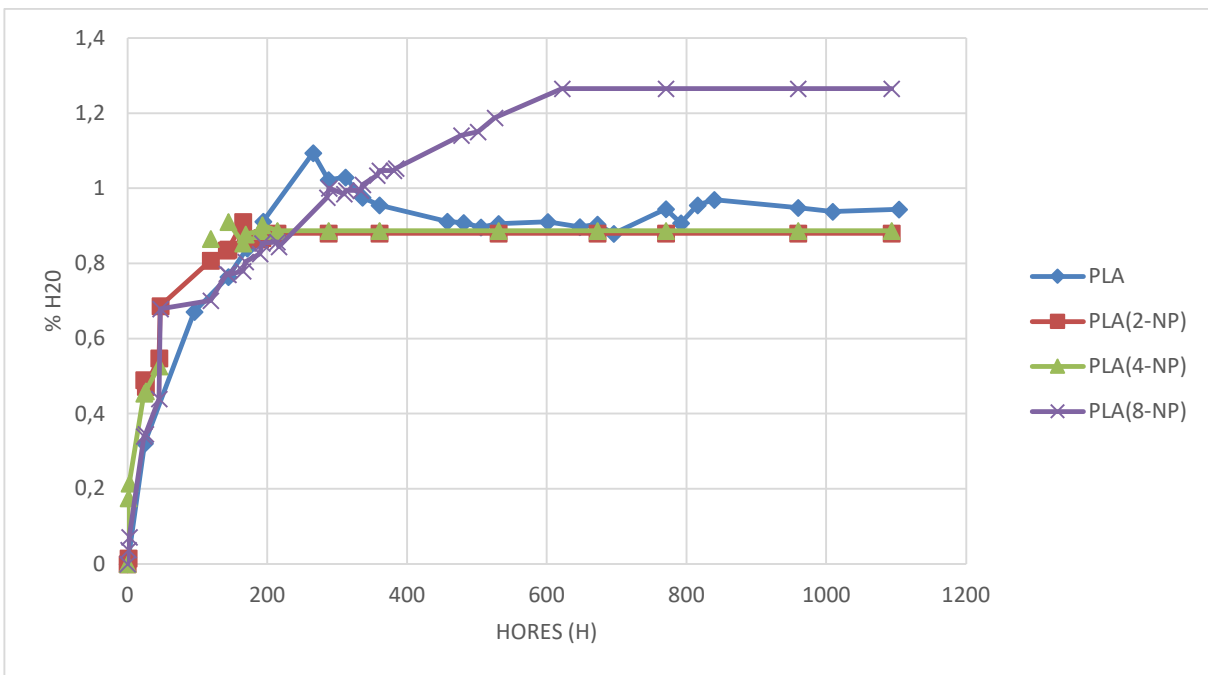


Figura. 33 Percentatge d'absorció d'aigua dels materials compostos reforçats amb argiles no polars

L'assaig es va dur a terme fins al punt de saturació de tots els materials compostos. El percentatge d'absorció d'aigua en els compostos depenen de dos paràmetres, el contingut d'argila i la polaritat d'aquesta. Els resultats mostren que l'absorció d'aigua augmenta amb increments del contingut d'argila fet que facilita una millor absorció de les molècules d'aigua en el material compost com es mostra en la Figura. 32 i la Figura. 33. Es pot veure que els compostos absorbeixen aigua molt ràpidament en l'etapa inicial, i més tard a les 300 hores.

El PLA és una polímer amb una capacitat d'absorció d'aigua molt baixa ja que no presenta cap grup que pugui establir clarament una interacció forta amb l'aigua. El punt de saturació obtingut per al PLA es de 0,94%, molt similar als materials compostos, exceptuant els casos del PLA(8-P) i PLA(8-NP). D'altre banda el temps per arribar al punt de saturació, en la matriu de PLA és pràcticament el doble que per els materials compostos amb el 8% de reforç que triguen menys en arribar al punt de saturació.

La Figura. 32 mostra l'evolució de la captació mitjana d'aigua (M_t) per l'addició d'argiles polars. Aquestes produeixen un augment de la capacitat d'un material compost per a absorbir aigua. Per a millor entendre en la Taula 11 s'observen valors mes baixos de $M_{inf}(\%)$ per les argiles no polars, obtenint una diferència màxima de 0,5% per un 8% de contingut d'argiles. A més a més, l'augment de la capacitat màxima d'aigua segueix una tendència lineal, com es mostra en la Taula 11. Per tant, existeix una relació amb la capacitat màxima d'absorció d'aigua de cada component i el seu contingut. Com s'esmenta anteriorment, les nanoargiles polars tenen un comportament hidròfil, per tant son capaces de crear una interacció química amb la molècula d'aigua molt superior que la de la matriu de PLA. En canvi, les argiles no polars tenen un comportament hidrofòbic conseqüent d'absorbir menys aigua que els materials compostos reforçats amb argiles polars ja que dit comportament repel·leix l'aigua. L'aigua és una molècula molt petita que penetra fàcilment en les fases amorfes dels materials i per tant es considera que actua com a plastificant en els materials polimèrics. D'altra banda, per els alts continguts en argiles tenen punts de saturació tant alts deguts a la mala cohesió a l'interior del material, on queda volum buit en el qual l'aigua s'hi pot posar. Altrament, el transport de les molècules d'aigua per microfisuras en la matriu, formades durant els processos de composició (Osman et al., 2011) també provoca que l'aigua quedi retinguda i per tant augmenta el punt de saturació d'aigua del compòsit en qüestió.

La Figura. 34 mostra que la pèrdua de pes per hidròlisi depèn de dues variables: el temps i la polaritat del reforç del material compost. Com es pot observar, el PLA pur té pèrdues molt poc significatives arribant a 0,1% passades les 450 hores. Tot i que per les argiles no polars no podem veure pèrdues de pes fins que el reforç no es superior al 4%, la pèrdua es anàloga al PLA pur. A més a més, reforçar el compòsit d'argiles polars produeix que la pèrdua de pes comenci el doble de ràpid que el PLA pur. En canvi, per les argiles polars podem observar una tendència a perdre pes com més quantitat d'argila conté el compòsit. Com a conseqüent, aquesta té un comportament hidròfil i per tant un punt de saturació d'aigua mes elevat que per les argiles no polars com s'ha esmentat anteriorment. Per aquesta raó, pot ser que es

produeixi un procés de lixiviació pel qual s'extreu el solut del compòsit, mitjançant la utilització d'un dissolvent líquid, en aquest cas aigua. Les dues fases entren en contacte íntim i el solut es difon des del sòlid a la fase líquida, fet que produeix una separació dels components originals del sòlid.

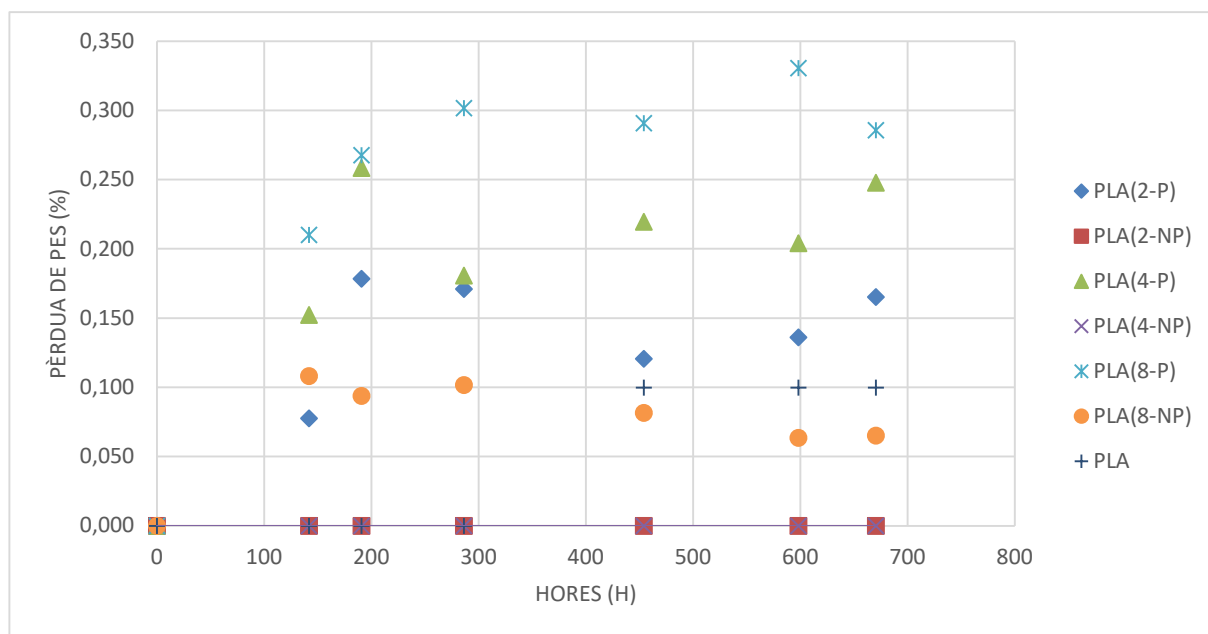


Figura. 34 Pèrdua de pes (%) dels materials compostos reforçats amb nanoargiles

En la següent taula es mostra els paràmetres per modelar amb la llei de Fick la cinètica d'absorció d'aigua.

Taula 11 Paràmetres de Fick i coeficients de difusió dels materials compostos

	M_{inf} (%)	n	K	D ($m^2 \cdot s^{-1}$)
PLA	0,94	0,505	0,068	2,75E-12
PLA(2-P)	0,92	0,648	0,056	4,33E-12
PLA(2-NP)	1,00	0,409	0,153	2,83E-11
PLA(4-P)	0,97	0,415	0,124	5,64E-12
PLA(4-NP)	0,88	0,331	1,162	1,41E-11
PLA(8-P)	1,68	0,365	0,104	2,02E-12
PLA(8-NP)	1,18	0,507	0,051	1,79E-12

Com podem observar la Taula 11 ens mostra la constant n que 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 de n per els materials compostos oscil·len entre 0,3 – 0,6 depenent del contingut d'argila i la polaritat d'aquesta com podem veure a la Taula 11. Segons la literatura (Jasso-Gastinel, 2017) es coneix diferents tipus de comportament de difusió. Els valors de n , situats entre $0,5 < n < 1$ com es el cas del 2% de contingut d'argila, PLA(8-P) i el PLA pur indica que el dissolvent té una mobilitat inferior a les cadenes polimèriques i l'equilibri a l'interior el polímer s'aconsegueix ràpidament i es manté amb independència del temps. Aquesta difusió anomenada cas Fickià o cas I és caracteritza pel desenvolupament d'un límit entre la part exterior inflada i la part interior vidriosa, el nucli del polímer. El límit avança en un velocitat constant i el nucli disminueix de grandària fins que una concentració penetrant d'equilibri sigui aconseguit en tot el polímer. Tots els altres casos tenen un comportament de difusió pseudo-Fickià, és a dir, quan $n < 0,5$. Els casos pseudo-Fickià tenen una mobilitat similar entre dissolvent i les cadenes del polímer. Aquesta constant n augmenta quan la quantitat de reforç disminueix, tendint cap a un comportament pseudo-Fickià. Aquesta tendència, indica que la velocitat de penetració del fluid cap a la matriu polimèrica és molt més baixa que la rapidesa de relaxació d'aquesta matriu com a conseqüència que en el volum del material es formen buits que actuen com clots on el penetrant pot ser atrapat i fins i tot lliga en la perifèria del buit.

Per una altra banda, K és una constant relacionada amb les condicions ambientals de l'assaig com s'ha esmentat anteriorment. Segons la literatura, la temperatura o la humitat són uns dels paràmetres que fa variar aquesta la cinètica (Gil-Castell et al., 2014). La presència de les argiles augmenta el valor mentre que la reducció més elevada es dona per al cas PLA(4-P) i PLA(4-NP) amb un 45% i 57% respecta el PLA pur com podem observar a la Taula 11. No obstant això, es pot determinar que la reducció de la mobilitat de les cadenes de PLA degut a la presència de argiles, té un impacte en aquesta prou constant.

El coeficient de difusió (D) és el paràmetre més important del model de Fick, ja que mostra la velocitat de les molècules d'aigua per a penetrar dins de la compost. Els resultats de D per a els compòsits mostren una habilitat inferior del solvent per penetrar en els compostos amb un contingut d'argila major. No obstant, només materials amb un 2 i un 4% de nanoargiles no polars mostren una velocitat lleugerament inferior respecte al PLA pur. Per una altra banda, els materials amb valors més alts de D són els dels materials compostos reforçats amb argiles no polars com es veu en la Taula 11. Això podria està relacionat al comportament hidròfob d'aquestes argiles ja que repelen l'aigua, i aquesta no s'addicionaria superficialment sobre les argiles i facilitaries que el transport de les molècules de aigua es produís mes en la fase continua del material, la matriu. En canvi, l'augment de la càrrega d'argiles polars va portar a

valors més baixos dels coeficients de difusió com més alt es el seu contingut d'argila en els compostos. A causa del caràcter hidròfil d'aquestes argiles, la inclusió de molècules d'aigua dins de la material compost es veu afavorit com ho demostra la cinètica, però la interacció amb l'argila sembla limitar la difusió d'aquesta cap a la matriu. També un major grau d'intercalació que sembla apreciar-se en aquestes argiles podria relacionar-se amb la menor velocitat de difusió.

4.3 Modelització i simulació de la safata

4.3.1 Assaig estàtic

La modelització de un producte i la simulació d'un assaig estàtic sobre aquest ens permet conèixer la viabilitat que té aquest producte per a substituir un producte comercial. És la primera etapa, prèvia a la fabricació del producte en si amb el nou material per tal de concloure la viabilitat del producte, degut a que si es fabriqués directament el producte, es requereix d'un elevat cost, ja que es necessari la fabricació del motlle en els casos de productes transformats per injecció. Les dimensions de la safata simulada són de 175,96mm de llarg, 135,0 mm d'ample i 37,0mm de fondària, amb una capacitat volumètrica aproximada de 0,7L. El gruix de la safata és de 1,8mm perquè el disseny tingui sentit perquè es pogués fabricar per injecció. La força aplicada correspon a 1kg, degut a que aquestes safates generalment no sol contenir pesos molt superiors. A continuació, es presenten els resultats obtinguts en l'assaig estàtic per diferents polímers utilitzats per la fabricació d'envasos, i també per cada formulació dels materials compostos biodegradables.

Taula 12 Resultats de la simulació de diversos polímers

		PP	PE	PET	PLA
<i>Tensió Von Misses (MPa)</i>	Màxima	0,72	0,72	0,74	0,75
<i>Desplaçament (mm)</i>	Màxima	0,36	0,54	0,00	0,18
<i>Factor seguretat</i>	Mínim	33,93	30,62	58,50	66,65

Taula 13 Resultats de la simulació dels materials compostos

		PLA(2-P)	PLA(4-P)	PLA(8-P)	PLA(2-NP)	PLA(4-NP)	PLA(8-NP)
<i>Tensió Von Misses (MPa)</i>	Màxima	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
<i>Desplaçament (mm)</i>	Màxima	0,15	0,15	0,15	0,15	0,13	0,12
<i>Factor seguretat</i>	Mínim	75,52	65,52	52,68	70,64	65,34	41,38

Els resultats de la comparació entre els diferents polímers demostra la viabilitat del PLA d'utilitzar-se com a material en productes d'envasament. Les tensions màximes es concentren a les juntes de la safata amb un valor de 0,7MPa, tal i com es veuen a la simulació de la Figura. 35. Hi ha poca o cap tensió al contorn de la safata. En el cas dels nanocompòsits, el valor es manté igual, a 0,75MPa i en les mateixes zones.

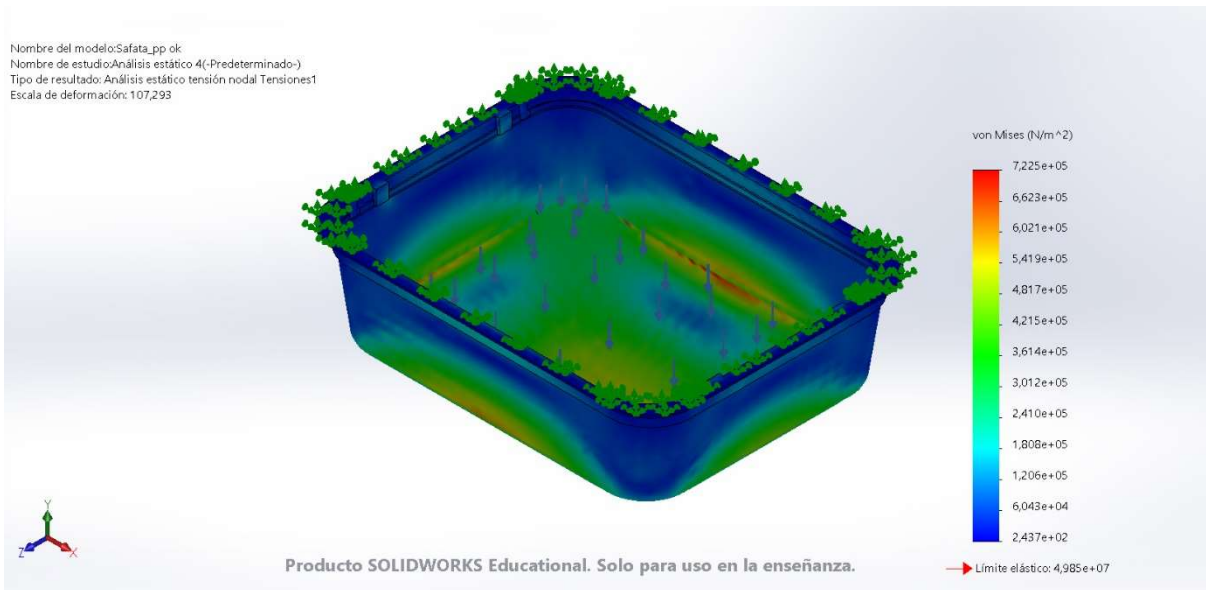


Figura. 35 Tensions de Von Mises de la safata amb subjecció frontal

Per tal d'assegurar la fiabilitat del model d'elements finits, s'ha comparat amb un altre sistema de subjecció i mantenint el pes al centre de safata de un kilogram. Com podem observar a la Figura. 35, si subjectem la figura per la cara superior no s'observa cap deformació al aplicar el pes tal i com podem veure a la Figura. 35. Prenent la junta com a punt de comparació, el valor de tensió per tots els materials en aquest punt és la màxima. Es d'esperar aleshores, que si totes dues tensions són similars en aquest punt, qualsevol altre valor obtingut del model seria fiable. A més a més, aquest segon cas proposa un major efecte de la deformació que és un dels factors importants en el anàlisi d'elements finits.

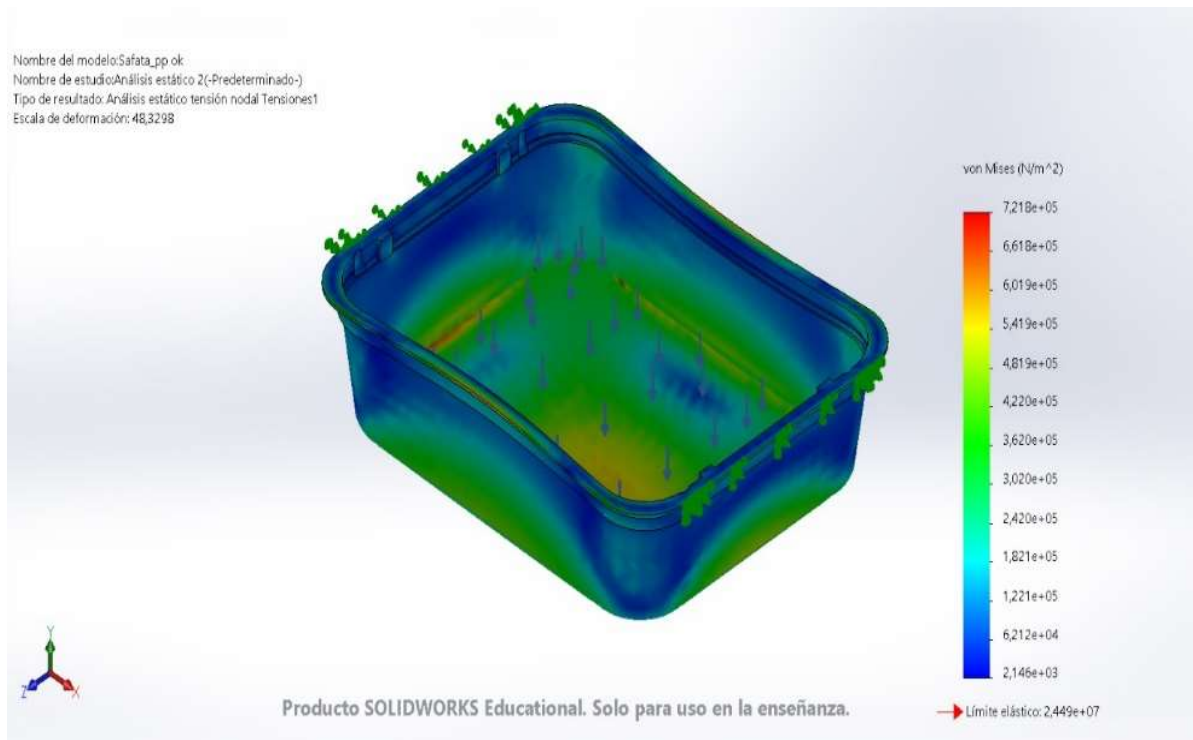


Figura. 36 Tensions de Von Mises de la safata.

El pes introduït a la safata provoca una deformació d'aquesta a la part inferior, el centre de la safata, tant en la primera simulació, on la subjecció de la safata és en la mateixa direcció però en sentit contrari al pes, com en la segona, on la força és perpendicular al pes. Controlant el moviment d'aquest punt ens assegurem que la deformació de tot el sistema resulti acceptable. Per tant, a més d'analitzar les tensions, s'ha calculat el descens del centre de la safata per a comprovar si el seu valor és l'esperat. Aquest resultat es basa aproximadament en el disseny actual de la safata. Com a conseqüent, si el resultat no fos òptim, caldria augmentar la secció per a incrementar la rigidesa i rebaixar així les deformacions. A la segona simulació també es pot apreciar una petita deformació dels contorns de la safata, però principalment, la deformació principal és dona a la part inferior. En la Figura. 37 podem observar com la curvatura de la safata provoca el desplaçament dels seus punts, que comencen a descendir. Els valors de deformació màxima es troben a la Taula 12 i la Taula 13, on es pot observar que les majors deformacions s'obtenen amb el PP i PE, mentre que per cas contrari, els materials que presenten menors deformacions són els materials fabricats, amb menors deformacions de les nanoargiles no polars, principalment degut a la major rigidesa obtinguda en aquests materials. Els resultats de deformació indiquen una viabilitat en aquest sentit d'una suposada safata fabricada amb aquests nanocompòsits. A més a més, al menor deformació obtinguda afavoriria la impressió visual d'aquesta safata.

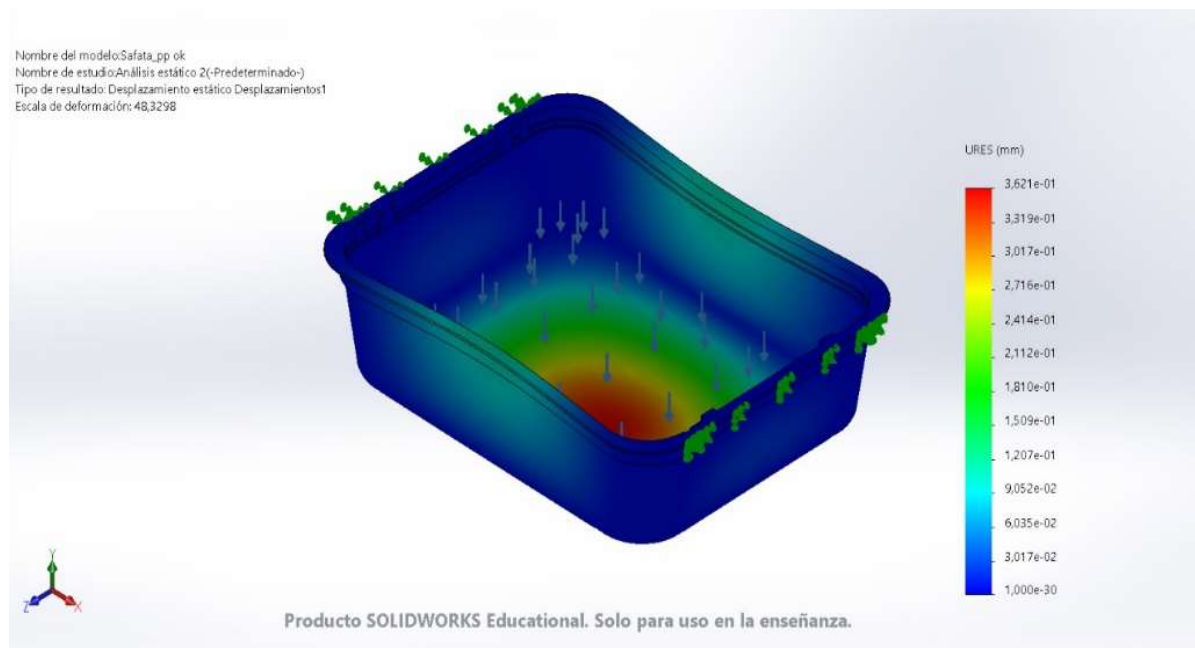


Figura. 37 Deformació de la safata

Com es pot observar en la Figura. 38 el factor de seguretat és molt útil per a validar el model dins de *SolidWorks* i saber si és necessari modificar el nostre model dins de *SolidWorks* per aconseguir que la safata resisteixi més o si existeixen punts molt febles en el disseny d'un producte que podrien ser punts on el producte és més possible que es trenques. D'aquesta manera poder garantir que la safata pugui suportar la càrrega que els aliments apliquen a la safata, per tant el factor de seguretat ha de ser major que 1. A la Figura. 38 és mostra el resultat obtingut del factor de seguretat amb un dels materials analitzats. Només s'inclou una imatge ja que la simulació dona el mateix resultat variant tant sols el factor de seguretat. La uniformitat obtinguda indica que en tot el disseny no s'aprecien grans variacions en les probabilitats de resistir l'esforç. A la Taula 12 podem observar que el PLA és el polímer amb el qual obtenim un factor de seguretat superior amb un valor de 67 com a conseqüència de tenir una diferència entre l'esforç de cedència i l'esforç calculat donat per les condicions a les quals esta sotmesa la safata més alt que els plàstics convencionals. En general les principals maneres de millorar el factor de seguretat són: canviar el material per un major esforç de cedència o bé modificar la geometria amb major gruix. No obstant, és important mencionar que usualment aquests productes estan sobredimensionats i que el seu disseny correspon més a temes estètics, de viabilitat de la producció, com per exemple el gruix que ens ha calgut utilitzar, i altres factors, que a la necessitat d'aconseguir un factor de seguretat tant elevat. Pel que fa als materials fabricats, el factor de seguretat es va reduint en augmentar el contingut de nanoargiles al seu interior fins a un mínim de 41 en el cas del material amb un 8% de

nanoargiles no polars. Tot i això, aquest valor és superior al obtingut amb PE i PP i indicaria la viabilitat d'aquests per reemplaçar els d'origen fòssil.

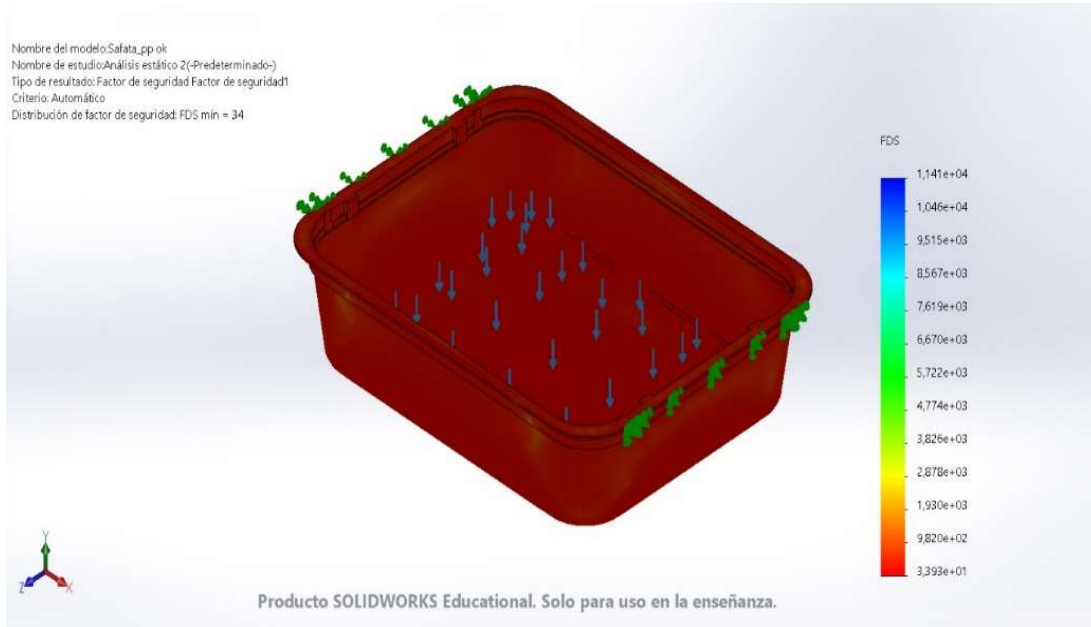


Figura. 38 Factor de seguretat

4.3.2 Anàlisi de cicle de vida

Avaluar l'impacte ambiental dels diferents materials compostos biodegradables i la seva comparació amb els materials habituals per embalatges alimentaris, els mateixos analitzats anteriorment, permet determinar si existeix realment una disminució de l'impacte i si la seva industrialització representaria posar en ús bones pràctiques més respectuoses amb el medi ambient. Aquest anàlisi, anomenat Anàlisi de cicle de vida, permet quantificar els impactes ambientals de les diferents etapes i de diferents materials emprats en un producte així com el seu impacte un cop ja ha acabat la vida útil. La finalitat d'aquest assaig en aquest treball es preparar un argument sòlid i quantificat sobre el qual, poder promoure la industrialització d'un envàs biodegradable a partir dels materials fabricats com a conseqüència que aquest embalatges son d'un sol ús. Aquest anàlisi s'ha realitzat utilitzant l'eina de sostenibilitat del programari *SolidWorks* per determinar el valor per PE, PP i PET, i amb dades de la literatura per la resta de materials (Gironi & Piemonte, 2011; Joshi, 2008; Vink & Davies, 2015).

El sistema considerat per l'anàlisi del cicle de vida dels diferents materials per la fabricació d'un embalatge d'un sol ús, en aquest cas la safata emprada en la simulació i assaig estàtic, es compon de 4 parts: Materials, fabricació, transport i fi de vida. Els embalatges tenen la

mateixa funció, és a dir, protegir els productes que conté mentre es transporten o emmagatzemen. S'ha d'unificar en una mateixa funció, la qual pugi empaquetar una mateixa quantitat de aliments. Es pensa que la vida útil del producte es d'un any i s'assumeix que el material serà transportat per Europa una distància mitjana de 1900 Km, el que comporta que la seva fabricació també sigui a nivell Europeu. Per tant la unitat funcional serà: "els grams de CO₂ que s'allibera al medi ambient per cada peça ". Com a conseqüent, la unitat funcional ens permetrà valorar el material més adient per el sosteniment del medi ambient. Els resultats obtinguts es mostren a les figures a continuació:

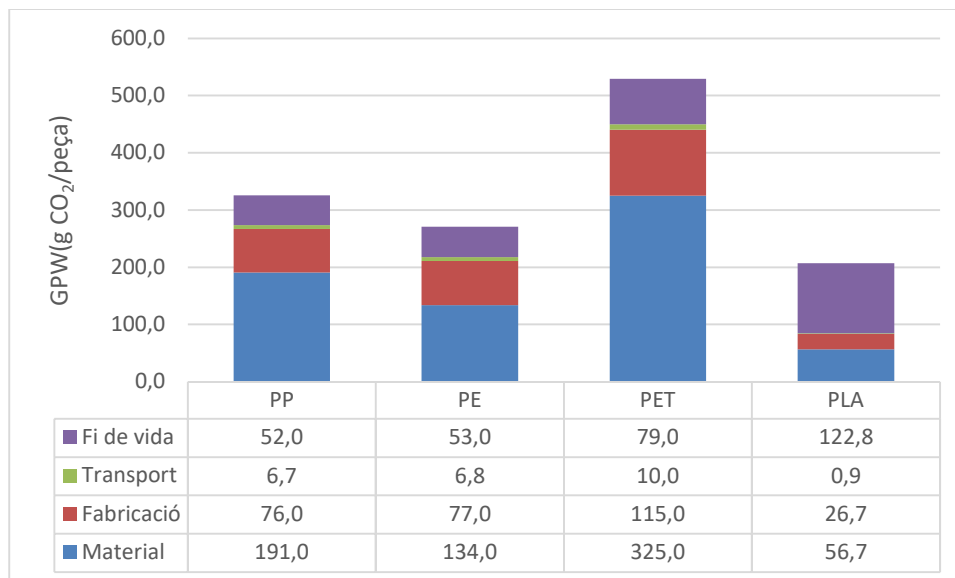


Figura. 39 ACV (g CO₂/peça) dels polímers

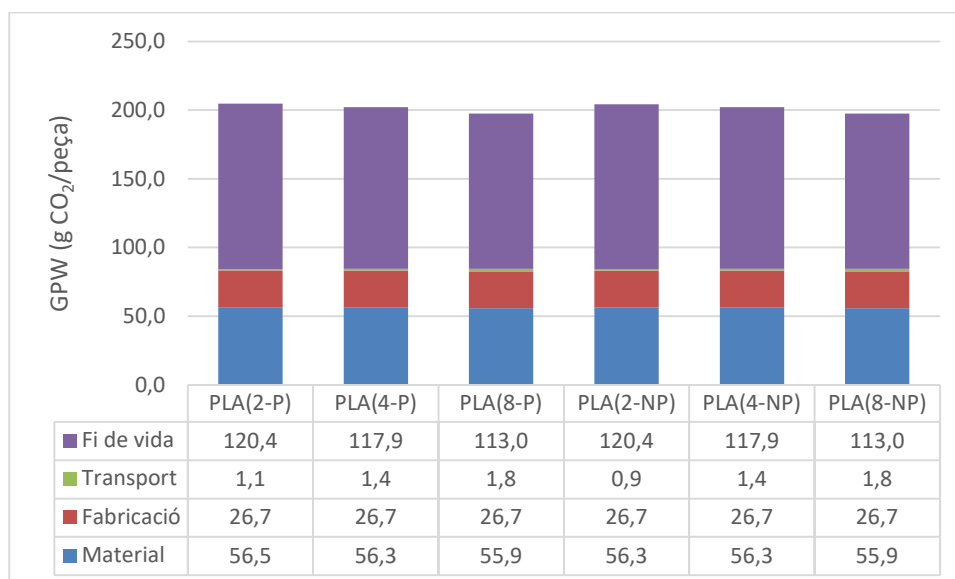


Figura. 40 ACV (g CO₂/peça) dels materials compostos

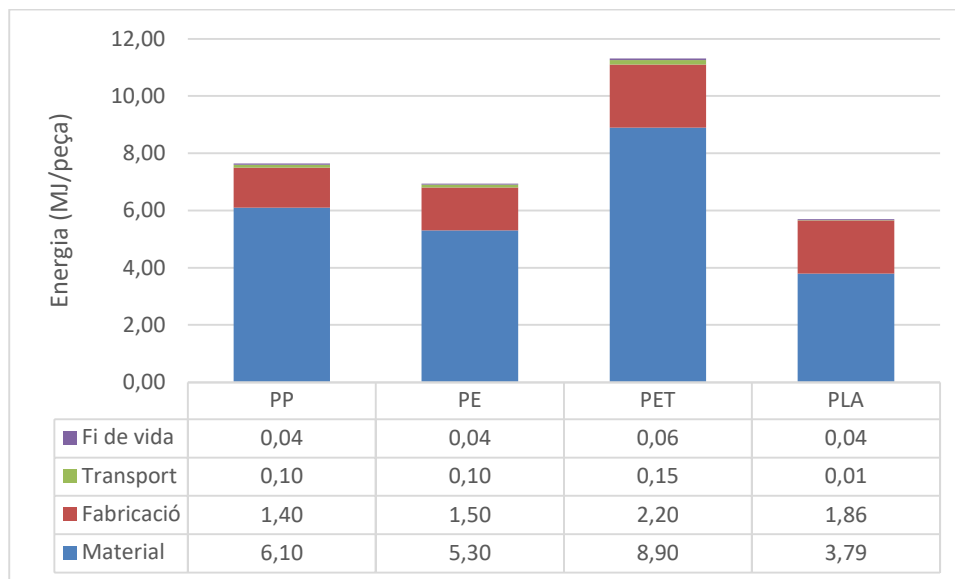


Figura. 41 ACV (MJ/peça) dels polímers

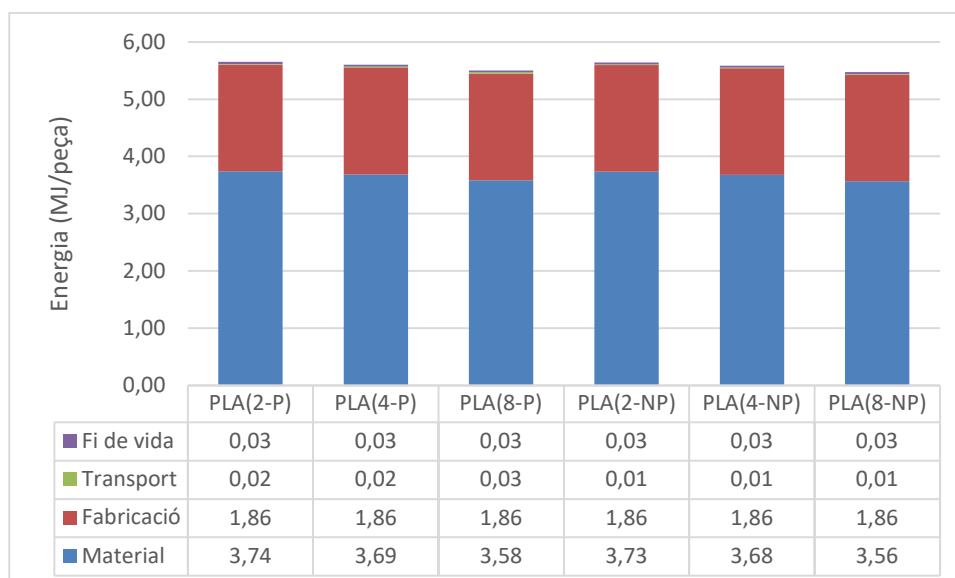


Figura. 42 ACV (MJ/peça) dels polímers

Per tal de poder analitzar els diferents materials, es desglossarà per apartats:

1- Materials

La sostenibilitat del PLA i dels seus nanocompostos respecte als materials habituals queda molt patent en l'apartat de materials, que representa el principal contaminador en els materials fòssils. Els reduïts valors que s'obtenen en el cas del PLA i els composts estan derivats del seu origen renovable. Tot i que el consum energètic, i per tant l'impacte ambiental d'aquesta energia, es considerablement alt, el consum de CO₂ per part de les plantes emprades en la seva fabricació redueix considerablement aquest CO₂. Per una

altra banda, energèticament el creixement d'aquestes plantes es molt reduït en comparació amb l'extracció de petroli, tot i l'eficiència dels processos actuals. Cal considerar també que a l'estudi s'ha considerat només l'ús de plàstic verge, ja que el reciclatge de PLA és molt recent i les dades molt diverses. Si tenim en compte que les empreses que fan les embalatges de plàstics convencionals asseguren que fan les safates a partir de plàstic reciclat, per a la fabricació d'aquestes safates, gran part de la matèria que es necessita és el plàstic utilitzat i l'altre part plàstic verge. Triturant les dues proporcions descrites i mesclant-les posteriorment, s'obté una barreja que es deixada assecar un cert temps, per injectar-la posteriorment i s'obtenen les safates de plàstics. Aquest procés reduiria el consum en tots els casos, ja que el PLA pot ser reciclat també.

2- Fabricació

Els diferents materials que s'han utilitzat per fer l'estudi comparatiu de la simulació de la safata són: PP, PE, PET, PLA i els materials compostos. Si ens centrem en la fabricació de cada producte, és evident que la fabricació d'una safata de PLA amb nanoargiles és molt més complexa i requereix un major nombre de matèries primeres que les que es necessiten per obtenir safates dels plàstics convencionals o bé de PLA. A més a més, cal considerar les diferents viscositats i temperatures per a la seva transformació, que fan que aquest cost energètic i impacte ambiental s'incrementi. És per això que la fabricació d'una safata de PLA requereix 1,86MJ/peça mentre que per el PP consumeix 1,4 MJ/peça. Aquest fet també es tradueix en una major quantitat de CO₂ eq, 101.7g. Aquest valors es manté en els materials compostos, ja que tot i que el material durant la seva injecció es va mostrar més fluid, no és clar el seu impacte, i per una altra banda, si aquest és menor, es compensa la producció del material compost. Cal esmentar que aquest valor s'obté d'una aproximació en referència als càlculs obtinguts per PE, PP i PET amb el programari, ja que emprant dades de la literatura, els resultats obtinguts per PLA eren molt més reduïts, fins i tot els de PET també analitzats a l'estudi (Gironi & Piemonte, 2011). Degut a que no semblaven coherents amb l'obtingut al programari, es va preferir l'aproximació.

Per altra banda, per la fabricació d'una safata ja sigui amb plàstic convencional o amb materials compostos comporta emissions de diòxid de carboni al medi ambient, sent majors en el cas dels plàstics convencionals, en canvi, tal i com podem observar en la Figura. 42 ACV (MJ/peça) dels polímers respecta el consum de MJ/peça els materials compostos tenen una major relació com a conseqüència de la major dificultat que presenten alhora de fabricar-los tal i com s'ha esmentat anteriorment.

3- Transport

El terme transport és evident que afectarà molt, ja que cada dia haurà de produir-se un subministrament safates per part de l'empresa proveïdora per els usuaris de les fabriques empaquetadores, amb la despesa de diòxid de carboni que aquest fet comportarà. Un cop fabricades, el concepte de transport és el mateix per a cada safata i depèn principalment del pes d'aquestes. En el cas dels nanocompòsits, la reducció teòrica de la densitat d'aquests materials disminuirà aquest terme. Tot i això, els valors obtinguts resten molt similars i no són els de major impacte.

4- Fi de vida útil

Un cop utilitzades les safates, aquestes han de ser correctament reciclades, dipositant-se a la deixalleria per tal de que segueixi el procés més adient i així es minimitzin els impactes ambientals negatius que es puguin ocasionar. Es calcula que un 49% de les safates utilitzades són reutilitzades, mentre que el 51% no es reutilitzen i s'aboquen directament, segons les dades de reciclatge més actuals a nivell europeu (PlasticsEurope, 2019). Aquest reciclatge només s'ha tingut en compte per als materials d'origen fòssil, mentre que pel PLA i pels nanocompòsits es considera que seran compostats.

El fet d'eliminar aquests residus com podem observar a la Figura. 39 comportaria un consum d'entre (50-80) grams de diòxid de carboni per safata reciclada mentre que el PLA consumeix 122,81 grams de diòxid de carboni per safata. El reciclatge i/o abocament dels diferents elements que formen safates de plàstic convencional és més complicat de tractar, ja que aquests poden tardar centenars d'anys a desaparèixer. Cal remarcar que un 24% del plàstic incinerat provoca un major consum d'energia per la combustió elevada els plàstics convencionals, però que es transforma en una energia útil seguidament, reduint aquest valor, com podem observar a la Figura. 41. Al PLA i els seus nanocompòsits, al ser biodegradables el consum d'energia és molt reduït ja que durant el compostatge no és necessari mantenir una temperatura molt elevada, però sí que s'ha de mantenir llargs períodes. També cal tenir en compte que el compostatge obté un producte de valor, mentre que l'abocament no.

Pel que fa l'impacte ambiental, en el cas del PLA i nanocompòsits, la gestió del residu corresponent comporta una despesa entre (112-120) grams de CO₂ per safata. Son valors inferiors al PLA degut al seu menor contingut de PLA però superiors a les safates comercials. Tot i això, aquests valors tan elevats corresponen principalment als gasos que

es produeixen durant l'etapa de compostatge, alguns d'ells com ara el metà, que tenen un factor de conversió en g de CO₂ eq molt superiors al CO₂. En els casos d'incineració es considera que el principal gas produït es el CO₂. Aquest fet pot fer augmentar moltíssim el terme de fi de vida dels materials compostos i del PLA tot i que no és del real ja que no s'ha considerat la possibilitat de reciclatge com és el cas dels materials fòssils. També cal tenir en compte que en un abocament controlat, el PLA i aquests nous materials, acabarien degradant en un període molt reduït en comparació amb l'abocament de PE, PP i PET. Aquest fet es troba escassament considerat en l'anàlisi dels materials fòssils.

5. RESUM DEL PRESSUPOST

Taula 14 Resum del pressupost

NIVELL 2: CAPÍTOL			PREU
Capítol	1	Mà d'obra	15.425,50 €
Capítol	2	Maquinaria	711,27 €
Capítol	3	Material	71,27 €
Projecte	1	Fabricació de materials compostos biodegradables per aplicacions barrera en embalatges d'un sol ús.	16.208,04 €
			16.208,04 €

El cost en concepte de fabricació de materials compostos biodegradables per aplicacions barrera en embalatges d'un sol ús del present projecte puja a 16.033,04€ (SETZE MIL DOS CENTS VUIT Euros amb QUATRE Cèntims).

En la Figura. 43 s'observa com el capítol de mà d'obra és en el que s'ha invertit més amb un 95% del pressupost.

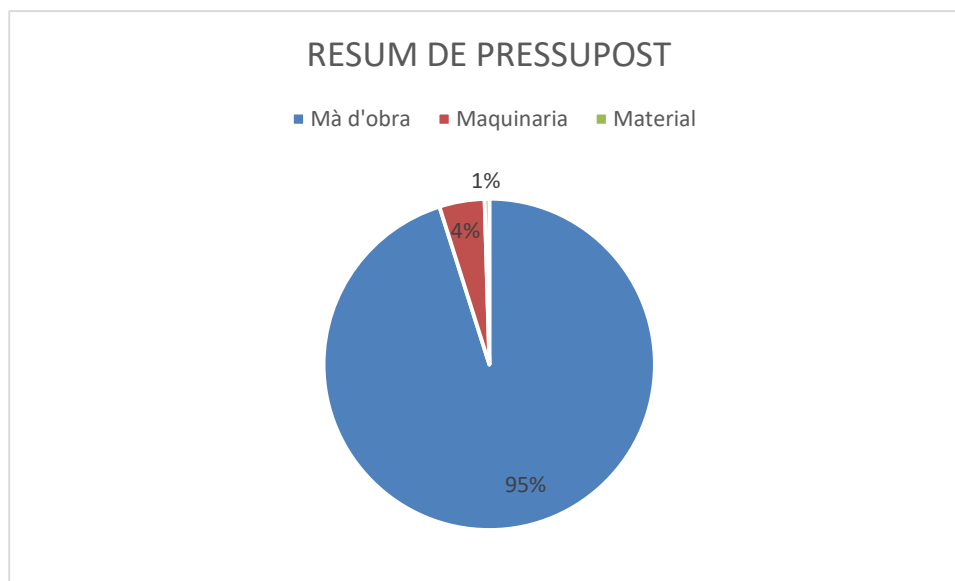


Figura. 43 Resum de pressupost

6. CONCLUSIÓ

La indústria alimentària ha vist grans avanços en el sector dels quals han portat a una millor qualitat i seguretat dels aliments. Si bé algunes innovacions han sorgit de fonts inesperades, la majoria han estat impulsades per les canviants preferències dels consumidors. Els nous avanços s'han centrat principalment a retardar l'oxidació i controlar la migració de la humitat, el creixement microbià, les taxes de respiració, els sabors i aromes volàtils. Aquest enfocament és paral·lel al de la distribució d'envasos d'aliments, que ha impulsat el canvi clau en els envasaments biodegradables i sostenibles, la utilització de les relacions de la cadena de valor de l'envasament per a obtenir un avantatge competitiu, i l'evolució dels materials compostos de l'envasament dels serveis alimentaris.

Els biopolímers han influït molt en el sector dels envasos. La responsabilitat ambiental és cada vegada més important tant per als consumidors com per a la indústria. Per als quals produeixen materials plàstics biodegradables, aquesta és un avantatge clau. El PLA com a matriu del material compost, limita les emissions de diòxid de carboni durant la creació, i es pot degradar a matèria orgànica per la seva eliminació. Encara que els plàstics sintètics són una opció més factible econòmicament que els biodegradables, com a conseqüència de la dificultat per integrar-los en processos de fabricació industrials. Actualment, les opinions actuals de la societat sobre la responsabilitat ambiental fan que aquest sigui un moment ideal per a un major creixement de la fabricació de materials compostos biodegradables.

Les nanoargiles podrien ser a una de les millors inversions tecnològiques per a les empreses especialitzades en plàstics. A més a més, són comercialment viables, presenten la major perspectiva per al desenvolupament i l'acceptació generalitzada de l'empaquetament d'aliments més eficient, solucions que permetin la plena aplicació de recursos renovables multifuncionals com alternatives de material d'embalatge a l'actual derivat del petroli. D'aquesta manera en aquest treball s'han analitzat dues metodologies per incorporar aquestes nanoargiles: la metodologia convencional o Brabender i la metodologia *masterbatch*. La metodologia *masterbatch* produeix una petita decaiguda de la resistència a tracció i flexió respecte al PLA pel que fa a la metodologia convencional o Brabender, incrementa el mòdul de Young i s'observa un lleuger augment de la deformació. Com a conseqüent, la metodologia *Masterbatch* va aportar una millor dispersió de les argiles en el compòsit, on les cadenes del polímer són capaces d'intercalar-se en les capes d'argila, donant lloc a una millora de les propietats mecàniques. En canvi, a les propietats tèrmiques no es veuen diferències significatives entre ambdues metodologies. En l'assaig TGA es va concloure que la

degradació del PLA no es veu afectada de forma significativa per l'addició d'una etapa addicional en el procés de *Masterbatch* amb les argiles polars amb un 4% de reforç. D'altra banda, a l'assaig DSC s'observa un increment de la Tg i una caiguda de la Tc. L'increment de la Tg es troba associat a la presència de les nanoargiles de forma almenys intercalada, que limiten el desplaçament de les cadenes amorfes de PLA. D'altra banda, la caiguda de Tc pot estar associada a un efecte nucleant de les nanoargiles, també usual en nanocompostos intercalats.

En el projecte final de grau, s'han preparat materials compostos biodegradables en base PLA amb 2%, 4% i 8% d'argiles a l'estat fos utilitzant una metodologia *Masterbatch*. Després s'ha transformat el compòsit mitjançant la injecció amb la finalitat d'obtenir provetes normalitzades per la seva posterior caracterització. En aquest treball s'ha estudiat les propietats mecàniques, comportament tèrmic i la capacitat d'absorció d'aigua dels materials compostos. Primerament, en les propietats mecàniques s'ha observat una millora respecte les propietats del polímer de la matriu en estat pur, com a conseqüent d'aquests resultats obtinguts mostren la viabilitat dels materials compostos de ser una sòlida alternativa als polímers convencionals. Tant per l'assaig a tracció com a flexió s'ha observat un augment del mòdul de Young a mesura que el contingut d'argiles creix, el mòdul és un molt bon indicatiu de la dispersió del compòsit, per tant, els resultats obtinguts ens indiquen que les capes d'argiles estan ben intercalades i/o exfoliades en el polímer. Altrament, la resistència mecànica i la deformació màxima en el punt de trencament van disminuir amb l'addició d'argila fet que també reforça la ideologia de la dispersió de les argiles en la matriu esmentada anteriorment. D'aquesta manera els compòsits reforçats amb argiles polars presenten millor intercalat matriu-argila. Concretament sembla que els millors resultats concernits s'obtenen amb el material reforçat amb un 2% d'argiles. Per entendre millor aquesta relació serien necessaris assajos per a quantificar la intercalació i possible exfoliació i la distància entre les nanopartícules, els quals no han estat realitzats per la situació pandèmica (COVID-19) que viu el país actualment. L'estudi del comportament tèrmic del compòsit es d'importància per poder analitzar la degradació i l'estabilitat de la matriu de PLA durant l'extrusió. En el TGA s'observen dues tendències diferenciades en les dades obtingudes: que l'addició de nanoargiles polars té un menor efecte sobre la degradació del PLA en comparació amb les no polars; i la segona, que l'augment del contingut de nanoargiles afavoreix el procés de degradació. Aquests resultats porten a considerar que existeix una degradació del PLA degut a la presència de les argiles no polars durant el seu processat, obtenint cadenes més curtes. En canvi, en el DSC s'observa que l'addició d'argiles al PLA suposa un augment de la temperatures de treball, com s'observa dels valors de la Tg, però

amb un menor efecte en les no polars. També es va observar el desenvolupament de la cristal·linitat en els materials compostos d'on s'obté que els compòsits amb argiles no polars tenen un grau de cristal·linitat superior a les argiles polars però sent inferior al PLA. Aquests trets morfològics es van correlacionar amb les diferències obtingudes dels punts de saturació per les argiles polars i no polars en l'assaig d'absorció d'aigua, assaig de gran interès en l'àmplia aplicació del PLA per a estendre en els embalatges d'un sol ús.

Pel que fa l'estudi de la captació d'aigua, es mostra un increment lineal en la capacitat màxima d'aigua a mesura que el contingut de nanoargiles augmenta. El punt de saturació d'absorció d'aigua augmenta considerablement per l'addició d'argiles polars com a conseqüència del comportament hidròfil de les nanoargiles polar provocant millor afinitat amb l'aigua. Per la mateixa raó, les argiles polars tenen un percentatge de pèrdua de pes superior a les argiles no polars, ja que es pot produir el procés de lixiviació i per la major quantitat d'aigua absorbida. Els patrons d'absorció d'aigua d'aquests materials compostos a totes dues argiles tendeixen cap a un comportament Fickià. Els valors obtinguts per a la difusió estan d'acord amb el rang de valors reportats, en l'ordre de 10^{-12} m²/s per les argiles polars i 10^{-11} m²/s per les argiles no polars.

El programari *SolidWorks* és una eina que ens ha permès modelitzar i simular una safata amb condicions similars a la realitat. A través del assaig estàtic, s'ha pogut analitzar la viabilitat que té aquest producte per a substituir un producte comercial. Com s'ha pogut comprovar la safata fabricada amb materials compostos biodegradables a comparació dels plàstics convencionals, es va demostrar ser 100% viable per tots els paràmetres analitzats. D'altra banda s'ha realitzat un anàlisi de cicle de vida que ha sigut de summa utilitat per poder fer una comparativa dels plàstics convencionals amb els materials compostos en l'àmbit mediambiental. Els resultats obtinguts mostren la capacitat dels materials compostos de ser una sòlida alternativa als polímers convencionals. La producció d'aquests materials representa un avanç significatiu en el desenvolupament de productes i processos sostenibles.

Fabricació de materials compostos biodegradables
per aplicacions barrera en embalatges d'un sol ús.

1. Memòria i Annexos

7. RELACIÓ DE DOCUMENTS

DOCUMENT N° 1: MEMÒRIA I ANNEXOS

Memòria

Annexos

Annex A: Pressupost

8. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

Af, B. A. (2011). *Advanced in Composite Materials - Ecodesign and Analysis* (T. Smiljanic (Ed.); InTech). Janeza Trdine.

Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 28(1), 1–63. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7)

Cuichán Guanoluisa, R. I. (2015). *Obtención de ácido poli láctico a partir de lactosuero para la fabricación para la fabricación de empaque autoprimarios*. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Darie, R. N., Pâslaru, E., Sdrobis, A., Pricope, G. M., Hitruc, G. E., Poiată, A., Baklavariadis, A., & Vasile, C. (2014). Effect of Nanoclay Hydrophilicity on the Poly(lactic acid)/Clay Nanocomposites Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(19), 7877–7890. <https://doi.org/10.1021/ie500577m>

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

Gil-Castell, O., Badia, J. D., Kittikorn, T., Strömberg, E., Martínez-Felipe, A., Ek, M., Karlsson, S., & Ribes-Greus, A. (2014). Hydrothermal ageing of polylactide/sisal biocomposites. Studies of water absorption behaviour and Physico-Chemical performance. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 212–222. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.010>

Girón, I. E. R. (2005). *Estudio de las propiedades y aplicaciones industriales del Polietileno de alta densidad (PEAD)*.

Gironi, F., & Piemonte, V. (2011). Life cycle assessment of polylactic acid and polyethylene terephthalate bottles for drinking water. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30(3), 459–468. <https://doi.org/10.1002/ep.10490>

Granda, L. A., Méndez, J. A., Espinach, F. X., Puig, J., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2016).

Polypropylene reinforced with semi-chemical fibres of *Leucaena collinsii*: Thermal properties. *Composites Part B: Engineering*, 94, 75–81.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.03.017>

Granda, L., Tarres, Q., Espinach, F. X., Julián, F., Méndez, J. A., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2016). Fully biodegradable polylactic composites reinforced with bleached softwood fibers. *Cellulose Chemistry and Technology*, 50(3–4), 417–422.

Iturrondobeitia, M., Okariz, A., Guraya, T., Zaldua, A. M., & Ibarretxe, J. (2014). Influence of the processing parameters and composition on the thermal stability of PLA/nanoclay bio-nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(18), 9120–9127.
<https://doi.org/10.1002/app.40747>

Jasso-Gastinel, C. F. (2017). Gradients in Homopolymers, Blends, and Copolymers. In *Modification of Polymer Properties*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00008-7>

Joshi, S. (2008). Can nanotechnology improve the sustainability of biobased products? The case of layered silicate biopolymer nanocomposites. *Journal of Industrial Ecology*, 12(3), 474–489. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2008.00039.x>

Krikorian, V., & Pochan, D. J. (2004). Unusual Crystallization Behavior of Organoclay Reinforced Poly(lactic acid) Nanocomposites. *Macromolecules*, 37(17), 6480–6491. <https://doi.org/10.1021/ma049283w>

Lai, S.-M., Wu, S.-H., Lin, G.-G., & Don, T.-M. (2014). Unusual mechanical properties of melt-blended poly(lactic acid) (PLA)/clay nanocomposites. *European Polymer Journal*, 52, 193–206. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.12.012>

Li, Y., & Shimizu, H. (2004). Novel morphologies of poly(phenylene oxide) (PPO)/polyamide 6 (PA6) blend nanocomposites. *Polymer*, 45(22), 7381–7388.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.09.018>

Llop, M. (2020). *Introducció a l'impacte ambiental i a la gestió ambiental*. 1–26.

- López, J. P., Gironés, J., Alberto, J., El Mansouri, N. E., Llop, M., Mutjé, P., & Vilaseca, F. (2012). Stone-ground wood pulp-reinforced polypropylene composites: Water uptake and thermal properties. *BioResources*, 7(4), 5478–5487. <https://doi.org/10.15376/biores.7.4.5478-5487>
- NatureWorks. (2017a). Ingeo Resin Naturally Advanced Materials Product Guide. *NatureWorks LLC*, 7. http://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/One-Pagers/ingeo-resin-grades-brochure_pdf.pdf
- NatureWorks. (2017b). *Ingeo™ Biopolymer 3251D Technical Data Sheet Injection Molding Process Guide*. 1–4.
- Osman, E., Vakhguelt, A., Sbarski, I., & Mutasher, S. (2011). Water absorption behavior and its effect on the mechanical properties of kenaf natural fiber unsaturated polyester composites. *ICCM International Conferences on Composite Materials*, 2–7.
- Panaitescu, D. M., Gabor, R. A., Frone, A. N., & Vasile, E. (2015). Influence of Thermal Treatment on Mechanical and Morphological Characteristics of Polyamide 11/Cellulose Nanofiber Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 136204. <https://doi.org/10.1155/2015/136204>
- PlasticsEurope. (2019). *Plastics-the Facts 2019 An analysis of European plastics production, demand and waste data*.
- Raquez, J.-M., Habibi, Y., Murariu, M., & Dubois, P. (2013). Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10), 1504–1542. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014>
- Rodrigo, P. B., Cecília, P. V., & Mauricio, C. M. (2006). Las Nanoarcillas y sus potenciales aplicaciones en el Ecuador. *Revista Tecnológica ESPOL*, 19, 121–124.
- Serna C., L., Rodríguez de S., A., & Albán A., F. (2011). Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones. *Ingeniería y Competitividad*, 5(1), 16. <https://doi.org/10.25100/iyc.v5i1.2301>

Silvestre, C., Cimmino, S., Silvestre, C., Pezzuto, M., Cimmino, S., & Duraccio, D. (2013). Polymer Nanomaterials for Food Packaging: In *Ecosustainable Polymer Nanomaterials for Food Packaging*. <https://doi.org/10.1201/b13754-2>

Sin;, L. T., & Tueen;, B. S. (2019). *A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA* (Elsevier; & W. Andrew (Eds.)). Matthew Deans.

Tema 8: Materiales compuestos de matriz cerámica. (n.d.). 1–4.

Thomas, L. C. (2001). Use of multiple heating rate DSC and modulated temperature DSC to detect and analyze temperature-time-dependent transitions in materials. *American Laboratory*, 33(1).

Uddin, F. (2018). Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization. *Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*, September. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77987>

Vink, E. T. H., & Davies, S. (2015). Life Cycle Inventory and Impact Assessment Data for 2014 Ingeo TM Polylactide Production. *Industrial Biotechnology*, 11(3), 167–180. <https://doi.org/10.1089/ind.2015.0003>

Zilg, C., Mülhaupt, R., & Finter, J. (1999). Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200(3), 661–670. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19990301\)200:3<661::AID-MACP661>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19990301)200:3<661::AID-MACP661>3.0.CO;2-4)

9. GLOSARI

PP: Polipropilè

PS: Poliestirè

PE: Polietilè

PET: Polietilè tereftalat

PLA : Àcid polilàctic

CMC: Compostos de matriu ceràmica

MMC: Compostos de matriu metàl·lica

PMC: Compostos de matriu polimèrica

PNC: Nanocompostos de matriu polimèrica.

T : Temperatura (°C)

Termoplàstic: Les molècules són cadenes llargues independents

Termoestable: Els àtoms estan units en una xarxa d'enllaços covalents que engloba tot el material.

ρ : Densitat

σ_t : Resistència a tracció (MPa)

E_t : Mòdul de Young (GPa)

ε_t : Deformació màxima del material en el punt de tensió màxima (%)

σ_F : Resistència a flexió (MPa)

E_F : Mòdul de flexió (GPa)

ε_F : Deflexió màxima del material en el punt de resistència màxima (mm)

TGA : Anàlisi termogravimètrica

T_c : Temperatura de cristallització (°C)

T_g : Temperatura de transició vítria (°C)

T_m : Temperatura de fusió (°C)

T_{max} : Temperatura on la cinètica de degradació es màxima

T_{5%} : Temperatura final en la qual el material ha perdut el 5% del seu pes inicial (°C)

T_{10%} : Temperatura final en la que el material ha perdut el 10% del seu pes inicial (°C)

DSC: Calorimetria diferencial de rastreig

m₀ : Massa de la proveta seca

m_t: Massa de la proveta

L: Espessor de les mostres assajades (mm)

M_t: Adsorció d'aigua

M_∞: Adsorció d'aigua en el punt de saturació (%)

n : Constant amb el temps de saturació

Fabricació de materials compostos biodegradables
per aplicacions barrera en embalatges d'un sol ús.

1. Memòria i Annexos

K: Constant cinètica de Fick relacionada amb el sistema

D: Coeficient de difusió de Fick (m^2/s)

Vtotal : Volum total

CO₂: Diòxid de carboni

ACV: Anàlisi de cicle de vida

Fabricació de materials compostos biodegradables
per aplicacions barrera en embalatges d'un sol ús.

1. Memòria i Annexos

ANNEX A: PRESSUPOST

Fabricació de materials compostos biodegradables per aplicacions barrera en

Projecte 1 embalatges d'un sol ús.

Capítol 1 Ma d'Obra

NUM.	CODI	UA	DESCRIPCIÓ	Unitats	Preu unitari	Parcial	Import
1	A012M000	h	Estudi bibliogràfic	80,00	15,00	1.200,00	
2	A012M001	h	Disseny de la safata 3D, realització de càlculs i simulacions, anàlisis dels resultats i redacció del projecte	400,00	20,00	8.000,00	
3	A012M002	u	Injecció	140	25,00	3.500,00	
4	A012M003	u	Assaig tracció i resistència màxima	60,00	30,00	1.800,00	
5	A012M004	u	Flexió	30,00	15,00	450,00	
6	A012M005	u	Impacte	10,00	15,00	150,00	
7	A012M006	u	Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)	7,00	21,50	150,50	
	A012M007	u	Anàlisis termogravimètrica (TGA)	7,00	25,00	175,00	
						Suma mà d'obra	15.425,50 €

Fabricació de materials compostos biodegradables per aplicacions barrera en

Projecte 1 embalatges d'un sol ús.

Capítol 2 Maquinaria

NUM.	CODI	UA	DESCRIPCIÓ	Unitats	Preu unitari	Parcial	Import
1	CZ112000	KW	Gelimat	460,00	0,1199	661,85	
2	CZ112001	KW	Brabender	22,20	0,1199	15,97	
3	CZ112002	KW	Moli de gavinetes	5	0,1199	1,7985	
4	CZ112003	KW	Camara climàtica	5,50	0,1199	31,6536	
						Suma maquinària	711,27 €

Fabricació de materials compostos biodegradables
per aplicacions barrera en embalatges d'un sol ús.

1. Memòria i Annexos

Fabricació de materials compostos biodegradables per aplicacions barrera en
1 embalatges d'un sol ús.
3 Materials

NUM.	CODI	UA	DESCRIPCIÓ	Unitats	Preu unitari	Parcial	Import
1	BF21A200	Kg	<i>Ingeo™</i> Biopolimer (3251D)	6,00	5,00	30,00	
2	BFW21A10	Kg	Nanoclay, hydrophilic bentonite	0,14	144,60	20,24	
3	BFY21A10	Kg	Nanoclay, surface modified – contains 25-20 wt.% trimethyl stearyl ammonium	0,14	150,20	21,03	
					Suma materials	71,27	71,27 €
					Pressupost d'Execució de material		16.208,04 €