



Universitat de Girona  
**Escola Politècnica Superior**

## **Treball final de grau**

**Estudi: Grau en Enginyeria Química**

**Títol: Fabricació de materials compostos biodegradables per aplicacions agrícoles**

**Document:** Memòria i annexos

**Alumne:** Tomàs Geli Trulls

**Tutor:** Helena Oliver Ortega / José Alberto Méndez

**Departament:** EQATA

**Àrea:** Enginyeria química - EPS

**Convocatòria desembre 2020**

## ÍNDIX

1 INTRODUCCIÓ.....	1
1.1 SITUACIÓ ACTUAL DELS PLÀSTICS A EUROPA .....	1
1.2 PLÀSTICS EN L'AGRICULTURA .....	3
1.3 BIOPLÀSTICS.....	4
1.3.1 POLÍMERS D'ORIGEN RENOVABLE BIODEGRADABLES.....	4
1.3.2 DEGRADACIÓ .....	5
1.4 POLIHIDROXIALCANOATS (PHA).....	6
1.3.1 SÍNTESE DEL PHA .....	7
1.5 POLI(3-HIDROXIBUTIRAT) (PHB).....	9
1.5.1 CARACTERÍSTIQUES I PROPIETATS DEL PHB.....	10
1.5.2 PROPIETATS FISICOMECAÑIQUES .....	10
1.5.3 ENVELLIMENT .....	11
1.5.4 PROPIETATS BARRERA .....	11
1.5.5 USOS DEL PHB .....	12
1.6 MATERIALS COMPOSTOS.....	12
1.6.1 COMPOSTOS DE MÀTRIU METÀL·LICA (MMC) .....	14
1.6.2 COMPOSTOS DE MÀTRIU CERÀMICA (CMC).....	15
1.6.3 COMPOSTOS DE MÀTRIU POLIMÈRICA (PMC).....	15
1.6.4 SOSTENIBILITAT DELS PMCs.....	16
2 ANTECEDENTS, OBJECTIUS I ABAST .....	18
2.1 ANTECEDENTS.....	18
2.2 OBJECTIUS I ABAST.....	19
3 MATERIALS I METODOLOGIA .....	20
3.1 MATERIALS .....	20
3.2 CARACTERITZACIÓ DE LES FIBRES.....	20
3.2 PRODUCCIÓ DELS MATERIALS COMPOSTOS .....	21
3.2.1 MESCLAT .....	21
3.2.2 TRANSFORMACIÓ DELS MATERIALS .....	22
3.3 CARACTERITZACIÓ DELS MATERIALS.....	23
3.3.1 PROPIETATS A TRACCIÓ.....	23
3.3.2 FLEXIÓ.....	24
3.3.3 IMPACTE .....	25
3.3.4 ANÀLISI TERMOGRAVIMÈTRIC (TGA).....	26
3.3.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE RASTREIG (DSC).....	27
3.3.6 ANGLE DE CONTACTE.....	27
3.3.7 ABSORCIÓ D'AIGUA .....	28

3.3.8 DEGRADACIÓ ACCELERADA.....	30
4 RESULTATS I DISCUSSIÓ .....	31
4.1 MORFOLOGIA I COMPOSICIÓ QUÍMICA DE LES FIBRES D'ORDI DESLIGNIFICADES .....	31
4.2 ASSAIG MECÀNIC A TRACCIÓ.....	33
4.3 ASSAIG MECÀNIC A FLEXIÓ.....	36
4.4 ASSAIG D'IMPACTE .....	38
4.5 ANÀLISI TERMOGRAVIMÈTRIC (TGA) .....	39
4.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE RASTREIG (DSC) .....	42
4.7 ANGLE DE CONTACTE .....	44
4.8 ESTUDI D'ABSORCIÓ D'AIGUA I DEGRADACIÓ.....	45
5 CONCLUSIONS.....	52
6 RESUM DEL PRESSUPOST.....	55
7 TEMPORITZACIÓ .....	56
8 DOCUMENTS DEL PROJECTE .....	57
9 GLOSSARI .....	58
10 BIBLIOGRAFIA.....	60

## ÍNDIX DE TAULES

<b>Taula 1.</b> Diferents processos de fabricació de PHA amb fermentadors a gran escala.....	8
<b>Taula 2.</b> Comparació de propietats físiques del PHB amb el PP i el LDPE.....	10
<b>Taula 3.</b> Comparació de la composició de fibres d'ordi tractades de manera diferent. ....	32
<b>Taula 4.</b> Anàlisi morfològic i comparació de fibres d'ordi després de rebre diferents tractaments.....	32
<b>Taula 5.</b> Propietats mecàniques a tracció.....	33
<b>Taula 6.</b> Propietats mecàniques a flexió. ....	36
<b>Taula 7.</b> Energia de trencament .....	38
<b>Taula 8.</b> Paràmetres principals de l'estudi de TGA.....	41
<b>Taula 9.</b> Paràmetres principals de l'estudi de DSC.....	43
<b>Taula 10.</b> Valors de l'angle de contacte. ....	45
<b>Taula 11.</b> Paràmetres de Fick de les mostres a 23°C i 100% d'humitat.....	48
<b>Taula 12.</b> Paràmetres de Fick de les mostres a 23°C i 50% d'humitat.....	48
<b>Taula 13.</b> Costos del treball. ....	55
<b>Taula 14.</b> Temporització del projecte organitzada en quinzenes. ....	56

## ÍNDIX DE FIGURES

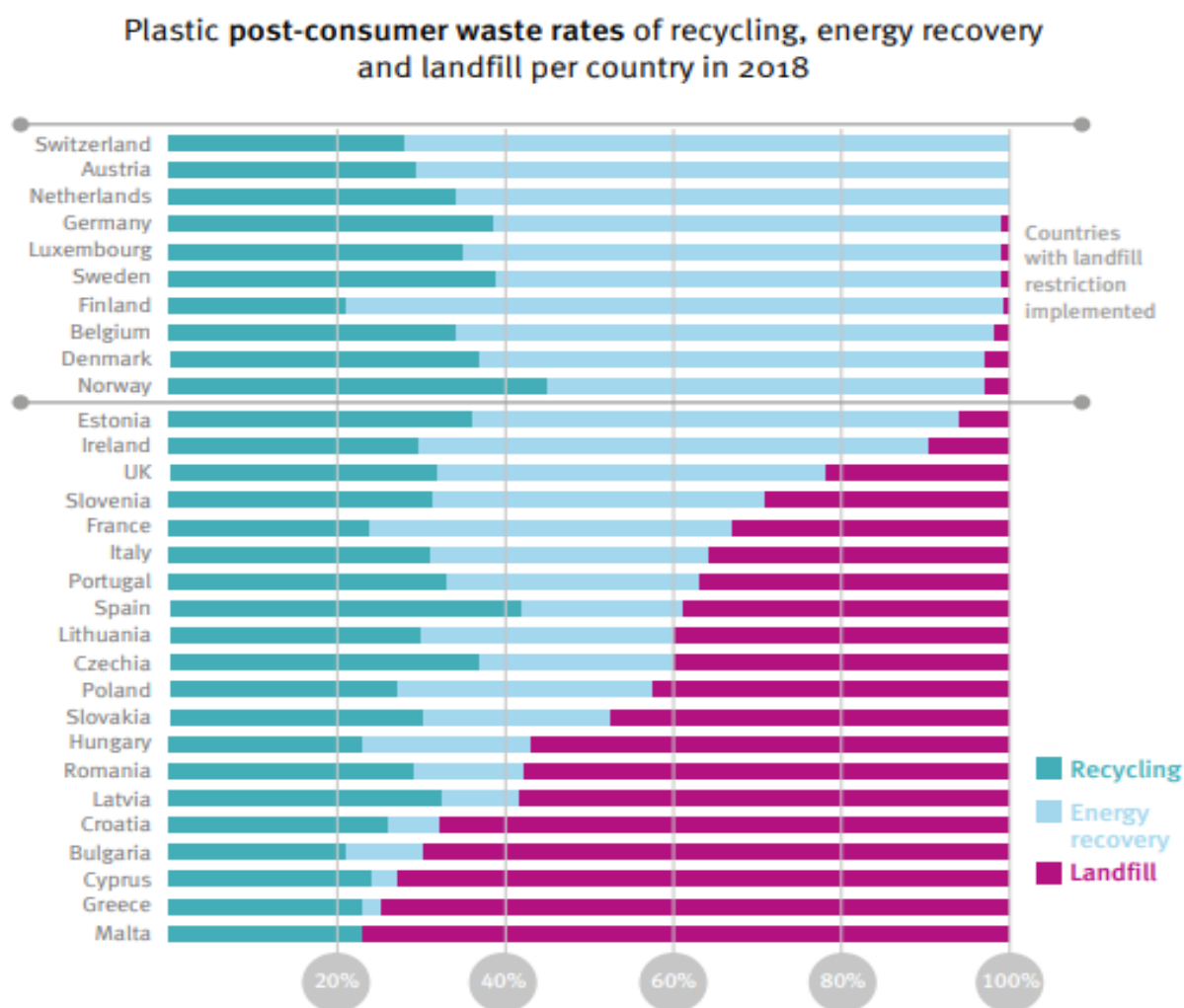
<b>Figura 1.</b> Percentatges de reciclatge, recuperació energètica i abocament als diferents països d'Europa al 2018. ....	2
<b>Figura 2.</b> Unitat repetitiva dels PHA. ....	6
<b>Figura 3.</b> Esquema d'un procés d'obtenció de PHA. ....	7
<b>Figura 4.</b> Exemples esquemàtics de diferents materials compostos. ....	13
<b>Figura 5.</b> Comportament habitual d'un material compost respecte els seus components. ....	14
<b>Figura 6.</b> Representació de l'assaig a tracció. ....	23
<b>Figura 7.</b> Representació de l'assaig a flexió i de les forces que actuen. ....	24
<b>Figura 8.</b> Representació de l'assaig d'impacte. ....	26
<b>Figura 9.</b> Representació geomètrica de l'angle de contacte. ....	27
<b>Figura 10.</b> Pèrdua de pes per efecte de la temperatura. ....	40
<b>Figura 11.</b> Derivada de la pèrdua de pes. ....	40
<b>Figura 12.</b> Termograma de la segona fusió del PHB i dels materials compostos. ....	42
<b>Figura 13.</b> Percentatge d'absorció d'aigua a 23°C i un 50% d'humitat. ....	46
<b>Figura 14.</b> Percentatge d'absorció d'aigua a 23°C i un 100% d'humitat. ....	47
<b>Figura 15.</b> Degradació per efecte de l'aigua a 23°C i un 100% d'humitat. ....	49
<b>Figura 16.</b> Degradació per efecte de l'aigua a 60°C i un 100% d'humitat. ....	50

# 1 INTRODUCCIÓ

## 1.1 SITUACIÓ ACTUAL DELS PLÀSTICS A EUROPA

Avui en dia, els materials plàstics tenen un paper molt important en pràcticament qualsevol àmbit, tan a la vida quotidiana com per cobrir necessitats industrials o personals. El seu ús ha augmentat de manera exponencial durant les últimes dècades fins a arribar a un punt en què no podríem viure sense materials plàstics. La demanda de plàstics a Europa augmenta cada any i l'any 2018 va arribar a ser de 51,2 milions de tones repartides en diferents sectors, on destaca molt Alemanya com el principal consumidor. Els sectors amb més demanda de plàstics al 2018 van ser el sector de la construcció amb un 19,8% i principalment el sector de l'empaquetatge, amb un 39,9%.<sup>[1]</sup>

No obstant, la gran majoria d'aquests materials tenen com a matèria primera el petroli, un recurs d'origen no renovable, i tot i que en la majoria de casos es poden reciclar o reutilitzar, la taxa de reciclatge encara no és prou elevada. Al gràfic de la Figura 1<sup>[1]</sup> mostra la situació del 2018 de cada país d'Europa en termes de reciclatge, incineració i abocament de plàstics. Gran part dels països del nord d'Europa tenen lleis que restringeixen la quantitat de residus que es poden abocar, però tot i això, hi ha d'altres països que no tenen aquestes lleis i com es pot observar, Estònia i Irlanda, se'ls aproximen en el petit percentatge de plàstics que acaben als abocadors. La resta del continent està molt per sobre d'aquests països.



**Figura 1.** Percentatges de reciclatge, recuperació energètica i abocament als diferents països d'Europa al 2018.

Pel que fa a Espanya, s'observa un fet curiós. És un país que recicla molt, de fet és el segon país que més recicla del continent, incloent els països amb restriccions als abocadors (només es troba per darrera de Noruega), amb una taxa de reciclatge lleugerament superior al 40%. Però la quantitat de plàstics que es destinen a la recuperació energètica és molt petita, inferior a un 20%, i això fa que el percentatge de plàstics que acaben als abocadors sigui massa gran. El 38.8% que va acabar abocat representa 1 milió de tones dels residus plàstics consumits. Afortunadament, la majoria de plàstics que es consumeixen provenen del sector de l'empaquetatge i aquests solen ser els més fàcils de reciclar i els que tenen un percentatge de reciclatge més alt. Només un 18,5% d'aquests plàstics van acabar als abocadors a Europa i s'espera que aquesta taxa continuï en augment. Aleshores, és indispensable promocionar la sostenibilitat en altres sectors on el seu reciclatge és limitat o impossible, com ara l'agricultura. [1]

## 1.2 PLÀSTICS EN L'AGRICULTURA

Dels 51,2 milions de tones de plàstics fabricats i consumits al 2018, un 3,4% es van destinar al sector agrícola [1]. Els plàstics més utilitzats van ser el polipropilè (PP) i el polietilè de baixa densitat (LDPE). El fet de que els plàstics siguin en general de fàcil obtenció i el seu escàs cost, ha fet que l'ús s'hagi disparat també en el sector de l'agricultura, ja sigui per substituir altres materials o bé amb la invenció de noves tècniques de cultiu que requereixen aquests materials. Podem trobar aquests materials en coses simples com la substitució d'una capsa de fusta per recollir fruits per una altra de plàstic, com fins a la fabricació d'hivernacles, que permeten cultivar conreus en condicions que no podrien créixer, o millorar-les per obtenir plantes de millor qualitat. Altres usos habituals d'aquest materials són en sistemes de rec, testos, cobertes per protegir conreus o per l'ensitjat del farratge.

Tot i que, com s'ha esmentat anteriorment, el percentatge de reutilització i de reciclatge dels plàstics s'incrementa, no és tan elevat com caldria, sobretot en el sector de l'agricultura. Això és degut a la falta de conscienciació de la societat i de les empreses productores, i també en que alguns tipus de plàstics perden propietats en el reciclatge i ja no són adients per al mateix ús, o simplement tenen un ús més limitat. En el cas de l'agricultura aquest últim punt és un tema crític ja que en plàstics amb llarga exposició al clima (radiació solar, pluges, etc), la variació d'aquestes condicions ambientals provoca una degradació dels materials plàstics que sovint els fa impossible de reciclar.

Un altre problema és el reciclatge erroni. Llençar plàstics molt bruts, sense separar-los bé d'altres materials o directament llençar-los al contenidor de plàstics amb coses que no s'hi haurien de llançar, compliquen molt el procés de reciclatge i eleven el seu cost econòmic, i els plàstics reciclats poden acabar tenint contaminants que perjudiquen les seves propietats. Inclús fent un bon reciclat, els plàstics poden contenir additius que perjudiquen al reciclat.[2]

Molt països estan proposant iniciatives tant a nivell empresarial com a nivell particular per tal de fomentar el reciclatge i la reutilització dels plàstics, però encara s'està molt lluny de l'objectiu i es segueixen generant massa residus. Aquests plàstics acaben acumulant-se en abocadors o directament en el medi ambient. En aquest context i degut a aquesta problemàtica, l'ús de materials plàstics d'origen renovable i biodegradables ha atret l'interès d'investigadors i indústria per tal dedicar-los al sector agrícola, que tot i no ser un gran consumidor de materials plàstics, la seva demanda està en augment.



## 1.3 BIOPLÀSTICS

Una de les alternatives més prometedores per a la reducció de residus plàstics que es planteja actualment són els anomenats bioplàstics o biopolímers. Aquest terme engloba una gran varietat de materials, des dels que són d'origen renovable i biodegradables, o els que només tenen una de les anteriors propietats esmentades. Els polímers d'origen renovable però que no biodegradables són polímers que no es degraden però en els quals la matèria primera per a la seva fabricació s'extreu total o parcialment d'origen renovable. Uns exemples són algunes classes poliamides o el polietilè i el polietilè teraftalat biobasats. Tenen un impacte ambiental menor que els plàstics obtinguts totalment de fonts no renovables, però el seu cost també és més elevat. Els polímers d'origen fòssil que són biodegradables sota certes condicions encara no són polímers molt utilitzats en la indústria o degut a les seves propietats la seva aplicabilitat és limitada. L'exemple més comú seria la policaprolactona (PCL), que és un polímer que se sol utilitzar en mesclades o com additiu d'altres materials per millorar-ne la deformabilitat o la tenacitat o reduir-ne costos, però no serveix com a substitut dels polímers no biodegradables. Finalment hi ha els polímers d'origen renovable i biodegradables, que són els polímers més sostenibles i la millor opció de futur, però que encara són poc utilitzats comparats amb els polímers d'origen fòssil convencionals, ja que normalment tenen un cost d'obtenció i/o de producció més elevat. Això es deu tant per la matèria primera com pel procés de transformació per obtenir els monòmers d'aquest polímers.

El petroli s'obté en grans quantitats, i els components obtinguts del petroli directament solen ser bastant senzills de polimeritzar per aconseguir finalment el polímer desitjat. En el cas d'aquells que requereixen de una síntesis per obtenir el monòmer adequat, la tecnologia fa tants anys que està desenvolupada que es tracta de processos ben establerts i prou optimitzats. En canvi en el cas dels polímers d'origen renovable és més costós obtenir el component inicial, usualment biomassa, i s'obté en menor quantitat. A més a més, solen ser compostos que requereixen més esforços o més tractaments per poder obtenir el monòmer i en conseqüència el polímer desitjat.

Tot i que fa anys que s'estan fent importants avenços en el camp dels plàstics d'origen renovable i biodegradables, la gran majoria dels plàstics consumits actualment encara són els convencionals d'origen fòssil, i per tant cal seguir investigant per obtenir plàstics sostenibles amb bones propietats i econòmicament viables.

### 1.3.1 POLÍMERS D'ORIGEN RENOVABLE BIODEGRADABLES

Existeix una gran varietat de polímers d'origen renovable i biodegradables, però no tots s'utilitzen per a la fabricació de materials plàstics perquè n'hi ha dels que s'obtenen uns materials amb unes propietats que no són interessants per a la fabricació de plàstics o que per si sols suposen un

material suficientment interessant com és el cas del paper, produït de cel·lulosa, el polímer natural i biodegradable més abundant.

Hi ha polímers que s'extreuen directament de la biomassa produïts de manera natural per plantes o bacteris a través de la fotosíntesi, com per exemple la cel·lulosa o el midó. Aquests polímers s'utilitzen en diversos sectors per diferents usos, però la seva utilització per fabricar materials plàstics no interessa gaire. En el cas de la cel·lulosa, com ja s'ha mencionat, el seu ús en paper és molt més habitual i en el cas del midó tot i que es pot plastificar bé i amb un baix cost, les propietats dels plàstics obtinguts són molt reduïdes comparades amb els plàstics d'origen fòssil. S'utilitza en alguns casos en que els requeriments de la seva aplicació no necessita propietats mecàniques elevades. En general, l'ús d'aquests tipus de polímers per fabricar plàstics és molt reduït.

Hi ha altres tipus de polímers d'origen renovable que requereixen de més etapes com síntesi química o biològica a través de bacteris i enzims. La síntesi química consisteix per norma general en obtenir monòmers a partir de la biomassa i fabricar els polímers amb aquests. Un exemple d'aquest tipus de polímers seria el poli(àcid làctic) (PLA). La síntesi bacteriana es pot donar de forma espontània o es pot provocar en certes condicions o amb bacteris modificats genèticament expressament per la fabricació d'aquests polímers. Un exemple serien els polihidroxialcanoats (PHA). La matèria primera que s'utilitza en aquests casos són materials rics en lípids i carbohidrats que també s'extreuen de la biomassa.[3]

Les propietats d'aquests materials plàstics són usualment millors que les del cas anterior, però el seu cost de fabricació també és més elevat. Tot i això, alguns exemples d'aquests polímers, com el PLA, es fabriquen en quantitats industrials i es troben ben establerts al mercat. Hi ha moltes recerques enfocades a aconseguir altres polímers sostenibles, amb bones propietats i un cost de producció que permeti que sigui un producte competitiu. Una de les famílies de polímers més estudiada és la dels PHAs mencionats anteriorment.

### **1.3.2 DEGRADACIÓ**

Perquè un polímer es consideri biodegradable, ha de poder degradar-se en poc temps. La velocitat de biodegradació dels biopolímers depèn de les característiques pròpies de cada material (pes molecular, composició del bioplàstic, àrea superficial exposada...), però tots són eficientment biodegradables sota les condicions ambientals adequades i en presència de fongs o microorganismes.

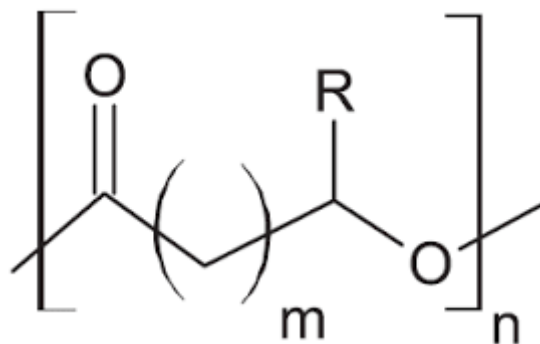
Alguns bioplàstics poden ser uns bons substituïts pels polímers d'ús habitual i algunes classes de

bioplàstics, com el poli(3-hidroxi-butirat) (PHB), ja s'estan utilitzant diversos sectors, principalment en el sector d'envasos alimentaris, l'agrícola i el biomèdic, ja que també són materials biocompatibles.[4]

## 1.4 POLIHIDROXIALCANOATS (PHA)

Existeix una gran varietat de PHAs i les seves propietats poden canviar considerablement segons el tipus de PHA. El més estudiat és el poli(3-hidroxi-butirat). Són polímers amb molt interès industrial i de recerca ja que algunes classes de PHA poden presentar unes propietats similars a la dels polímers d'origen fòssil i es consideren potencial substituïts d'aquests en un futur, tot i que actualment el seu ús a nivell industrial és baix. Són polímers biodegradables i d'origen renovable, sintetitzats per diferents tipus de bacteris com a reserva energètica en forma de grànuls en el seu interior (pot acabar representant el 90% de la massa total del bacteri)[5]. En alguns casos també s'ha aconseguit obtenir PHA a través de plantes, però de forma minoritària.

Els PHAs són polièsters lineals. La seva estructura consisteix en monòmers d'àcid R-hidroxiàlcanoic units entre sí per un enllaç èster [6]. El que diferencia els tipus de PHAs és la composició dels seus monòmers, i això depèn de la classe de bacteris i del substrat utilitzat per la seva síntesi.



**Figura 2.** Unitat repetitiva dels PHA.

Actualment s'han trobat uns 150 monòmers diferents, i poden contenir estructures molt diverses: lineals, ramificades, saturades, insaturades i aromàtiques [7]. Els PHA poden ser homopolímers o copolímers, depenent de si estan constituïts d'un sol monòmer o per dos o més unitats monomèriques diferents.

La seva classificació es realitza segons el número de carbonis que formen la seva unitat repetitiva. Es classifiquen en PHA de cadena curta (entre 3 ni 5 carbonis), de cadena mitjana (entre 6 i 14 carbonis) i de cadena llarga (més de 14 carbonis). També existeixen els PHA mixtes, que son PHA copolímers formats per monòmers de diferent tipus. [4]

### 1.3.1 SÍNTESI DEL PHA

Els bacteris sintetitzadors del PHA es poden diferenciar en dos grups: els que necessiten una limitació de nutrients y un excés de carboni, ja que no poden fabricar el PHA en fase de creixement; i els que no necessiten la limitació de nutrients perquè sí poden generar PHA durant aquesta fase.

El procés de producció a nivell industrial consta de tres etapes, la fermentació, l'extracció i la purificació.

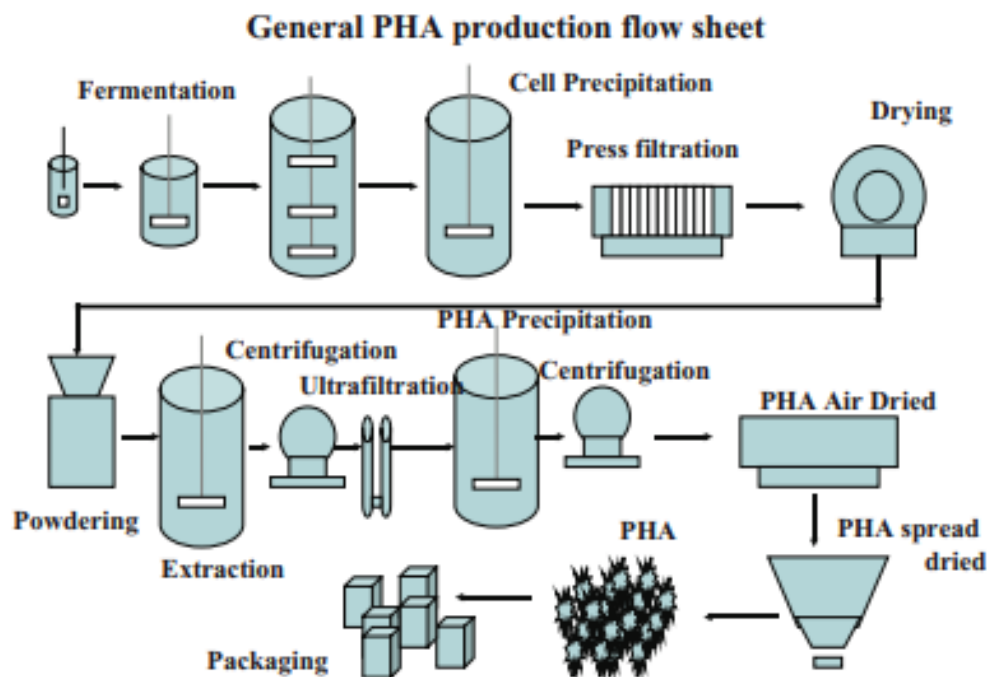


Figura 3. Esquema d'un procés d'obtenció de PHA.

L'elecció del substrat per la fermentació és molt important, ja que és el que ha de proporcionar les condicions òptimes per obtenir el tipus de PHA desitjat. Actualment en la indústria es solen utilitzar substrats com la sacarosa i la glucosa, però hi ha investigacions enfocades en obtenir substrats més econòmics per reduir el cost de producció i aconseguir un producte comercialment més competitiu. Una altra línia d'investigació per reduir aquests costos és la de treballar amb bacteris modificats genèticament per poder treballar amb fonts de carboni menys pures, i per tant, més econòmiques[4][8]. En la taula següent es mostren i es comparen diferents processos industrials de fabricació de PHA.

**Taula 1.** Diferents processos de fabricació de PHA amb fermentadors a gran escala.

Substrat	Tipus de Bacteri	PHA (% en massa)*	Tipus de PHA	Productivitat (g / L·h)	Rendiment (g PHA /gSubstrat)	Referència
Glucosa	<i>R. eutropha</i>	73,8	P3HB	2,42	0,32-0,48	[9]
Glucosa + àcid làuric	<i>A. hydrophila</i>	50	P(3HB-co-HHx)***	0,54	-	[10]
Xilosa	<i>P. cepacia</i>	60	P3HB	-	0,11	[11]
Sacarosa	<i>A. latus</i>	50	P3HB	3,97	0,4	[12]
Lignocel·lulosa hidrolitzada	Microorganismes varis	32-89	P3HB	0,3-105	0,11-0,4	[13]
Sèrum	<i>E. coli</i> amb gens de <i>A. latus</i>	80,2	P3HB	2,57	0,52	[14]
Olis vegetals	<i>R. eutropha</i>	62,5	P3HB	0,96	0,72-0,76	[15]
Residus d'olis de cuina	<i>R. eutropha</i>	36,5	P3HB	0,14	0,19-0,34	[16]
Glicerol	<i>P. cepacia</i>	31,4	P3HB	0,6-1,5	0,062	[17]
Metanol	<i>M. organophilum</i>	52	P3HB	1,8-2	0,19	[18]
n-octà	<i>P. oleovorans</i>	32,6	mcl-PHA**	0,25	-	[19]
Poliestirè	<i>P. putida</i>	25	mcl-PHA	0,015	0,1	[20]
Metà	<i>Methylotroph</i>	51	P3HB	0,031	0,55	[21]

\*Fa referència al % de massa seca dins del reactor.

\*\*Copolímer de poli(3-hidroxibutirat) i poli(3-hidroxihexanoat).

\*\*\*PHAs de cadena mitjana.

Es pot observar que hi poden haver diferències molt significatives depenent del procés, i que això depèn del tipus de substrat i del bacteri utilitzat.

Un cop generat el PHA, s'extreu dels bacteris destruint la membrana cel·lular. Abans de començar aquest procés es sol realitzar algun pretractament per debilitar la membrana. Un dels mètodes d'extracció més utilitzats actualment consisteix en sotmetre els bacteris a un tractament a base de dissolvents per aconseguir dissoldre el PHA i després precipitar-lo amb metanol o etanol. El problema d'aquest mètode és que degut a la gran quantitat de dissolvents utilitzats és poc respectuós amb el medi ambient. Altres mètodes d'extracció, més respectuosos amb el medi ambient, poden ser realitzar una digestió química o enzimàtica, o també un procés mecànic en que es destrueix la membrana de forma mecànica. Aquests mètodes tot i ser més respectuosos pel medi ambient, tenen un rendiment menor. Existeixen altres processos d'extracció, com la flotació per aire dissolt o l'extracció mitjançant CO<sub>2</sub> supercrític, però tots tenen inconvenients, ja sigui el cost econòmic, el rendiment, l'impacte mediambiental o la dificultat de convertir-los en processos a gran escala. Això fa que l'extracció sigui un procés costós que té influència en el preu final del producte. Trobar un mètode respectuós amb el medi ambient i més viable econòmicament és un dels objectius més importants actualment en la recerca de PHA per tal de reduir el preu final del PHA.[4][22]

Finalment el PHA es sotmet a un procés de purificació a base de dissolvent per tal d'eliminar les restes biològiques dels bacteris que hagin pogut quedar després del procés d'extracció, augmentant-ne així la puresa. Un cop obtingut el PHA purificat es sotmet a un procés d'assecat per tal de separar el dissolvent del polímer.[23]

L'elevat cost de tot aquest procés d'obtenció del PHA fa que s'investiguin altres mètodes. L'obtenció de PHA a través de plantes com a medi productor és més econòmic i més sostenible pel medi ambient, però és molt menys versàtil en l'obtenció del tipus de PHA desitjat i per això aquest procés encara no està estès en l'àmbit industrial.[24]

## **1.5 POLI(3-HIDROXIBUTIRAT) (PHB)**

El PHB va ser el primer tipus de PHA descobert i també és el més estudiat. És una de les classes de PHA obtingudes amb més facilitat a partir dels bacteris i hi moltes espècies diferents de bacteris que el poden produir. Es tracta d'un tipus de PHA de cadena curta, la seva estructura és la de la figura 2, però on la cadena principal de la unitat repetitiva consta de tres carbonis i on el substituent R és un grup metil.

## 1.5.1 CARACTERÍSTIQUES I PROPIETATS DEL PHB

És un polièster alifàtic lineal estèreo-regular de configuració R, amb una densitat d'uns 1,26 g/cm<sup>3</sup> i un pes molecular que pot oscil·lar entre 10000 i 3000000 g/mol, depenent de les condicions en les que s'ha obtingut el polímer [25]. Tot i que els pes varia entre el rang mencionat, per sota dels 160000 g/mol el polímer pateix una pèrdua important de les seves propietats mecàniques. És un polímer semicristal·lí amb un grau de cristal·lització que oscil·la generalment entre el 50% i el 80% i la seva temperatura de fusió té un valor d'entre 170°C i 180°C.[26]

El PHB és fàcil de transformar ja que es pot fer pels mètodes habituals a l'indústria, però presenta un inconvenient important i és que comença a degradar a una temperatura propera a la del punt de fusió i això pot comportar pèrdues en les propietats del material durant la seva transformació o també en el procés de barreja a l'hora de realitzar mescles amb altres materials.

## 1.5.2 PROPIETATS FISICOMECÀNIQUES

El PHB presenta un bon mòdul de Young i resistència a la tracció, similar o superior a la d'alguns polímers obtinguts del petroli. L'inconvenient que té és que presenta una baixa deformació i una baixa absorció d'energia (tenacitat). Això causa que sigui un material rígid i fràgil, que és un dels problemes importants del PHB a l'hora de ser utilitzat en aplicacions industrials.

En la següent taula s'observa que el PHB pot tenir iguals o millor propietats que alguns plàstics d'origen fòssil. S'hi comparen algunes propietats mecàniques i temperatures del PHB amb les del polipropilè (PP) i les del polietilè de baixa densitat (LDPE). [25]

**Taula 2.** Comparació de propietats físiques del PHB amb el PP i el LDPE.

Polímer	Temperatura de fusió (T <sub>m</sub> ) (°C)	Temperatura de transició vítria (T <sub>g</sub> ) (°C)	Mòdul de Young (GPa)	Resistència a tracció (MPa)	Deformació màxima (%)
PHB	180	4	3,5	40	5
PP	176	-10	1,7	38	400
LDPE	130	-30	0,2	10	620

La fragilitat del PHB està relacionada amb l'elevada cristal·linitat del material i apareix tant en el processat del PHB com durant el refredament. És un polímer amb un elevat grau de puresa i una baixa velocitat de cristal·lització. Això pot causar que durant la cristal·lització sorgeixin esferulites grans, que poden tenir esquerdes i augmentar la fragilitat del material. Com més elevat sigui el grau de cristal·lització del PHB, més tendència té a ser fràgil.[27][28]

Tant la temperatura de fusió ( $T_m$ ) com la temperatura de transició vítria ( $T_g$ ) del PHB varien segons la font consultada, però la majoria coincideixen en que la temperatura de fusió es troba entre els 170°C i els 180°C, i que la temperatura de transició vítria es troba al voltant dels 5°C. El PHB presenta una gran inestabilitat tèrmica durant el seu processat, ja que com ja s'ha mencionat prèviament, comença a degradar a una temperatura propera a la del seu punt de fusió, entre 170°C i 200°C . Aquesta degradació provoca una pèrdua important del pes molecular del PHB, cosa que comporta també una pèrdua en les seves propietats mecàniques.

### **1.5.3 ENVELLIMENT**

Un cop refredat el PHB, la seva fragilitat segueix augmentant amb el pas del temps. Això es deu al fenomen d'envelliment del material i es duu a terme durant el seu emmagatzematge o inclús durant el seu ús. Tot i que no hi ha un consens total sobre l'envelliment del PHB, la teoria més extensa és que hi ha dos fenòmens que contribueixen a aquest envelliment, la cristal·lització secundària i l'envelliment físic.

La cristal·lització secundària succeeix a temperatura ambient durant l'emmagatzematge. Es tracta d'una cristal·lització progressiva de la fase amorfa on es formen petits cristalls imperfectes que redueixen la mobilitat d'aquesta fase, augmentant així la fragilitat del material. L'impacte de la cristal·lització secundària es pot reduir sometent el material a cicles tèrmics controlats.[29]

L'envelliment físic consisteix en una reorganització de les cadenes polimèriques de tal forma que disminueix el volum lliure, cosa que provoca una disminució de la seva mobilitat i per tant un augment de la fragilitat del material. Aquest fenomen passa a temperatures lleugerament inferiors a la  $T_g$  i perquè durant el procés de refredament del material, la fase amorfa no arriba a un punt d'equilibri i les cadenes es desplacen amb un moviment residual cap a aquest punt, reduint-ne així el volum lliure . Teòricament l'envelliment físic no afecta al PHB durant l'emmagatzematge, ja que la seva  $T_g$ , tot i ser pròxima, és inferior a la temperatura ambient, però hi ha algun estudi que afirma que a causa de la seva morfologia, l'envelliment físic pot afectar al PHB.[30]

### **1.5.4 PROPIETATS BARRERA**

Les propietats barrera d'un material fan referència a la facilitat de transferència de gasos a través seu. Són important en diversos sectors, però especialment en el sector la indústria alimentària, i més concretament en l'envasament d'aliments, ja que unes bones propietats barrera signifiquen una major conservació del producte per part de l'envàs. Els principals permeants estudiats solen ser l'oxigen, el vapor d'aigua i el diòxid de carboni.



Habitualment els biopolímers presenten unes propietats barrera pitjors a la dels polímers sintètics, però les propietats del PHB són considerablement bones, similars a la dels polímers sintètics, i a més per una ampla gama de gasos. Això es deu a que la cristal·linitat té un paper important en aquestes propietats, perquè es creu que a través de la part cristal·lina no hi ha una correcta transferència de gasos [31]. Això fa que el PHB sigui un bon material per la fabricació d'envasos, que juntament amb la seva biodegradabilitat fa que sigui una bona opció de futur per substituir els envasos d'un sol ús no biodegradables.

### **1.5.5 USOS DEL PHB**

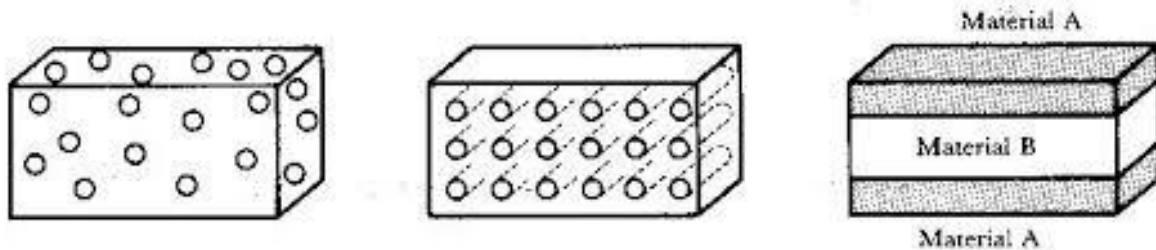
En l'actualitat el PHB s'utilitza o és tota una promesa principalment en tres sectors: el biomèdic, el d'envasos alimentaris i l'agrícola. Degut a les seves propietats i a que és un material biocompatible, el PHB té un ús molt ampli en el sector mèdic, des de material per alliberar fàrmacs de manera controlada fins a implants ortopèdics i generació de teixits [32]. En el cas de l'envasament d'aliments, com ja s'ha mencionat en l'apartat anterior, el PHB sembla que té un gran futur, però degut a la seva fragilitat i al seu elevat cost, el seu ús encara no està molt estès en aquesta indústria. En el sector de l'agricultura es pot utilitzar com a «portador» per alliberar productes per tractar el conreu (herbicides, fertilitzants, etc.) [33]. Una altra aplicació seria utilitzar-lo com a recobriments de llavors com a protecció. També es pot utilitzar com a film per a la fabricació de teles per protegir els conreus.

Dins del marc europeu de recerca on s'inclou aquest treball, actualment hi ha molts estudis destinats a la investigació per millorar les propietats del PHB o per reduir-ne els costos per poder ampliar l'ús del PHB en aquests sectors. Existeixen diversos estudis per tal de reduir costos i millorar les propietats en el procés de fabricació del PHB, tot i això, un dels estudis més prometedors és el seu ús en la fabricació de materials compostos. En aquests casos, l'objectiu és mantenir o millorar les qualitats més desitjades del PHB, mantenint però la sostenibilitat i la biodegradabilitat d'aquest material plàstic. Un dels projectes més ambiciosos en aquest camp és el projecte europeu Bioplast, on està englobat aquest treball i molts altres amb l'objectiu d'aconseguir substituir els plàstics convencionals per materials basats en PHA en el sector de l'agricultura.

## **1.6 MATERIALS COMPOSTOS**

En el camp de la enginyeria, un material compost es pot definir com un material format per una

mescla de dos o més constituents de diferent forma i estructura química que són immiscibles entre ells. Aquesta mescla dona com a resultat un nou material amb diferents propietats que els utilitzats per la fabricació del material compost. A més a més, la fabricació d'aquests materials no només permet diferents propietats sinó que en alguns casos, és una altra forma de reduir el cost. Els materials compostos engloben un gran varietat d'usos, ja que poden estar formats de tipus molt diferents de materials i es pot obtenir pràcticament qualsevol propietat desitjada.



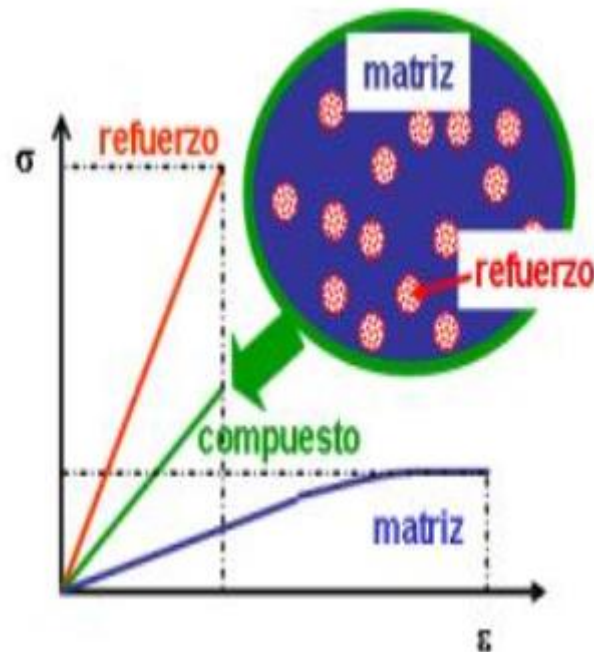
**Figura 4.** Exemples esquemàtics de diferents materials compostos.

Tot i que es poden fer hipòtesis sobre les propietats del nou material creat, cal fer sempre proves per veure com reacciona realment, ja que la mescla ha pogut no sortir com es desitjava i es pot tenir un efecte inesperat. En aquests materials es poden distingir dues fases clarament diferenciades: el reforç i la matriu, i és important que es produeixi una bona transferència d'esforços entre elles. El reforç actua, com bé diu el seu nom, com un reforç que busca augmentar les propietats desitjades respecte a la matriu, i es troba en menor quantitat dins de la mescla. Hi ha reforços de diferent naturalesa i aquests poden ser continus o discontinus (depenent de la longitud de cada unitat del reforç respecte la matriu), però els més utilitzats són les fibres. Per una altra banda, la matriu és la part principal del material, actua com a lligant del reforç, el manté en la seva posició i dóna estabilitat al material. També protegeix el reforç del deteriorament produït per l'ambient.

Les matrius dels materials compostos poden ser metàl·liques, ceràmiques o polimèriques.[34]

Un dels objectius més habituals al fabricar materials compostos és augmentar les propietats mecàniques convencionals o aconseguir una millor relació resistència/pes, tot i que a vegades també s'intenta millorar altres propietats, o en cas de que el material de la matriu tingui un elevat cost, es pot buscar aconseguir un material més econòmic mantenint les propietats de la matriu.

Les bones propietats dels materials compostos depenen de la naturalesa de les dues fases i de l'orientació i la dispersió del reforç en la matriu, així com també de l'efectivitat de la interfase formada entre la matriu i el reforç. En els casos que hi ha una mala dispersió del reforç o una mala interfase, es sol utilitzar un agent d'acoblament per ajudar a que la dispersió i la interfase siguin les adequades.



**Figura 5.** Comportament habitual d'un material compost respecte els seus components.

En aquest gràfic s'observa un exemple del comportament d'un material compost de matriu polimèrica reforçat, on el reforç és més rígid i més fràgil que la matriu. Amb una petita quantitat de reforç s'aconsegueix que augmenti considerablement la rigidesa, però el material resultat perd la capacitat de deformació de la matriu, ja que si la fibra es trenca, es trenca el material.

Al igual que en la resta d'investigacions del camp dels materials, també s'investiga per aconseguir millorar la sostenibilitat en els materials compostos. En aquest cas, s'investiga ja sigui per obtenir i utilitzar matrius o reforços més sostenibles; o en cas de no poder, per millorar l'eficiència del procés de producció per generar menys emissions i/o menys residus.

Els materials compostos es classifiquen segons el tipus de material que constitueix la matriu, i com ja s'ha mencionat anteriorment, les matrius poden ser metàl·liques, ceràmiques o polimèriques.

### 1.6.1 COMPOSTOS DE MATRIU METÀL·LICA (MMC)

Aquests materials es troben principalment en la indústria automobilística i aeronàutica i s'utilitzen en funcions estructurals. Entre les seves propietats destaquen tenir una alta rigidesa o resistència respecte el seu pes, o bé unes bones propietats termomecàniques. No obstant, la tecnologia per obtenir els MMC encara no està perfeccionada i això fa que el seu ús no sigui tant ampli com podria ser. Hi ha un gran nombre de metalls o aliatges utilitzats per a la fabricació de MMCs, però les matrius més utilitzades són aquelles més lleugeres, principalment alumini i els seus aliatges. Un altre metall bastant utilitzat és el titani, tot i que el seu preu és molt més elevat que el de l'alumini.[35]

S'utilitzen diferents tipus de reforços pels MMCs, però generalment les investigacions es centren en partícules o fibres amb molt bones característiques mecàniques i que no perjudiquin les propietats pròpies de la matriu.

### **1.6.2 COMPOSTOS DE Matriu CERÀMICA (CMC)**

Els materials ceràmics són materials inorgànics formats per la unió d'elements metàl·lics i no metàl·lics mitjançant enllaços iònics o covalents. Les seves propietats poden variar considerablement depenent dels elements que els formen i dels tipus d'enllaços que els uneixen, però generalment són materials durs i fràgils, bons aïllants tèrmics i elèctrics, resistents al desgast i amb una bona tolerància a altes temperatures. Presenten una bona resistència a la compressió, però no a la tracció.[34]

A l'hora de formar materials compostos amb aquestes matrius el que es busca normalment és millorar les seves propietats mecàniques mantenint la resta de les seves característiques, però a diferència del cas anterior, la seva fragilitat i la poca resistència a la tracció en limiten el seu ús en certes aplicacions. Els reforços utilitzats poden ser metàl·lics o ceràmics.

Alguns dels seves aplicacions són com a elements en sistemes de frenada o aïllants que hagin de suportar altes temperatures.

### **1.6.3 COMPOSTOS DE Matriu POLIMÈRICA (PMC)**

Són els materials compostos més utilitzats i els més àmpliament coneguts. Això és perquè els polímers són materials fàcils de processar i amb un baix cost, cosa que permet fer servir una enorme varietat de matrius diferents tant termoplàstiques com termoestables i que facilita les investigacions per obtenir materials amb les propietats desitjades.

Algunes de les propietats que es busquen millorar amb la fabricació d'aquests materials compostos respecte a les matrius són les propietats mecàniques, la resistència al desgast (ja sigui mediambiental o per la fatiga), l'estabilitat tèrmica o reduir el cost en cas de que la matriu sigui d'un polímer no tant econòmic com els polímers més convencionals.

Els PMCs es reforcen generalment amb fibres, però també poden ser reforçats per partícules. Es poden utilitzar diferents classes de fibres, però les més utilitzades són les fibres de carboni i, sobretot, les fibres de vidre. Des de la dècada dels 80, s'utilitzen també a nivell industrial fibres d'origen natural per reduir l'impacte sobre el medi ambient i es continua investigant per augmentar-

ne el seu ús.

#### **1.6.4 SOSTENIBILITAT DELS PMCs**

Com ja s'ha dit anteriorment, cal millorar la sostenibilitat en la indústria del plàstic, ja sigui augmentant la quantitat de plàstic reciclat o reutilitzat, o utilitzant plàstics d'origen renovable o biodegradables. I per descomptat, en el cas dels PMCs la cosa no és gaire millor. La sostenibilitat d'un material compost depèn tant de la naturalesa de la matriu com la del reforç, sent usualment més important la matriu ja que es troba en major quantitat. No obstant, en molts casos els reforços són la causa de la baixa reciclabilitat dels materials, com és el cas de la fibra de vidre.

Per un PMC podem trobar combinacions de qualsevol tipus entre matrius obtingudes del petroli o d'origen renovable amb fibres minerals o naturals. Recentment, les investigacions es centren en matrius renovables i/o fibres naturals per obtenir materials més sostenibles, però no és el cas de la indústria ja que aquestes matrius tot just comencen a establir-se al mercat. Els PMCs més utilitzats en la indústria encara són de la classe menys sostenible: matrius fòssils amb fibres minerals, principalment fibra de vidre.

Un altre inconvenient per a la sostenibilitat d'aquests materials és el reforç. Les fibres de vidre són el reforç més emprat però són molt fràgils, i tot i que ofereixen molt bones propietats tant mecàniques com tèrmiques, i també funcionen com un bon aïllant tèrmic, elèctric i acústic, redueixen dràsticament les possibilitats de reciclatge dels materials. El seu component principal són els silicats i la resta són altres components que fan variar les seves propietats. Existeixen diversos tipus de fibra de vidre segons la seva composició, que juntament amb una relativa facilitat en el seu processat per obtenir les dimensions adequades, fa que sigui fàcil aconseguir materials amb les propietats desitjades. També tenen un cost baix, i tot això fa que les fibres de vidre siguin les més utilitzades. Malauradament, a part de la reducció de la reciclabilitat, presenten altres desavantatges. Les fibres de vidre són molt poc sostenibles, ja que al seu origen mineral se li ha d'afegir un elevat consum energètic en la seva fabricació i una gran dificultat en el seu reciclat degut a la fragilitat de les fibres. Apart d'això, si no es manipulen correctament poden causar un gran desgast en els equips de processat. També són un bon substitut de l'amiant com a aïllant, però tot i no ser tan tòxic com aquest, les fibres de vidre poden causar problemes de salut al personal que hi treballa i al medi ambient si no es prenen les mesures de protecció adequades.[36]

Degut als inconvenients de la fibra de vidre, i a l'elevat cost d'altres fibres sintètiques com per exemple les fibres de carboni, la recerca es va enfocar en l'ús de fibres natural d'origen vegetal. Aquestes fibres es troben de forma abundant a la natura, són sostenibles (d'origen natural i biodegradables),

a més a més la seva producció afavoreix a l'eliminació del CO<sub>2</sub> atmosfèric, i tenen una menor densitat que les fibres de vidre. Presenten unes bones propietats mecàniques, que tot i ser inferiors a les de les fibres de vidre, al tenir una menor densitat permet afegir més quantitat de fibra al material per compensar-ho. Un dels inconvenients d'aquestes fibres és que presenten problemes amb la humitat, ja sigui durant el processat o durant la seva vida útil. Per tant cal assecar la fibra abans del processat i un cop fet el material compost, cal que la matriu mulli correctament les fibres per tal de que protegeixi les fibres de la humitat. També són susceptibles a altes temperatures, però com que són utilitzades habitualment com a reforç de matrius termoplàstiques que treballen en un rang de temperatura inferior, no és un inconvenient important. Actualment ja s'estan utilitzant en sectors com la indústria de l'automòbil, en construcció d'interiors i en la fabricació de material esportiu entre d'altres.

Les propietats que aporten aquestes fibres varien segons la planta. Poden provenir de residus agrícoles (parts de la planta que no s'utilitzen en conreus destinats a altres coses), de la fusta, o de cultius destinats a la producció de fibres per a la indústria tèxtil. Aquestes últimes són les que tenen unes millors propietats però també un cost més elevat.[37]

La millora de les propietats es deu principalment a la cel·lulosa, però les fibres tenen altres components com per exemple la lignina o la hemicel·lulosa, que interfereixen en la interacció de la matriu amb la fibra i perjudiquen les propietats del material compost resultant. Per això és habitual sotmetre les fibres a un tractament per eliminar o minimitzar l'efecte dels components no desitjats.

## 2 ANTECEDENTS, OBJECTIUS I ABAST

### 2.1 ANTECEDENTS

Aquest treball s'ha realitzat dins del grup de recerca LEPAMAP de la Universitat de Girona que actualment participa en un projecte europeu (BIOPLAST – Convocatòria POCTEFA) on s'investiga la fabricació de materials compostos 100% biodegradables per aplicacions agrícoles. Aquesta aplicació té com a requisit que el material sigui 100% biodegradable/compostable i majoritàriament procedent de fonts renovables. Més concretament el material compost utilitzat per aquest treball es tracta d'un material compost fabricat amb PHB i fibres d'ordi, un tipus de cereal que produeix una gran quantitat de residu agrícola a la zona fronterera de França i Espanya, zona on tenen seu les diferents entitats que participen en el projecte. La gran quantitat de residu produït no només és fàcilment utilitzable com a material de reforç sinó que són una font rica en sucres que es poden emprar per a la síntesis del PHB amb bacteris modificats

Anteriorment, i dins del mateix projecte, es van desenvolupar diferents fibres d'ordi per a la producció de materials compostos i comprovar l'efecte de la composició química d'aquestes fibres en les propietats dels materials obtinguts. Tal i com era d'esperar, les fibres que tenien un millor rendiment es van obtenir amb fibres blanquejades, ja que aquestes, al haver extret altres components superficials de les fibres, faciliten la interacció entre al cel·lulosa, component que realment aporta el reforç al material, i la matriu polimèrica. No obstant, el procés de blanqueig d'aquestes fibres no només provoca un encariment del cost d'aquestes fibres, sinó que genera una gran quantitat de residus a tractar.

Per una altra part, un dels col·laboradors del projecte, la Universitat de Lleida, ha desenvolupat un procés molt més sostenible i eficient per el tractament de les fibres per tal d'incrementar el contingut cel·lulòsic d'aquestes. Aquest tractament, un mètode alternatiu de deslignificació, es realitza amb dissolvents iònics i permet la recuperació del dissolvent i la separació dels components extrets (principalment lignina) i que es poden utilitzar per altres utilitats, com per exemple l'obtenció d'energia. Aquest mètode pretén millorar l'eficàcia de mètodes més convencionals d'extracció de lignina, poder millorar les propietats obtingudes al extreure aquest component majoritari situat a la superfície de les fibres, i obtenir un material compost totalment biodegradable amb bones propietats i més econòmic que el PHB pur.

Tot i això, en cas de que els resultats siguin positius, segurament caldrà millorar aquest mètode d'obtenció de fibres, ja que es tracta d'un mètode experimental nou i l'obtenció de la fibra és molt lenta, cosa que pot fer que no sigui rentable a gran escala.

## 2.2 OBJECTIUS I ABAST

El PHB és un polímer d'origen renovable, biodegradable i amb bones propietats; i tot i que no és excessivament car, sí que té un preu més elevat que els polímers convencionals que fa que no sigui competitiu en el mercat. La fabricació de materials compostos amb matrius de PHB i fibres naturals com a reforç (que mantinguin així el seu origen renovable i la biodegradabilitat) interessa molt no només per millorar-ne les propietats, si no també per aconseguir un material més assequible i totalment sostenible.

L'objectiu d'aquest treball és la fabricació i caracterització de materials compostos provinents de fonts renovables i totalment biodegradables a partir d'una matriu de PHB i fibres cel·lulòsiques d'ordi deslignificades amb dissolvents iònics.

El que es pretén amb això és reduir la quantitat de PHB necessari per fabricar aquest materials, ja que es tracta d'un polímer relativament car, i estudiar les propietats que li aporta una fibra tractada amb un mètode innovador. Per tant cal comprovar si aquesta fibra millora o manté les propietats del PHB, i en cas de no ser així, intentar comprovar a què es deu aquesta pèrdua de propietats.

Tot això es fa amb un objectiu més general que és el de poder augmentar l'ús de polímers d'origen renovable i biodegradable en l'àmbit de l'agricultura, i així poder reduir l'ús dels polímers d'origen fòssil.

Per assolir aquests objectius es realitzaran les etapes següents:

- Fabricació del material compost de PHB i fibres d'ordi (formulacions al 10%, 20% i 30%) amb metodologia en discontinu. S'ha utilitzat un plàstograf Brabender per el seu mesclat i un procés d'injecció per la transformació del material en provetes.
- L'estudi de les propietats mecàniques dels materials obtinguts amb assaigs a flexió, tracció i impacte.
- Avaluar el comportament dels materials en ambients humits i estudiar la seva degradació mitjançant estudis d'absorció d'aigua.



## 3 MATERIALS I METODOLOGIA

### 3.1 MATERIALS

Els materials fabricats i assajats es tracten d'uns materials composts formats per una matriu de PHB i fibres d'ordi en diferents percentatges. El PHB utilitzat és PHB (Biomer P209) distribuït per Biomer i les fibres d'ordi són fibres deslignificades amb un nou mètode que consisteix en tractar fibra amb dissolvents iònics per tal d'eliminar la lignina de manera eficient i permet reciclar el dissolvent diversos cops, disminuint d'aquesta forma la quantitat de residus produïts durant els tractaments de fibres, els anomenats comunament licors negres . Aquestes fibres d'ordi han sigut proporcionades per un col·laborador extern a aquest treball de la universitat de Lleida (UdL), el grup de recerca ETSEA, participant del projecte europeu Bioplast, en el que està englobat aquest treball.

El procés de deslignificació utilitzat consisteix en solubilitzar la biomassa en una solució de trietilamoni hidrogensulfat (  $[Et_3NH][HSO_4]$  ). Aquest dissolvent, que és un líquid iònic, una sal que es troba en estat líquid a temperatura ambient, és capaç de dissoldre la lignina i d'aquesta forma, separar-la de la resta de la biomassa. Això pretén obtenir un material amb una menor quantitat de lignina d'una manera més efectiva que els mètodes més extensos, mentre que es recuperarà tant el dissolvent, com la lignina si es vol.

En aquest treball només s'ha mesclat el PHB amb aquest tipus de fibra amb tres formulacions diferents, al 10%, 20% i 30% en pes.

### 3.2 CARACTERITZACIÓ DE LES FIBRES

Les fibres proporcionades van ser caracteritzades morfològicament i estudiada la seva composició química per tal de poder avaluar l'efecte del tractament sobre aquestes i sobre el material compost. Morfològicament, aquestes fibres van ser analitzades mitjançant el analitzador de fibres MorFi (Techpap S.A, Grenoble) i seguint el procediment descrit per la normativa ISO/FDIS 160652. Es va preparar una dispersió de fibres amb concentració 25 mg/L i es va analitzar per triplicat a l'equip.

La composició química de les fibres es va analitzar seguint la normativa per: Extractius (TAPPI T 204 cm-97); Lignina (TAPPI T 222 om-98); i cendres (TAPPI T 211 om-93). El contingut

d'holocel·lulosa, que s'entén pel contingut de cel·lulosa i hemicel·luloses, es calcula com la resta respecte el total. Per realitzar la mesura dels extractius és necessari assecar les fibres totalment i portar-les a la mida de 75 mesh. Un cop obtinguda aquesta mida, les fibres es col·loquen en un filtre de cel·lulosa i s'extreuen mitjançant un equip soxhlet durant més de 6 hores amb una mescla d'etanol-toluè 1:2. El dissolvent s'evapora i es calcula el residu sec al baló respecte el contingut de fibres inicials, obtenint-se els extractius. La lignina es determina sobre aquestes fibres extretes: 0,5 g de fibres seques i prèviament extretes es digereixen amb 5ml de  $H_2SO_4$  durant una hora a  $30^{\circ}C$ . Seguidament, s'afegeixen 148g d'aigua destil·lada i es finalitza la digestió a l'autoclau durant 1 hora a  $121^{\circ}C$ . La lignina ha precipitat durant el procés i per això es filtra la solució i es recull i asseca el precipitat. Finalment, les cendres es determinen de la fibra inicial mitjançant la seva incineració en una mufla a  $600^{\circ}C$ . No es consideren cendres fins que el residu de la incineració no és totalment blanc i correspon al contingut mineral de les fibres.

## 3.2 PRODUCCIÓ DELS MATERIALS COMPOSTOS

### 3.2.1 MESCLAT

Els materials compostos es van preparar mesclant el polímer i la fibra mitjançant un plastògraf Brabender® de model Mixen 30/50E . Es va decidir emprar aquest equip i no el mesclador cinètic d'alta intensitat Gelimat del que disposa el grup de treball, tal i com s'havia fet anteriorment al projecte, degut a que la quantitat de fibra proporcionada no era suficient per realitzar el material compostos en el mesclador cinètic d'alta intensitat. El plastògraf Brabender consta de una cambra de mesclat de  $50cm^3$  calefactada i amb dos corrns que giren en sentits contraris que permeten el mesclat. Es varen produir un total de 10 lots de 45 g per cada formulació, a una temperatura de  $178^{\circ}C$  i una velocitat de 45 rpm. El procediment de treball és el següent: primer s'introdueix el polímer i, un cop fos, s'afegeix la fibra a la cambra. Per tal de determinar quan estava totalment mesclat s'utilitzava l'estabilització del valor del parell (N/m). El temps de fusió pel polímer en l'equip i aquesta temperatura i gir de corrns és d'entre 3 i 4 minuts, depenent de la formulació (ja que com més percentatge de fibra, hi ha menys quantitat de polímer i per tant és més fàcil de fondre). En aquest punt s'afegia la fibra, i s'aturava la mescla un cop estabilitzat el parell, que va correspondre a uns temps d'aproximadament d'uns 9 minuts pel 10%, uns 12 pel 20% i uns 17 pel 30%, respectivament. Un cop mesclat el material, es para la rotació dels torns i es desmunten les peces de metall. El material queda enganxat a l'interior de la cambra i dels corrns i es recull amb espàtules de coure per tal de no causar cap dany a l'equip.

Cal destacar que tant les fibres com el polímer s'han de sotmetre prèviament a un assecat a l'estufa per tal d'eliminar tota la humitat. Es tracta d'una estufa amb ventilació forçada i una temperatura de 75°C. En el cas de la fibra d'ordi no hi ha cap inconvenient, ja que la seva temperatura de degradació queda lluny de la temperatura d'assecat, però pel PHB s'ha d'intentar que no estigui gaire temps a l'estufa perquè és susceptible a degradació.

### **3.2.2 TRANSFORMACIÓ DELS MATERIALS**

Per transformar el material compost en provetes aptes per realitzar els assaigs es va utilitzar un procés d'injecció, però abans cal triturar-lo per tal de produir el pellet que s'introduirà a la injectora.

El material compost obtingut s'ha triturat en un molí de ganivetes automàtic. El funcionament del molí és molt simple: consta d'una zona per on s'introdueix el material, una cambra on hi ha les ganivetes i on es tritura el material, i un pistó manual que per ajudar a triturar i per evitar el retorn del material. La cambra on es tritura té una reixa que actua com a filtre per deixar passar només les partícules de mida petita que ja han sigut ben triturades. Aquestes partícules passen a un recipient on es recullen. Cal netejar bé el molí amb aire comprimit per treure la pols que hi pugui quedar d'altres materials. Un cop triturat el material cal tornar-lo a assecat a l'estufa abans de ser injectat.

La injectora utilitzada ha sigut una injectora de plàstics de model Allrounder-220M ARBURG treballant en un règim semiautomàtic. El seu funcionament consisteix en dipositar el material triturat en una tremuja, d'on va a parar a un fus que està calefactat. Aquest va fonent, desplaçant i compactant el material, fins que finalment l'empeny dins d'un motlle amb la forma de les provetes. Un cop ha obtingut la forma, el material es refreda i s'extreuen les provetes. El perfil de temperatures d'injecció emprat és un perfil decreixent: 160-165-163-160 on l'última temperatura correspon a la boquilla d'injecció. Les pressions emprades varien en funció del contingut de fibra entre 300 i 400 bars i el volum d'injecció es troba entre 27 i 27,5 cm<sup>3</sup>. Les pressions de manteniment són de 190 i 210 bars. L'estudi mecànic de les provetes obtingudes al motlle segueixen les normes de tracció (ISO 527-1:2000), de flexió (ASTM 790) i d'impacte (ISO 179).

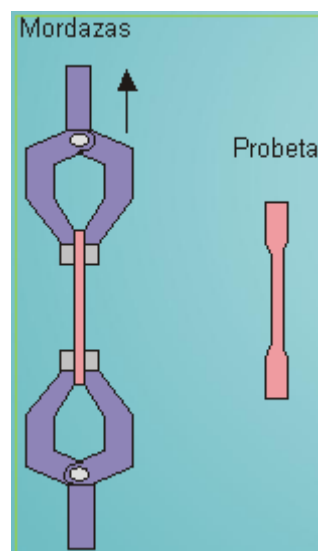
Prèviament a la seva caracterització mecànica, les provetes s'han guardat en una cambra climàtica a 23°C i un 50% d'humitat relativa, tal com s'estableix en la norma ASTM D618.

Abans de començar els assaigs s'han identificat les provetes i mesurat l'ample i el gruix de cada proveta amb un peu de rei digital, ja que les mides són necessàries per realitzar els assaigs mecànics.

## 3.3 CARACTERITZACIÓ DELS MATERIALS

### 3.3.1 PROPIETATS A TRACCIÓ

L'assaig a tracció consisteix en subjectar la proveta pels extrems per dos mordaces i aplicar una força paral·lela a la direcció de les mordaces. Aquest assaig s'ha dut a terme en una màquina universal d'assaigs mecànics (DTC-10, IDMtest). La mordassa superior es va desplaçant a una velocitat constant aplicant una força constant fins a portar la proveta a un punt de trencament. En aquest cas les mordaces estaven separades inicialment 11,5 cm i la velocitat de desplaçament de la mordassa superior era de 2 mm/min, seguint la norma ISO 527-1:2000.



**Figura 6.** Representació de l'assaig a tracció.

La força màxima obtinguda es transforma en una resistència a tracció expressada en MPa tenint en compte les dimensions de la proveta. Això permet comparar les provetes de diferents mides. Aquest assaig també dona la deformació màxima de la proveta en percentatge. La resistència a tracció es coneix per l'expressió següent::

$$(1) \quad \sigma_t = \frac{F}{A}$$

On  $\sigma_t$  és la resistència màxima a tracció,  $F$  és la força màxima enregistrada i  $A$  és l'àrea de la secció de la proveta.

Amb l'assaig a tracció també es pot conèixer el mòdul de Young, però per a l'assaig és necessari l'ús d'un extensòmetre, que permet mesurar de forma més acurada la deformació de la mostra i per

tant, tenint en compte la fórmula 2, permet conèixer el mòdul de Young d'una forma molt més precisa. El mòdul de Young es calcula en la zona lineal del material i segons norma entre els valors de deformació de 0,05% i 0,25%. Per aquest estudi s'ha utilitzat un extensòmetre de model Walter-Baiag.

L'extensòmetre es col·loca a la part central de la proveta i després es procedeix a realitzar l'assaig, però en aquest cas s'atura manualment qual arriba a la deformació del 0,25%.

El mòdul de Young en coneix a partir de l'esforç i la deformació:

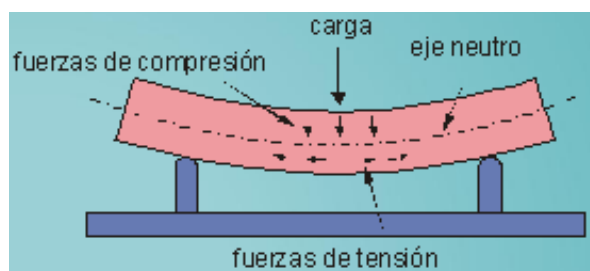
$$(2) \quad E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

On E és el mòdul de Young,  $\sigma$  és l'esforç realitzat i  $\varepsilon$  és la deformació assolida per la proveta.

S'han utilitzat 10 provetes per a cada formulació en aquest assaig (5 per l'assaig fins a trencament i 5 per l'assaig del mòdul).

### 3.3.2 FLEXIÓ

L'assaig a flexió consisteix en aplicar una força al centre d'una proveta que està recolzada pels seus extrems. Per aquest assaig també s'ha fer servir la màquina universal d'assaigs mecànics (DTC-10, IDMtest) seguint la norma ISO 178, a una velocitat de 2 mm/min.



**Figura 7.** Representació de l'assaig a flexió i de les forces que actuen.

Durant l'assaig, la màquina registra la força (N) necessària fins que arriba a una força màxima en funció de la deflexió (mm) de la proveta, però com que les mides de les diferents provetes no són les mateixes, a través d'introduir l'amplada i el gruix de la proveta, el programa calcula la resistència a flexió (MPa) i el mòdul elàstic (GPa), que són les magnituds que permeten comparar els valors de les diferents provetes.

Les fórmules per conèixer la resistència i el mòdul a tensió són les següents:

$$(3) \quad \sigma_f = \frac{3 \times L \times F}{2 \times a \times h^2}$$

On  $\sigma_f$  és la resistència màxima a flexió, L la distància entre els punts de recolzament, F la força registrada, a és l'amplada de la proveta i h el gruix.

$$(4) \quad E_f = \frac{L^3 \times F}{4 \times a \times h^2 \times D}$$

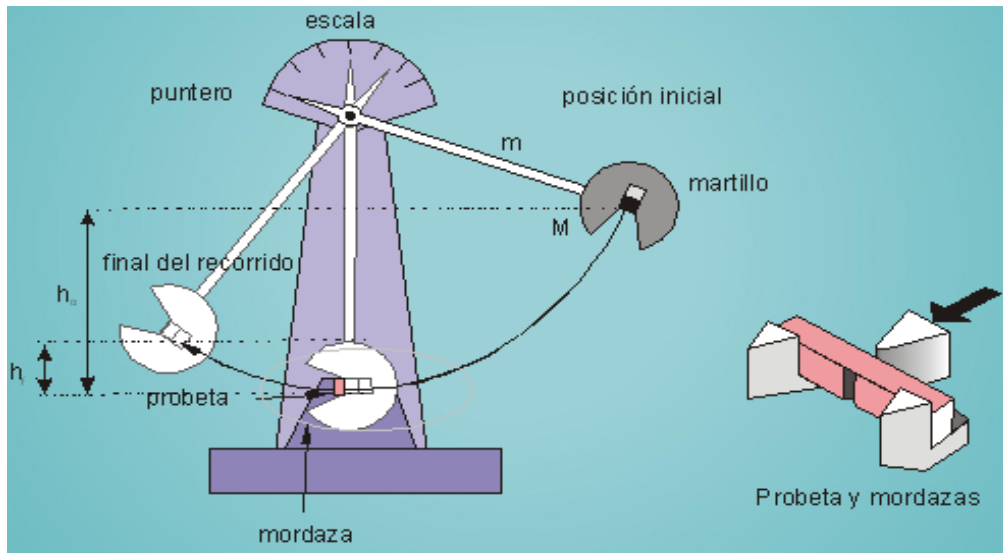
On  $E_f$  és el mòdul a flexió i D la deflexió de la proveta.

S'han utilitzat 5 provetes de cada formulació per fer aquest assaig.

### 3.3.3 IMPACTE

Les propietats d'impacte permeten conèixer el comportament del material al ser colpejat per una força a gran velocitat. Existeixen dos assaigs diferents segons la normativa ISO, el Charpy i el Izod, però la seva metodologia és similar.

Per a aquest assaig es va utilitzar la modalitat d'impacte Charpy segons la norma ISO 179, que consisteix en situar la proveta sobre una base amb dos punts de suport en els seus extrems. Després es deixa caure un pèndol martell (de model Resil 5,5, Ceast) d'un pes de 2,75 Kg situat a 160° en la vertical. El pèndol trenca la proveta al caure i torna a pujar fins una nova alçada, inferior sempre degut a l'energia absorbida pel material. A partir d'aquesta nova altura calcula l'energia necessària per trencar la proveta gràcies a la diferència d'energies potencials. Aquesta energia s'expressa en kJ/m<sup>2</sup>, per tant també cal conèixer les dimensions de la proveta.



**Figura 8.** Representació de l'assaig d'impacte.

Normalment aquest assaig es fa amb 5 provetes sense entallar i 5 entallades (un petit tall normalitzat a cada proveta), però degut a la poca quantitat de material del que es disposava i amb els resultats que ja s'han obtingut en la resta d'assaigs mecànics, només s'han assajat les provetes sense entallar.

### 3.3.4 ANÀLISI TERMOGRAVIMÈTRIC (TGA)

L'estudi d'anàlisi termogravimètric permet conèixer l'estabilitat tèrmica dels materials i el seu comportament pel que fa a la degradació. Per aquest estudi s'ha utilitzat una termobalança analítica de model SDTA 851 fabricada per Mettler Toledo (l'Hospitalet de Llobregat, Espanya). Aquesta balança es troba en l'interior d'un forn per tal de poder controlar la temperatura.

Les provetes assajades han tingut el mateix processat, primer amb la brabender i després amb l'injectora, per tant les provetes de cada formulació han patit la mateixa degradació tèrmica. En canvi, la proveta de PHB només ha patit el procés de transformació

El procediment estàndard per aquest estudi consisteix en introduir 15 mg del material que es vol assajar en una càpsula d'alúmina i després col·locar-la a la termobalança. L'estudi es realitza entre 30 °C i 700 °C, augmentant la temperatura 10°C cada minut. L'assaig es realitza en una atmosfera inerta amb un cabal continu de 40 ml/min de nitrogen. L'equip està connectat a un ordinador equipat amb un software que registra l'evolució del pes en funció de la temperatura.

### 3.3.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE RASTREIG (DSC)

Aquest estudi permet conèixer algunes de les principals temperatures d'interès dels materials polimèrics, com la temperatura de fusió, la temperatura de cristal·lització o la temperatura de transició vítre. També permet calcular capacitats calorífiques i entalpies del material, lo que permet calcular la cristal·linitat del material a través de la fórmula següent:

$$(5) \quad \text{Cristal·linitat} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f 100\%}$$

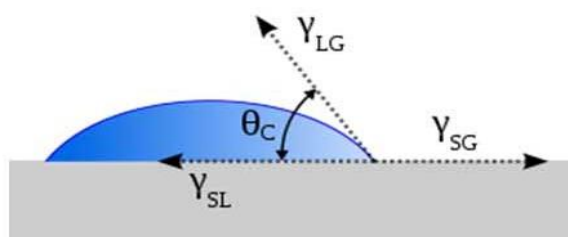
On  $\Delta H_f$  és l'entalpia de fusió del material estudiat respecte al percentatge de polímer de la mostra, i  $\Delta H_f 100\%$  és l'entalpia de fusió del PHB 100% cristal·lí, i que té un valor de 146 g/mol [38].

L'aparell utilitzat és una calorímetre diferencial de rastreig de model DSC822e calorimeter i marca Mettler Toledo (L'Hospitalet de Llobregat, Espanya). Aquest aparell mesura les diferències de temperatura i calcula l'aportació o l'absorció d'energia en el sistema. Aquest estudi s'ha realitzat seguint la norma ASTM E 1269.01.

Per realitzar l'estudi cal una referència per tal de comparar la mostra. Tan la mostra com la referència s'introdueixen en càpsules d'alumini amb una alta conductivitat tèrmica i una capacitat de 40  $\mu\text{l}$ , que equivalen aproximadament a uns 10 mg de material. Es realitza en una atmosfera inerta amb un cabal de nitrogen de 40 ml/min. L'assaig consta de tres processos tèrmics: un primer escalfament, un refredament controlat i finalment un segon escalfament.

### 3.3.6 ANGLE DE CONTACTE

Aquest estudi consisteix en dipositar una gota d'aigua destil·lada sobre la superfície del material que es vols estudiar. La gota d'aigua es va aplanant sobre la superfície i l'equip mesura l'angle de contacte. Aquest angle es defineix com l'angle que formen les interfases sòlid-líquid i líquid-vapor en el punt d'intersecció entre les dues interfases.



$\gamma$  : tensió superficial entre diferents fases  
 $\theta_c$  : angle de contacte

**Figura 9.** Representació geomètrica de l'angle de contacte.



L'objectiu d'aquest estudi és saber si es tracta d'un material hidrofòbic o hidròfil, ja que com més hidròfil sigui el material, menor serà l'angle de contacte. Un altre paràmetre que afecta és la rugositat de la superfície, ja que com més rugosa, major serà l'angle. L'equip emprat és un DSSA25 drop-shape analyzer de Krüss GmbH (Hamburg, Germany) i el software el Krüss Advance Software.

### 3.3.7 ABSORCIÓ D'AIGUA

Aquest estudi consisteix en trencar les provetes en troços petits, exposar-los a la humitat i anar-les pesant amb una balança analítica per poder apreciar l'augment de pes a causa de l'aigua absorbida. El seu objectiu és estudiar el comportament del material en presència d'aigua o humitat.

L'estudi s'ha fet de dues maneres diferents: en immersió i per exposició ambiental (a la cambra climàtica). Abans de començar els dos estudis cal assecat bé les mostres a l'estufa i numerar-les.

**Ambiental:** aquest estudi és molt simple. Només cal escollir unes mostres de cada formulació (4 en aquest cas), mirar el seu pes sec i dipositar-les a la cambra climàtica a 23° i 50% d'humitat i pesar les mostres cada ser temps per conèixer l'evolució del seu pes.

El percentatge d'aigua absorbida WU% es calcula de la següent manera:

$$(6) \quad WU\% = \frac{(W_t - W_0)}{W_t} \times 100$$

On  $W_t$  és el pes a cada temps i  $W_0$  és el pes inicial (sec) de cada mostra.

**En immersió:** aquest cas és una mica més complex perquè pot haver-hi una degradació del material i aquests es podria dependre de la proveta variant clarament el seu pes inicial. Calen moltes més mostres per cada formulació (60 en aquest cas). S'ha de pesar el pes sec de cada mostra i ficar-les en pots amb aigua destil·lada tancats a la cambra climàtica (23°). Per a cada temps i formulació es pesen 3 mostres (havent secant l'aigua superficial prèviament) i s'assequen. Seguidament, es tornen a pesar per veure la pèrdua de pes que hi ha hagut respecte el pes sec inicial. Les mostres no es poden reutilitzar degut a la degradació.

En aquest cas el percentatge d'aigua absorbida WU% es calcula de la següent manera:

$$(7) \quad WU\% = \frac{(W_t - W_{ts})}{W_t} \times 100$$

I el percentatge de pèrdua de pes  $WL\%$ :

$$(8) \quad WL\% = \frac{(W_0 - W_{ts})}{W_0} \times 100$$

On  $W_t$  és el pes a cada temps,  $W_0$  és el pes inicial i  $W_{ts}$  és el pes sec després d'haver estat la mostra en immersió.

La quantitat de mostres ha de ser més elevada en el cas d'estudi en immersió, però el sistema és el mateix: agafar mostres més seguides al principi i anar augmentant progressivament el temps de mostreig, ja que al principi al estar el material sec absorbeix més humitat i, a mesura que s'aprova al punt màxim d'absorció, la velocitat va disminuint, en apropar-se al punt de saturació.

Modelitzant la corba d'absorció d'aigua es pot conèixer el coeficient de difusió ( $D$ ) del material gràcies a la llei de Fick. Aquest coeficient fa referència a la velocitat a la que es desplaça l'aigua a través del material i s'expressa en  $m^2/s$ .

Generalment les expressions utilitzades per estudiar la llei de Fick per a un material són dues.

La primera permet conèixer si la difusió a través del material segueix un comportament Fickià o no:

$$(9) \quad \frac{W_t}{W_{inf}} = K \times t^n$$

On  $W_t$  és el pes en un temps  $t$ ,  $W_{inf}$  és el pes de saturació i  $K$  i  $n$  són constants.

Linealitzant aquesta equació s'obté la següent expressió:

$$(10) \quad \log \frac{W_t}{W_{inf}} = \log K + n \log t$$

D'on es poden obtenir les valors de  $K$  i  $n$ , on el logaritme de  $K$  serà l'ordenada en l'origen i  $n$  serà el pendent.

La segona és la que permet conèixer el coeficient de difusió  $D$ .

$$(11) \quad \frac{W_t}{W_{inf}} = \frac{L}{4} \times \left(\frac{D}{\pi}\right)^{0,5} \times t^{0,5}$$

On  $L$  és l'espessor de la proveta.

Per obtenir D cal elevar tota l'equació **(10)** al quadrat i fer una regressió lineal.

Cal tenir el compte que per calcular aquest coeficient els càlculs s'han de realitzar per temps d'immersió baixos, que és quan hi ha més transmissió d'aigua i que té una absorció continuada i prou lineal i per tant és la part de la corba d'absorció que s'assimila a una recta i es pot fer una bona regressió. Els punts que s'agafen per fer els càlculs són fins el 50% de l'absorció màxima de la mostra, és a dir quan  $W_t / W_{inf} < 0,5$ .

### 3.3.8 DEGRADACIÓ ACCELERADA

El seu objectiu és estudiar la degradació del material en presència d'aigua calenta i així poder fer-se una idea de si es tracta d'un fàcilment degradable. Es coneix que el PHB és un material biodegradable i compostable, però la seva capacitat hidrolítica és poc coneguda. Aquest assaig consisteix en posar mostres en immersió en aigua calenta per tal de que degradin més ràpid i poder estudiar millor aquest comportament. En aquest cas s'ha posat 3 mostres per a cada formulació en aigua destil·lada dins d'una estufa a 60°. El compostatge industrial es realitza en condicions molt similars, amb humitats superiors al 90% i temperatures de 60°C o superiors. En aquests cas la diferència amb l'assaig actual ve donada principalment per l'acció dels microorganismes.

Per aquest estudi s'utilitza la mateixa fórmula que per l'estudi d'absorció d'aigua en condicions ambientals, la fórmula **(6)**.

## 4 RESULTATS I DISCUSSIÓ

En els següents apartats s'exposen els resultats obtinguts dels assaigs realitzats als materials compostos de PHB. La nomenclatura utilitzada és PHB+10%, PHB+20% i PHB+30%; referint-se al percentatge en pes de fibra emprat per a cada formulació. No s'ha especificat el tipus de fibra ja que només es va caracteritzar un tipus: la fibra d'ordi deslignificada amb dissolvents iònics proveïda pels col·laboradors del projecte europeu. Per la seva comparació, s'ha utilitzat el PHB com a referència. En aquest cas, la matriu de PHB no va ser processada amb la Brabender, sinó que es va transformar directament el material. Això fa que la degradació patida per la matriu sigui probablement inferior a la de material compost, ja que aquest ha tingut un temps de processat més elevat i per dos equipaments diferents: la brabender i la injectora.

### 4.1 MORFOLOGIA I COMPOSICIÓ QUÍMICA DE LES FIBRES D'ORDI DESLIGNIFICADES

Les fibres d'ordi emprades van ser delignificades per un col·laborador del projecte. El procés emprat va ser l'ús de dissolvents iònics per tal de separar la lignina de la resta de la biomassa. L'objectiu d'aquest procés era l'extracció de la lignina amb un tractament menys agressiu i més sostenible que els que s'havien plantejat anteriorment en el projecte.

La lignina és un component de les fibres lignocel·lulòsiques i actua com a un ciment unint les fibril·les cel·lulòsiques. Degut a això i la seva disposició a la superfície, interfereix en les interaccions fibres matrius. En un estudi anterior [39], ja s'havia analitzat l'efecte de la composició química de les fibres i s'havia observat que les de millor rendiment eren fibres d'ordi blanquejades. Les fibres utilitzades en aquest treball s'han tractat amb un mètode de deslignificació novedós que permetia evitar els llargs processos, per obtenir les fibres blanquejades primer cal desfibrar-les, fer una digestió i finalment blanquejar-les, i la gran quantitat de residus derivats dels tractaments, extraient la lignina i fins i tot recuperant-la molt més fàcilment que en els licors negres habituals, mitjançant un procés més sostenible. No obstant, la reducció de la lignina en les fibres amb aquest tractament, podria ser insuficient. A més a més, en aquest cas, podria ser que altres factors com ara la morfologia del reforç fossin clarament afectats pel tractament.

La composició química de la fibra d'ordi va ser analitzada i es mostra a la taula 3, juntament amb la composició química inicial de l'ordi i la de l'ordi blanquejats com a referències:

**Taula 3.** Comparació de la composició de fibres d'ordi tractades de manera diferent.

	Extractius (%)	Cendres (%)	Lignina (%)	Holocelulosa (%)
Ordi	6,1	3,8	19,6	70,5
Ordi blanquejat	2,4	2,5	10,5	84,6
Ordi deslignificat amb dissolvents iònics	12,6	13,5	29,6	44,3

Els extractius i cendres son la capa més externa de la fibra, conjuntament amb la lignina, i es solen reduir amb els tractaments realitzats a la fibra. En canvi, l'holocel·lulosa que és la fracció que conté el contingut de cel·lulosa i hemicel·luloses, augmenta amb els tractaments. Com més agressiu és aquest tractament, més augmenta el contingut d'holocel·lulosa. En canvi, en el cas de l'ordi iònic, s'observa que aquesta tendència esperada no s'obté sinó que al contrari, els continguts de lignina, cendres i extractius s'incrementen en les fibres. Aquests resultats duen a considerar que aquest dissolvent iònic podria no separar-se de la fase extreta (cendres, lignina i extractius) i al ser reutilitzat en els diferents *batch* d'extracció, puguin arrossegar-ho a altres fibres. No està clar però com aquesta fase extreta queda unida a la fibra, i caldrà observar l'efecte d'aquestes fibres sobre el comportament del material i realitzar més assajos (fora d'aquest treball) per tal d'acabar d'establir aquest efecte.

A més a més, la fibra utilitzada va arribar a les instal·lacions en forma de polsim irregular. Aquesta morfologia podria donar lloc a un reforça més similar a una partícula que a una fibra, la qual cosa dona en general una menor efectivitat del reforç. Aquest polsim també podria provocar aglomeracions a l'interior del material que podrien ser la causa de les irregularitats o malformacions de les provetes causades per la mida dels grànuls.

Per tal d'analitzar aquest efecte, la fibra d'ordi deslignificada es va analitzar mitjançant l'analitzador de fibres MorFi i pel microscopi òptic. A la taula 4 es mostren els resultats de l'anàlisi morfològic i la seva comparació amb altres fibres d'ordi preparades anteriorment [39]:

**Taula 4.** Anàlisi morfològic i comparació de fibres d'ordi després de rebre diferents tractaments.

	Longitud ponderada de la fibra (µm)	Diàmetre de la fibra (µm)
Ordi deslignificat amb dissolvents iònics	248.5	38.8
Ordi	291.6	30.5
Ordi blanquejat	279.5	21.7

La longitud de les fibres d'ordi utilitzades en aquest treball és inferior a l'obtinguda prèviament en fibres d'ordi i en fibres d'ordi blanquejades. Per una altra part, el diàmetre mesurat és considerablement més elevat, fins i tot superior als que usualment mostren les fibres naturals. La relació d'aspecte d'aquesta fibra (longitud/ diàmetre) és menor a la de la resta de fibres i això pot conduir a que el seu reforç sigui inferior ja que disminueix la seva superfície específica, i per tant, la zona d'interacció polímer-fibra.

Els resultats obtinguts de la caracterització de la fibra porten a considerar que els materials compostos puguin presentar resultats lleugerament inferiors dels obtinguts anteriorment amb altres tractaments a les fibres, ja que la seva morfologia és diferent i s'ha observat aquest augment dels continguts superficials de les fibres que podrien impedir la interacció amb el polímer, tot i que no està clar com es troben aquests components enllaçats amb les fibres.

## 4.2 ASSAIG MECÀNIC A TRACCIÓ

A la taula següent es presenten les propietats a tracció dels materials obtinguts. Els valors obtinguts de resistència màxima a tracció ( $\sigma_t$ ), mòdul de Young ( $E_t$ ) i deformació màxima a tracció ( $\epsilon_t$ ) són el resultat promig de l'assaig de les 5 provetes estandarditzades i el seu error corresponent.

**Taula 5.** Propietats mecàniques a tracció.

	$\sigma_t$ (MPa)	$E_t$ (GPa)	$\epsilon_t$ (%)
PHB	16,6 ± 0,2	0,95 ± 0,03	13,2 ± 1,1
PHB+10%	14,2 ± 1,0	1,52 ± 0,04	3,5 ± 0,4
PHB+20%	13,5 ± 0,4	1,77 ± 0,14	2,1 ± 0,2
PHB+30%	13,3 ± 1,4	2,09 ± 0,06	1,6 ± 0,3

L'addició d'un 10% de fibra resulta en una caiguda de 2,4 MPa respecte la matriu, però aquesta disminució queda estabilitzada al augmentar el contingut de fibra, ja que només decauen 3,1 MPa i 3,3 MPa els materials amb un 20% i un 30% de fibra, respectivament. Aquesta decaiguda de les propietats era esperable, ja que s'havia observat en altres materials de PHB amb fibres d'ordi, i considerant els resultats obtinguts a la caracterització de les fibres. Tot i això, la decaiguda no és lineal i no sembla que el augment del contingut de fibra sobre la matriu tingui un pes considerable en la resistència. No obstant, és clar que la interacció fibra matriu és limitada. La resistència a la tracció d'un material compost, depèn de moltes variables com ara: les propietats de la matriu, i de les fibres, la seva interacció o l'orientació i dispersió d'aquestes fibres en el material. Tot i això, els paràmetres més importants per a que un reforç exerceixi com a tal i s'observi un augment lineal de

la resistència del material compost al augmentar la quantitat de reforç són l'obtenció d'una bona interacció entre ambdues fases (interfase) i l'orientació i dispersió de les fibres. Degut a l'equipament de transformació, la injectora, l'orientació de les fibres és difícil de controlar i es considera igual en tots els material produïts amb el mateix equipament. En el cas d'aquests materials la dispersió de la fibra i la seva interacció amb la matriu són les variables a tenir en compte. La transmissió dels esforços de la fase continua, la matriu, cap a la fase discontinua i de major resistència, les fibres, requereix la presència d'interaccions suficientment energètiques per a suportar l'esforç transmès. Si no és així, aquestes interaccions es trencaran provocant una discontinuïtat en el material per on probablement es propagarà la fractura. Quan això succeeix, es sol observar que la resistència disminueix a mida que s'incrementa la quantitat de reforç, ja que augmenta el volum de la interfase degut al major contingut de fibra. Aquest efecte és el que s'observa en els resultats, i que ja s'havia observat anteriorment en altres materials de PHB i fibres d'ordi realitzats en casos similars [40] dins del marc del projecte en que s'enquadra aquest treball. Tot i això, els resultats obtinguts en els materials son superiors als obtinguts amb les altres fibres assajades fins i tot considerant el major grau de degradació que segurament han patit aquests materials. Aquests resultats portarien a considerar que l'efecte de la degradació potser no és tan pronunciat com s'esperava per aquesta propietat.

No obstant, tot i la pèrdua de resistència dels materials compostos, els valors obtinguts podrien ser suficientment competitius per substituir els materials habituals en agricultura, com per exemple el PE. A més a més, l'addició d'un 30% de fibra en el material compost, mostra molt poques pèrdues de resistència i suposaria una disminució del preu de producció degut a la reducció significativa de la matriu per fibra.

Tal i com abans s'ha esmentat, la fibra es trobava en forma d'un polsim irregular que podria no ser fàcilment separat durant el procés de mesclat del material compost, donant lloc a aglomeracions. La presència d'aglomeracions i una mala dispersió té un gran efecte en la rigidesa del material, la qual es pot analitzar mitjançant el mòdul de Young. El mòdul de Young dels materials compostos s'incrementa linealment en augmentar el contingut de fibra, indicant un índex de bona dispersió en el material. En el mòdul elàstic, la interacció fibra-matriu té un efecte molt limitat i és molt dependent de la dispersió i orientació del reforç. L'augment del mòdul, que en el cas del 30% de fibra és fins i tot superior al 100%, descarta una pobre dispersió del material a l'interior. Tot i això podria donar-se el cas d'aglomeracions i d'un gran efecte de la morfologia, ja que altres fibres d'ordi emprades per al reforç de PHB han donat majors mòduls elàstics i aquelles amb mòduls similars a aquests mostraven aglomeracions. Una altra opció pot estar relacionada amb la morfologia de les fibres i la seva major similitud amb una partícula que una fibra que donaria lloc a un menor efecte de reforç.

L'elongació dels materials compostos disminueix amb l'addició de fibres, un fet totalment esperable

degut a la presència d'una fase molt més rígida en el material, tot i que aquesta disminució és menys pronunciada en el cas que existeixi una bona interacció entre la fibra i la matriu. La caiguda de l'elongació és d'un 73,5%, un 84,1% i un 87,9% pels materials compostos amb un 10%, 20% i 30% de fibra respectivament. S'observa que tot i que hi ha una disminució important de l'elongació, aquesta depèn principalment de la presència de la fibra i no tant de la quantitat en la que es troba, ja que la disminució de l'elongació al comparar les diferents formulacions no és molt pronunciada; l'interval només va d'un 73,5% a un 87,9%. Amb altres tipus de fibra aquest interval arriba a ser el doble d'ampli, anant d'un 61,4% a un 90,2% [40]. Aquesta decaiguda, pronunciada, sembla indicar que no hi acaba d'haver una bona interacció entre la fibra i la matriu, però al observar el comportament amb l'augment de la quantitat de fibra, aquest pot indicar que existeix algun altre factor que també contribueix a la disminució dels valors de l'elongació, probablement la degradació del material, que podria ser que s'incrementés amb el contingut de fibra ja que també s'allargaven els temps de mesclat.

Com ja s'ha mencionat anteriorment, la degradació és un problema habitual en el processat del PHB per la proximitat de la seva temperatura de fusió amb la temperatura en la qual comença a degradar. En aquest cas en què s'ha utilitzat un mesclador intern Brabender, que tot i tenir avantatges, és més propens a la degradació dels materials que altres tipus de mescladors degut a la seva major durada de processat i de fricció. Aquesta degradació podria també ser una de les causes de la pèrdua de resistència i el menor mòdul obtingut respecte a altres fibres i/o una major decaiguda de l'elongació. Cal tenir en compte que en aquest materials:

- La diferència en el processament entre el PHB pur i els materials compostos, ja que en els cas dels materials compostos afegim un procés més com és el mesclat.
- El llarg temps que s'ha necessitat per obtenir una bona mescla entre el PHB i la fibra. S'ha requerit un temps d'aproximadament 9 minuts per a la formulació al 10%, 12 per la del 20% i 17 per la formulació del 30%. Això són temps molt elevats ja per un mesclador Brabender, i encara més si es compara amb altres mescladors que poder trigar 3 o 4 minuts. Aquest temps no es podia reduir ja que la temperatura no es podia augmentar. La temperatura era de 178°C. Aquest és un valor elevat pel processat del PHB i augmentar-lo més podria significar una degradació encara més pronunciada.
- Que en altres materials realitzats anteriorment amb mesclats a temps reduïts ja s'apreciava indicis de degradació, i que en alguns casos estaven accelerats per la fibra emprada. [40]

Tenint en compte els criteris esmentats, és probable que la degradació tingui un pes important també en la davallada de les propietats. No obstant no és possible confirmar-ho només amb les



propietats a tracció.

## 4.3 ASSAIG MECÀNIC A FLEXIÓ

A la taula següent es presenten les propietats dels materials obtinguts per l'assaig a flexió. Es mostren els valors mitjans i les desviacions estàndard de la resistència màxima a flexió ( $\sigma_f$ ), el mòdul de flexió ( $E_f$ ) i la deflexió màxima ( $\epsilon_f$ ).

**Taula 6.** Propietats mecàniques a flexió.

	$\sigma_f$ (MPa)	$E_f$ (GPa)	$\epsilon_f$ (mm)
PHB	23,0 ± 1,1	0,31 ± 0,20	12,0 ± 0,2
PHB+10%	15,4 ± 2,0	0,78 ± 0,08	6,5 ± 1,0
PHB+20%	22,1 ± 3,1	0,91 ± 0,38	5,4 ± 0,9
PHB+30%	23,0 ± 0,4	1,58 ± 0,21	3,9 ± 0,2

Les característiques que afecten a les propietats mecàniques a flexió són pràcticament les mateixes que en el cas de tracció. Totes les provetes utilitzades pels assaigs s'han obtingut al mateix temps i per tant les propietats com l'orientació de les fibres, la seva dispersió o la interacció matriu-reforç no hauran variat, així com tampoc haurà variat el grau de degradació assolit pel PHB durant el seu processat.

En els polímers (i també en els materials compostos de matriu polimèrica), la resistència a flexió sol ser superior a la resistència a tracció. Això es deu a que quan un material treballa a flexió, està treballant a tracció i compressió a l'hora, i no només a tracció. La resistència que suporta un polímer a compressió habitualment és major que la que suporta a tracció, i aquest increment depèn de les propietats del polímer i en els materials compostos, del reforç exercit per la fibra. En el cas del PHB, no s'observa un increment molt elevat de la resistència a flexió respecte a la resistència a tracció, ja que aquest increment representa només un 38,5% .

Els resultats obtinguts pels materials compostos mostren una davallada de la resistència a flexió respecte la matriu, però s'observa un augment de la resistència a mida que augmenta la quantitat de fibra en el material compost. La davallada del material compost amb un 10% de fibra respecte a la matriu és d'un 33%, passa de 23 MPa a 15,4 MPa; però després l'augment respecte a les altres formulacions torna a ser important i no lineal. de fet, les formulacions al 20% i 30% tenen una

resistència a la tensió de 22,1 MPa 23 MPa respectivament. Aquests valors son lleugerament inferiors o quasi idèntics als obtinguts per la matriu. Aquests resultats tornen a indicar que o bé no hi ha hagut un bona interacció matriu reforç o, que el material ha patit una degradació important en el seu processat, tot i que tenint en compte que al augmentar la quantitat de fibra també augmenta la resistència, fa inclinar-se més per a la segona opció. També el fet de que s'observi una diferència tan gran entre la formulació del 10% i la resta, i molt poca diferència entre les altres formulacions i també amb la matriu. El fet que al augmentar el contingut de fibra augmenta la resistència però de forma no lineal també pot indicar un reforç irregular, ja sigui per al morfologia de la fibra o per la presència d'aglomeracions.

El comportament del mòdul elàstic és molt similar el del mòdul de Young del cas a tracció. Si bé els valors són inferiors, també és inferior el valor del PHB pur; però la precisió d'aquesta mesura és inferior a la del mòdul a tracció degut a que en aquest cas no s'utilitza un extensòmetre. Com ja s'ha mencionat anteriorment és un paràmetre que depèn principalment de la dispersió de la fibra en el material, i s'observa exactament el mateix que en el cas a tracció. El mòdul té un argument molt important respecte al PHB pur, però al comparar-lo amb altres materials compostos de PHB reforçats amb fibres d'ordi d'una morfologia més similar a una fibra (és a dir, que no estan en forma de polsim), aquest augment és menor [40]. De fet, per a les formulacions amb un 10% i un 20% de fibra, en alguns casos el mòdul obtingut és la meitat que l'obtingut en altres casos. Aquests resultats reforcen la hipòtesis de que la fibra en forma de polsim ha causat aglomeracions o no s'ha dispersat suficientment bé, o que la seva morfologia té un gran impacte sobre la capacitat de reforç de les fibres, cosa que afecta clarament als resultats i a les propietats del material.

La deflexió que suporta el material també té un comportament similar a l'elongació que pateix el material a tracció. Aquest efecte era esperat ja que depenen dels mateixos factors. S'observa que a mesura que augmenta la quantitat de reforç més rígid, disminueix la deflexió; cosa que és l'esperada al afegir un reforç més rígid que la matriu. No obstant, també s'observa el mateix que en el cas a tracció: en casos similars aquesta disminució no és tan pronunciada. Com ja s'ha esmentat, que la disminució de la deformació sigui major o menor, depèn de la bona interacció entre la matriu i el reforç, i al no ser tan pronunciada en aquest cas, fa pensar que aquesta interacció és més bona de lo pensat al observar els valors de les resistències a tracció i a flexió.

Al observar els resultats que s'han obtingut al sotmetre els materials a flexió, sembla clar que la forma de polsim en la que es troba la fibra afecta als resultats, ja sigui per una dispersió no del tot bona o per la formació d'aglomerant dins del material, o per la seva morfologia. També fan pensar que la interacció fibra-matriu pot ser millor del que semblava al observar els resultats a tracció, i que la degradació pot tenir un paper més important en la pèrdua de propietats del material compost.

## 4.4 ASSAIG D'IMPACTE

En l'assaig d'impacte es mesura l'energia capaç d'absorbir el material fins a trencar-se. La diferència d'energies potencials des de la posició inicial a la posició final del pèndol és l'energia que ha absorbit la proveta al trencar-se. Gràcies a conèixer les mides de les provetes assajades, els resultats s'expressen en unitats d'energia per unitat de superfície ( $\text{KJ/m}^2$ ), cosa que permet obtenir uns resultats generals per al material assajat.

Per a un material compost, aquest valor depèn de l'energia necessària per fracturar el material i de l'energia que dissipen la matriu, el reforç i la interfase. Lo habitual en aquest assaig és realitzar un assaig amb una proveta sense entallar i un altre assaig amb la proveta entallada. La diferència entre aquests dos assajos és que per trencar la proveta entallada no es necessita l'energia per provocar la fractura en el material. Amb la diferència d'energia de la proveta entallada i la no entallada es pot calcular aquesta energia, ja que pot ser útil en algunes situacions conèixer si aquest és un valor elevat o no respecte el total d'energia de trencament.

En aquest cas, com ja s'ha esmentat anteriorment, només s'ha realitzat l'assaig amb les provetes sense entallar per falta de quantitat de material compost per realitzar l'estudi; però observant els valors obtinguts amb altres tipus de fibra se sap que l'energia de fractura correspon a un elevat percentatge del total [40]. En aquests casos, tot i que l'energia de trencament és molt elevada, disminueix de manera dràstica amb l'addició de fibra. En la següent taula es mostren els valor de l'energia d'impacte obtinguts.

**Taula 7.** Energia de trencament

	Impacte ( $\text{KJ/m}^2$ )
PHB	$41,60 \pm 3,18$
PHB+10%	$20,76 \pm 1,28$
PHB+20%	$14,17 \pm 2,34$
PHB+30%	$8,97 \pm 1,16$

L'energia absorbida de l'impacte disminueix amb l'addició de fibra. Això es deu a que la fibra és un material més fràgil que el PHB, i també a que la fibra redueix la quantitat de volum lliure de la matriu, limitant així el moviment de les cadenes polimèriques i reduint la quantitat d'energia dissipada pel PHB.

Els resultats obtinguts repeteixen el patró dels estudis de resistència a tracció i a flexió. Comparant els resultats amb un estudi realitzat amb altres tipus de fibra [40] s'observa que l'energia d'impacte obtinguda pel material compost amb un 10% de fibra no és molt alta, i suposa una decaiguda a la

meitat de l'energia d'impacte del PHB. A més a més, a mesura que s'augmenta la quantitat de fibra, la disminució de l'energia obtinguda és contínua. La disminució del material compost amb un 10% de fibra respecte al material amb un 30% és d'un 56,8%, mentre que en l'estudi mencionat anteriorment, aquests percentatges van des d'un 63,8% a un 79,7%, depenent del tipus de fibra emprat. Això es deu probablement a que la fibra es troba en forma de polsim i l'àrea d'interacció entre aquestes fibres i la matriu, la interfase (que és el punt més feble), és menor que en els altres casos, independentment de la quantitat de fibra afegida. Tot i això el valor d'energia amb un 10% de fibra no és gaire elevat i es consideren dues causes possibles: una deguda a la fibra (que la seva interacció amb la matriu és molt feble o s'han format aglomeracions), o bé que la degradació patida pel material afecta a la seva resistència a l'impacte.

## 4.5 ANÀLISI TERMOGRAVIMÈTRIC (TGA)

Normalment, un dels principals problemes dels materials compostos reforçats amb fibres naturals és la seva susceptibilitat a la degradació tèrmica, usualment a temperatures molt properes a la matriu. Habitualment, les fibres naturals comencen a degradar a una menor temperatura que les matrius polimèriques, al voltant dels 200°C, fet que afecta i limita el seu ús com a reforç, ja que no es poden utilitzar amb matrius que tinguin una temperatura de processat elevada sense aplicar sistemes més sofisticats de transformació. A més a més, la degradació de les fibres naturals pot afectar facilitant la degradació del material compost degut a la producció de compostos radicalaris o inestables que ataquen l'estructura també de la matriu. El PHB és un polímer amb una temperatura de processat poc elevada, i que té a més a més un inconvenient, i és que la temperatura a la que comença a degradar és molt propera a la temperatura de processat. En aquest cas, és de gran interès l'estudi de l'estabilitat tèrmica dels materials i sobretot en el cas que s'hagin produït cicles llargs de processat com és el cas d'aquest treball.

El comportament de la degradació s'observa a les gràfiques següents, on el termograma mostra la pèrdua de pes que pateix al material respecte la temperatura (figura 10). La primera derivada d'aquesta corba permet saber les temperatures on els processos de degradació que tenen la velocitat més elevada, o d'una altra manera, on el procés de degradació es troba en el seu punt àlgid (figura 11).

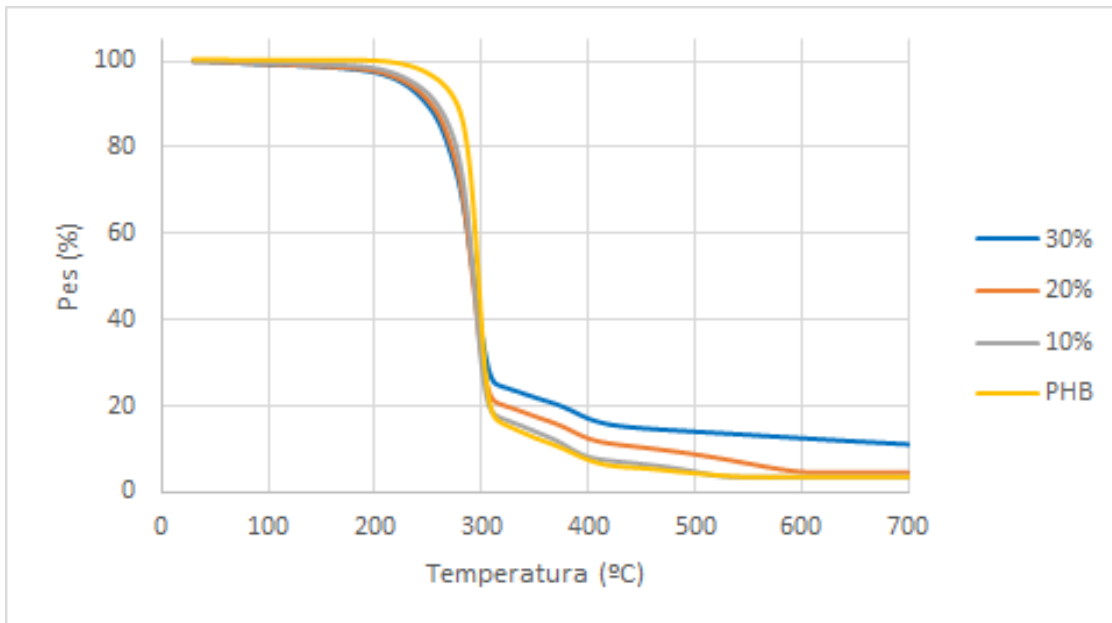


Figura 10. Pèrdua de pes per efecte de la temperatura.

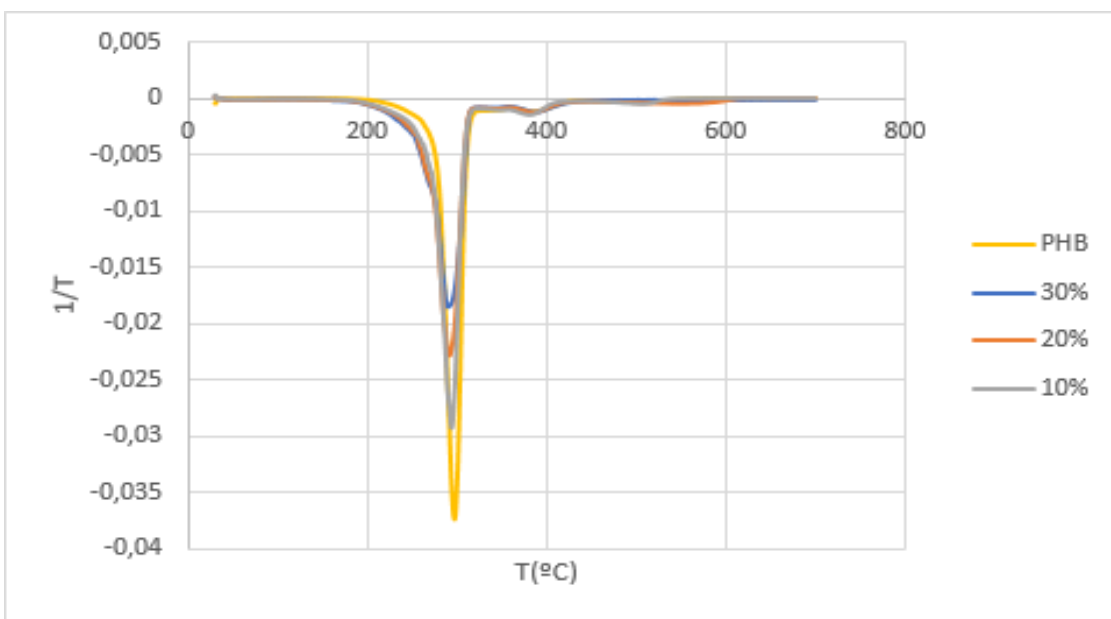


Figura 11. Derivada de la pèrdua de pes.

A la figura 10 s'aprecia que tots els materials mostren un comportament similar a la degradació, tot i que el PHB comença clarament a degradar a temperatures superiors. A més a més, es mostren 2 punts d'inflexió a totes les mostres: al voltant de 300°C, la degradació principal; i una segona degradació al voltant dels 380°C que comportaria la producció de carbó degut al carboni present a la mostra que no pot ser oxidat per manca d'oxigen. Aquests punts d'inflexió coincideixen amb els pics observats a les a la figura 15, que indiquen la temperatura on la velocitat de degradació és màxima ( $T_{m\grave{a}x}$ ). Per tal d'analitzar amb més deteniment, les temperatures on s'ha degradat un 5% ( $T_{95\%}$ ), on s'ha degradat un 10% ( $T_{90\%}$ ), la  $T_{m\grave{a}x}$  i el residu obtingut a 700°C es mostren a la Taula

8.

**Taula 8.** Paràmetres principals de l'estudi de TGA.

	<b>T<sub>95%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>90%</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>màx</sub>(°C)</b>	<b>Residu a 700°C (%)</b>
<b>PHB</b>	262,5	276,5	297,3	3,54
<b>10%</b>	236,3	258,0	294,2	3,49
<b>20%</b>	229,7	252,7	293,7	4,5
<b>30%</b>	225,8	248,8	290,2	11,1

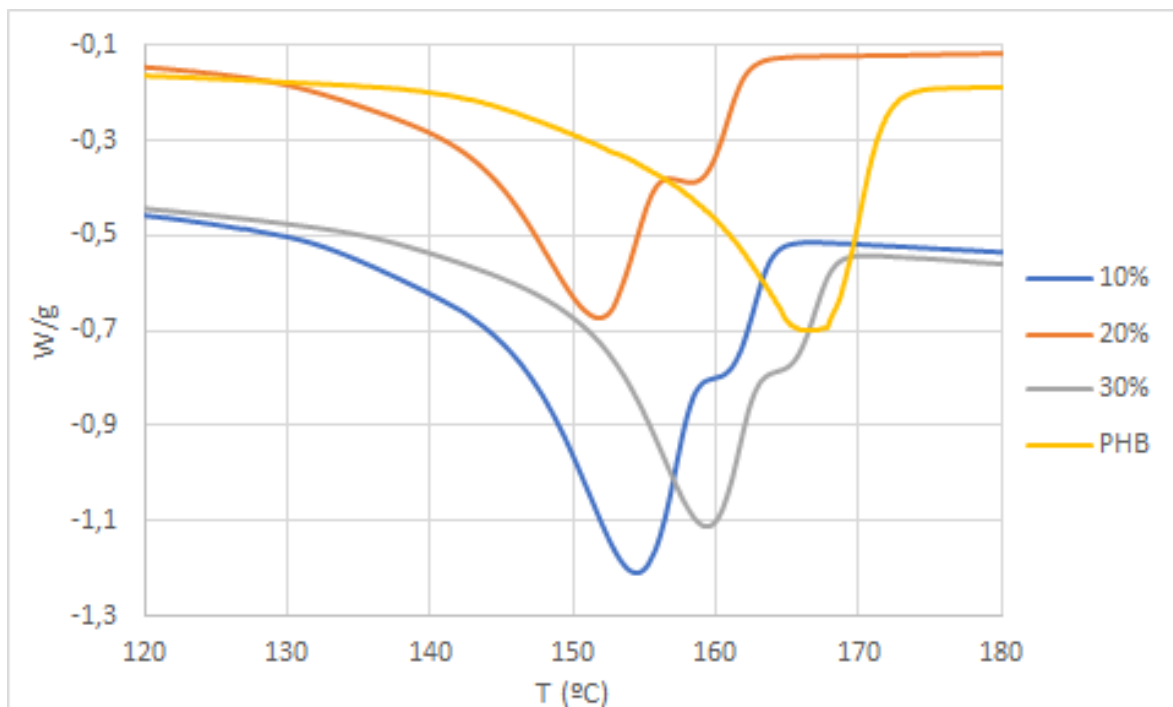
Tal i com s'ha esmentat, T<sub>95%</sub> i T<sub>90%</sub> fan referència a les temperatures on el material ha perdut un 5% i un 10% de massa respectivament. En aquest cas, és evident que la degradació del material s'inicia abans que el PHB, on s'obtenen diferències màximes de 36,7°C i 27,7°C en la T<sub>95%</sub> i en la T<sub>90%</sub> pel material amb un 30% de fibra. A més a més, queda constatada una tendència negativa de la quantitat de fibra sobre el material compost, obtenint-se l'inici de les degradacions a menors temperatures en incrementar-se el contingut de fibra en el material. Aquest fet era esperable i s'ha observat prèviament amb diferents materials compostos amb fibres lignocel·lulòsiques. No obstant, els resultats mostren menors temperatures respecte a altres compostos de PHB amb fibres realitzats durant el projecte en el que s'engloba aquest treball [40]. Si aquesta fibra té un elevat contingut de cel·lulosa, l'estabilitat tèrmica tendeix a ser superior degut a la major estabilitat de la cel·lulosa respecte altres components de les fibres com ara la lignina, que és la fracció extreta en aquestes fibres, i per tant seria esperable una major temperatura d'inici. Cal recordar però, que a la caracterització química de la fibra es va comprovar un increment del contingut de cendres, extractius i lignina respecte a l'ordi inicial i que podia donar-se a un reciclatge incorrecte del dissolvent que deixen restes de la part extreta a les fibres. Aquest fenomen concordaria amb els resultats observats. Per una altra banda, també cal considerar la major degradació deguda a la degradació produïda durant el procés allargat del processat. Aquest inici podria veure's afectat per això.

La T<sub>màx</sub> és la temperatura on es troba el pic de la primera derivada, i per tant, la temperatura en la qual la cinètica de la degradació és màxima, es manté molt propera a la degradació del PHB en els materials compostos, amb una diferència màxima de 7°C amb el compost amb més fibra incorporada. A la figura 11 s'observa el que sembla el solapament del pic de la degradació del PHB amb el que probablement era la degradació de les fibres a menor temperatura. Sembla ser, que tot i la degradació de la fibra es produeix prèviament, aquesta té un efecte negatiu reduït sobre els materials. Aquesta tendència és molt menys pronunciada que l'observada prèviament amb altres fibres d'ordi [40] i podria estar relacionada amb els resultats de la caracterització química, ja que la fibra podria tenir un elevat contingut de cel·lulosa i la lignina mesurada no estar pròpiament unida a la fibra. D'aquesta forma, podria iniciar abans la degradació degut a la seva presència mentre que

la fibra pròpiament dita, que és molt més estable degut a l'elevat contingut de cel·lulosa té un menor efecte en la  $T_{m\grave{a}x}$  ja que la seva degradació i la del polímer succeeixen a temperatures similars. Pel que fa al residu tot els materials tenen un valor similar menys en el cas del 30%, on augmenta molt. El baix increment del residu pels materials del 10% i 20% respecte el PHB i el gran increment que té el 30% és un comportament totalment inesperat, i és probable que sigui a causa d'un error en l'assaig o a materials no correctament dispersats i que per tant podria haver comportat la mesura de parts sense l'adequada quantitat de fibra. Aquest fet reforçaria l'idea observada als mòduls elàstics dels materials.

## 4.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE RASTREIG (DSC)

El DSC permet analitzar les principals temperatures de transició dels polímers i en el cas del PHB d'aquest treball, el comportament de fusió i de cristallització dels materials compostos. A la figura 12 s'observa el segon escalfament del PHB i dels materials compostos, on es representa el pic de fusió.



**Figura 12.** Termograma de la segona fusió del PHB i dels materials compostos.

S'analitza el segon escalfament ja que d'aquesta forma podem treballar en condicions de refredament controlats i idèntics per a tots el materials, fet difícil de controlar en la transformació dels materials. En aquests segon escalfament s'observa un únic pic que correspon al procés de fusió del PHB. Es pot apreciar una diferent forma del pic del PHB i dels pics dels materials

compostos, on sembla que tendeixen cap a un doble pic, cosa que indica que durant el procés de cristal·lització no hi ha hagut una formació regular de cristalls, si no que s'han format cristalls de diferents mides o distribució espacial. Aquesta diferència de comportament entre el PHB pur i els materials compostos pot estar relacionada amb la presència de fibra en forma de partícules que interfereix la formació dels cristalls. Això és degut a que les fibres tenen un efecte nucleant el qual provoca que els cristalls creixin a la superfície de la fibra. Això pot causar irregularitats tant en la mida dels cristalls com en la seva dispersió, i encara més si la fibra tampoc ha tingut una correcta dispersió [38] o la presència de lignina i altres components derivats del reciclat del dissolvent. Cal destacar que un efecte similar s'havia observat amb altres fibres d'ordi, però anteriorment, en augmentar el contingut de fibra el pic que es pronunciava més del doble pic observat a la fusió era el segon i no el primer com s'observa en aquest cas. Aquest efecte només s'observava en fibres que no fomentaven l'aparició de dobles morfologies cristal·lines a baixos continguts en fibres, però començaven a aparèixer a continguts elevats. Aleshores, porta a considerar que aquestes fibres d'ordi tendeixen a fomentar el creixement d'aquests cristalls menys estables tèrmicament.

A la taula següent es mostra la temperatura de cristal·lització ( $T_c$ ) obtinguda del pic de cristal·lització durant el refredament; la temperatura de fusió ( $T_m$ ) i el grau de cristal·linitat ( $X_m$ ) de la mostra, calculada pel contingut de PHB.

**Taula 9.** Paràmetres principals de l'estudi de DSC.

	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$X_m$ (%)
<b>PHB</b>	116,0	166,7	27,83
<b>10%</b>	103,5	154,1	40,4
<b>20%</b>	100,5	151,6	37,4
<b>30%</b>	105,4	159,0	30,7

S'observa que els valors tant de la  $T_c$  com de la  $T_m$  dels materials compostos disminueixen respecte el PHB. Aquesta disminució és menor per la  $T_m$ , on s'observa una davallada d'entre un 4,6% i un 9,05%; mentre que per  $T_c$  aquesta davallada és d'entre un 9,08% i un 13,35%. En el cas de la  $T_m$ , està clarament relacionat amb que el pic mesurat correspon al pic amb major intensitat, i per tant el d'aquests cristalls més imperfectes. No obstant, es pot observar a la figura 12, com el pic de fusió dels segons cristalls, tot i ser inferior, és més proper al del PHB. Això indica que la presència de fibra fa disminuir aquesta temperatura, però que en aquest cas no sembla influir la quantitat de fibra, ja que la màxima davallada no succeeix en el cas del material amb un 30% de fibra. Pel que fa a la



$T_c$ , la temperatura també disminueix sense observar-se un efecte clar del contingut de fibra. Aquesta menor  $T_c$  observada pot estar relacionada amb l'efecte nucleant de les fibres que afavoreix el creixement dels cristalls reduint l'energia per iniciar el procés, o amb cristalls obtinguts, que al ser menys perfectes creixen a menors temperatures. Tot i això, també existeix una altre possibilitat, i és que aquest comportament es degui a la major degradació patida pels materials compostos durant el seu llarg processat.

La cristal·linitat augmenta en afegir fibra al PHB. El grau de cristal·lització del PHB amb un 10% de fibra respecte el PHB augmenta d'un 27,83% a un 40,4%. Això probablement es degui a l'efecte nucleant esmentat anteriorment que té la fibra, que tot i que causi l'aparició de cristalls menys perfectes que en el cas del PHB pur, en promou la seva formació. Però després s'observa una reducció important de la cristal·linitat del material amb l'augment de la quantitat de fibra, no tan pronunciada en el cas del material amb un 20% de contingut de fibra on disminueix fins a un 37,4 %, però sí en el cas del 30% de fibra on passa a un 30,7%. Això es pot deure a les restriccions de les cadenes polimèriques que presenten les fibres, però en aquest, cas tenint en compte la reducció tan dràstica que té lloc, és probable que es degui a un altre motiu; i és que aquest comportament torna a fer pensar que la degradació dels materials compostos té una influència important en els resultats obtinguts, ja que una major degradació perjudica el grau de cristal·lització degut a l'escurçament de les cadenes polimèriques.

Els resultats obtinguts en aquest estudi concorden amb els obtinguts en l'estudi del TGA, on indiquen que si bé la presència de fibres té una petita influència negativa pel que fa l'estabilitat tèrmica dels materials, la degradació té un pes molt més important.

## 4.7 ANGLE DE CONTACTE

Aquest estudi permet conèixer la polaritat del material assajat en comparació amb el líquid emprat. Normalment, aquest líquid utilitzat és aigua i per tant es pot avaluar l'hidrofobicitat del material. Generalment els polímers són molt hidrofòbics, però en afegir un material hidrofílic, com és la fibra natural, les característiques del material compost resultant poden canviar. En els estudis realitzats amb aigua, es considera que el material és hidrofílic si l'angle de contacte es troba entre  $10^\circ$  i  $90^\circ$ , i hidrofòbic entre  $90^\circ$  i  $120^\circ$ . Si l'angle és menor de  $10^\circ$  o major de  $120^\circ$  es considera superhidrofílic o superhidrofòbic. En la taula següent es mostren els valor de l'angle de contacte obtingut pel PHB i les diferents formulacions.

**Taula 10.** Valors de l'angle de contacte.

	Angle de contacte (graus)
PHB	64,73 [41]
PHB+10%	62,57 ± 5,25
PHB+20%	57,55 ± 1,92
PHB+30%	56,91 ± 1,33

El PHB mostra un comportament menys hidrofòbic que els polímers més clàssics, el valor obtingut de l'angle de contacte pel PHB és inferior que el valor obtingut pel PE i el PP, que tenen un angle de contacte de 89,10 i 97,15 graus, respectivament [42]. Aquest valor també és molt similar al del material compost, però la superfície del PHB pur és molt llisa, mentre que en els materials compostos degut a la fibra es poden trobar més irregularitats que afectarien a aquest assaig. La diferència que hi ha entre les diferents formulacions és molt petita, tot i això l'angle decreix lleugerament amb l'augment de fibra, cosa que es pot esperar al ser la fibra el material hidrofílic. Que no decreixi més es pot deure a que com més quantitat de fibra, més irregular és la superfície del material, i això influeix en l'angle de contacte. Una superfície irregular provoca que la gota d'aigua no s'aplani tant com podria i l'angle de contacte sigui major.

Aquests resultats porten a considerar que els processos d'absorció d'aigua seran considerablement superiors als de plàstics com el PP o el PE, aquells que es pretén substituir a la indústria i que són molt hidrofòbics. No obstant, això no és un inconvenient ja que és necessària la permeància d'aigua per al procés de biodegradació. Serà necessari estudiar el procés d'absorció per tal d'avaluar el temps de funcionalitat del material també.

## 4.8 ESTUDI D'ABSORCIÓ D'AIGUA I DEGRADACIÓ

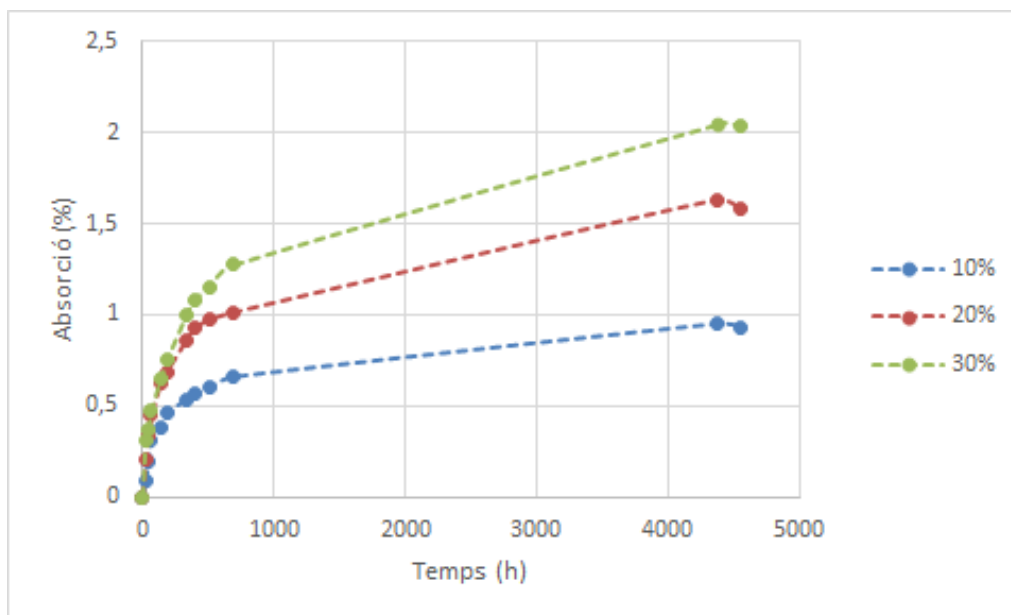
Aquest assaig permet estudiar el comportament d'absorció d'aigua del material compost en unes condicions controlades de 23°C i unes humitats del 50% i del 100%. També s'ha aprofitat per comprovar la degradació hidrolítica que pateix el material en condicions de 100% d'humitat i 60°C.

Els polímers són materials generalment hidrofòbics, i per tant, mostren normalment baixa capacitat d'absorció d'aigua. No obstant, la molècula d'aigua és molt petita i és capaç d'atravesar el material a través de les regions amorfes. En canvi, les fibres d'origen vegetal tenen una gran capacitat d'absorció degut a la formació d'enllaços d'hidrogen entre l'aigua i els grups hidroxils dels

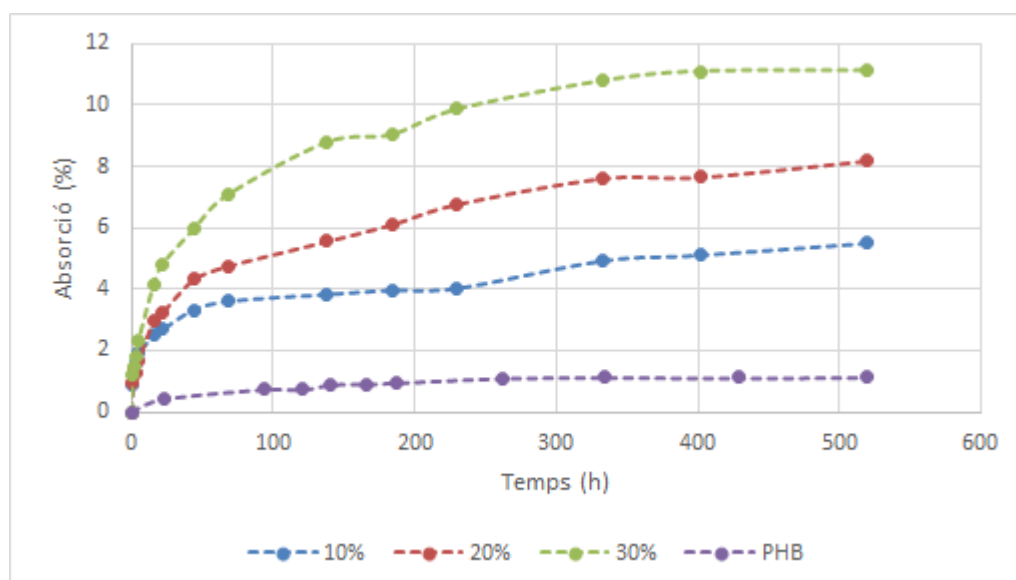
components químics d'aquestes: hemicelulosa, cel·lulosa i la lignina; tot i que aquesta última té una menor capacitat que les anteriors al disposar de menys grups hidroxils per unitat de superfície. L'ús d'aquestes fibres com a reforç, i principalment unes fibres deslignificades amb una major presència de cel·lulosa a la superfície, facilitaran la penetració de l'aigua a través dels materials compostos, afectant a la seva estabilitat. Anteriorment, a l'angle de contacte, la polaritat del material ha variat molt poc degut a la presència de les fibres, però quan el contacte amb el líquid és continuat en el temps, els resultats poden variar dràsticament, sobretot considerant que la Tg del PHB es troba per sota de la temperatura de l'assaig i per tant la mobilitat de la part amorfa del material serà considerable.

La capacitat d'absorció d'aigua dels materials compostos de matriu polimèrica depèn de les propietats de la matriu i de les propietats i quantitat de fibra. Per un mateix tipus de fibra té importància la seva longitud i dispersió, ja que una longitud llarga i una bona dispersió dins la matriu faciliten la difusió de l'aigua. En aquest cas, la longituds de les fibres son lleugerament afectades durant el processament i es pot considerar que l'efecte d'aquest és menys significatiu que altres factors. La interfase dels materials també juga un paper important, ja que si existeix una poca afinitat matriu-fibra, es esperable que l'aigua penetri fàcilment a través d'aquest volum i interaccioni amb la fibra.

A les figures següents es presenten els comportaments d'absorció d'aigua dels materials compostos a 23°C i 50% (Figura 13) i 100% (Figura 14) d'humitat relativa.



**Figura 13.** Percentatge d'absorció d'aigua a 23°C i un 50% d'humitat.



**Figura 14.** Percentatge d'absorció d'aigua a 23°C i un 100% d'humitat.

En el cas de l'assaig amb un 50% d'humitat, el percentatge de saturació d'humitat del PHB en aquestes condicions és d'un 0,75%, segons les especificacions del proveïdor del PHB utilitzat (Biomer P209). La falta de punts en el període entre 1000h i 4500h en aquesta gràfica es deu a la impossibilitat de realitzar mesures durant un llarg període de temps, però en els punts finals s'observa com ja s'ha arribat al punt de saturació. Inclús el percentatge d'absorció disminueix en el cas del 20%, però això es deu a un error de pesada. En aquest assaig un error molt petit en la mesura pot tenir una influència important en el resultat.

Tal i com s'esperava, l'absorció d'aigua és superior en el cas dels materials compostos que en el cas del PHB pur. En les condicions de 50% d'humitat l'augment de l'absorció no és molt elevat, però augmenta clarament en afegir més fibra. Passa d'un 0,75% segons les especificacions del PHB pur, fins a aproximadament un 1%, 1,5% i 2% per les formulacions al 10%, 20% i 30%, respectivament.

En el cas de condicions d'humitat al 100% aquest augment és més pronunciat. Hi ha un increment important del PHB amb un 10% de fibra respecta el PHB pur, que passa de poc més d'un 1% a gairebé un 6%, però l'increment entre les diferents formulacions del material compost no és tan elevat; on augmenta gairebé un 3% per a cada formulació. Tot i que el comportament dels materials pel que fa l'absorció d'aigua és l'esperat, cal esmentar que el PHB pur no ha tingut el mateix processat que els materials compostos, ja que no ha passat per la Brabender. Els materials compostos probablement tinguin un major grau de degradació que el PHB pur.

Les corbes d'absorció d'aigua permeten modelitzar la cinètica del procés mitjançant la Llei de Fick. A les següents taules es mostren els valors que fan referència a la llei de Fick: les constants  $n$  i  $k$  i el coeficient de difusió  $D$  per als materials estudiats, tant per una humitat del 50% (Taula 11) i del 100% (Taula 12).

**Taula 11.** Paràmetres de Fick de les mostres a 23°C i 100% d'humitat.

	n	K	D(10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /s)
PHB	0,266	0,189	5,18
PHB+10%	0,264	0,163	3,44
PHB+20%	0,347	0,121	4,05
PHB+30%	0,367	0,109	3,39

**Taula 12.** Paràmetres de Fick de les mostres a 23°C i 50% d'humitat.

	n	K	D(10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /s)
PHB+10%	0,257	0,123	0,72
PHB+20%	0,317	0,078	0,61
PHB+30%	0,364	0,053	0,39

El paràmetre  $n$  indica el tipus de comportament que té el sistema respecte a la dispersió. Per un  $n=0,5$  significa que té un comportament Fickià o cas I. Això vol dir que la velocitat de difusió del solvent és més lenta que la mobilitat de les cadenes polimèriques. Quan la  $n$  es troba entre 0,5 i 1 significa que aquesta velocitat es va igualant, fins a arribar al cas especial en que  $n=1$ , anomenat cas II, on és més ràpida la difusió del solvent que el desplaçament de les cadenes polimèriques. En el nostre cas,  $n$  és inferior a 0,5 [43]. Aquí es parla d'un comportament pseudo-Fickià: la velocitat del solvent és molt menor a la de les cadenes polimèriques.

Els valors de la constant  $n$  són molt similars pel mateix tipus de material, ja sigui en condicions de 50% o 100% d'humitat, cosa que indica que aquest paràmetre depèn del material. S'observa que al augmentar la quantitat de fibra també augmenta el valor de  $n$ . Això es deu a que les fibres afavoreixen l'absorció d'aigua per part del material compost, i per tant afavoreixen la velocitat de desplaçament del solvent dins del material. També cal mencionar que la matriu pura i el material compost amb un 10% de fibra tenen pràcticament el mateix valor de  $n$ , a causa de que la presència de fibres redueix la velocitat de les cadenes polimèriques.

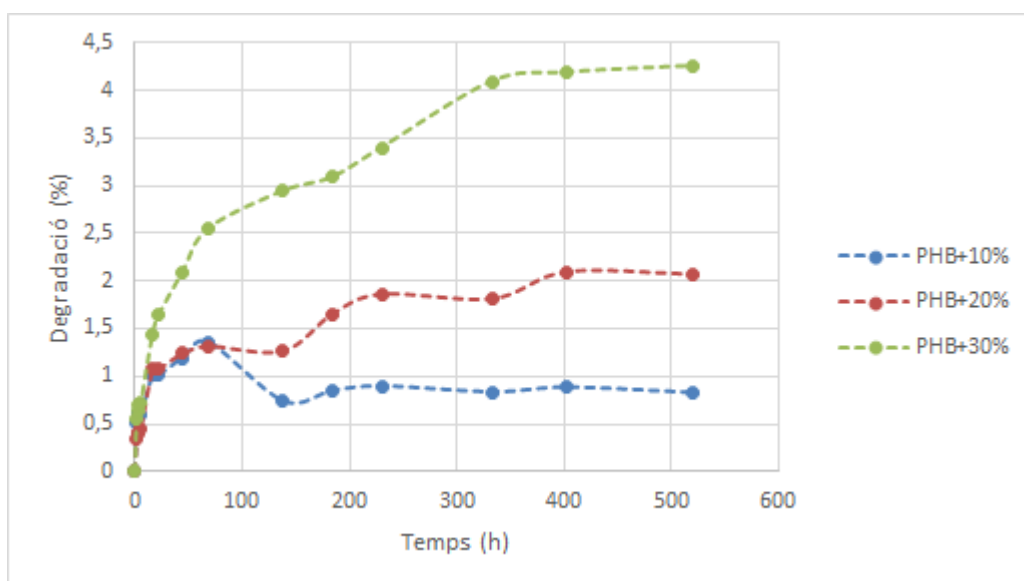
Pel que fa la constant  $k$  és una constant relacionada amb el material i el sistema en que es realitza l'assaig. Els valors no són els mateixos en diferents condicions d'humitat, són més elevats al augmentar la humitat, però sí que tenen el mateix comportament. S'observa que disminueix amb l'augment de fibra, i a diferència de  $n$ , també varia al comparar el PHB pur amb el material compost amb un 10% de fibra, tot i que aquesta variació no és molt gran.

$D$  és el coeficient de difusió i indica la velocitat de difusió que té el líquid a través del material.

El valor de  $D$  és menor pel cas del 50% d'humitat que pel d'un 100% d'humitat. Això és d'esperar

ja que amb més concentració de solvent, major és el gradient i per tant la velocitat de difusió. A més a més cal considerar que el cas d'immersió la mostra està submergida en el solvent mentre que en l'altre cas és una humitat ambiental i el procés sempre és molt més lent. Tot i que en el cas del 100% d'humitat no es pot apreciar clarament un patró, sembla que el coeficient de difusió generalment disminueix amb l'addició de fibra, degut a que tot i que les fibres afavoreixen l'absorció d'aigua, aquestes retenen l'aigua i limiten la mobilitat de les cadenes polimèriques i per tant perjudiquen la seva velocitat de propagació.

En el següent gràfic es mostra la degradació patida pel material en condicions d'un 100% d'humitat 23°C.



**Figura 15.** Degradació per efecte de l'aigua a 23°C i un 100% d'humitat.

S'observa clarament un augment de la degradació patida pel material amb l'augment de fibra. Aquest comportament era esperat ja que el PHB és molt susceptible a degradació. Per una altra banda, es varen observar canvis en el pH de l'aigua destil·lada on es guardaven les mostres, passant a pH àcids al voltant de 3. Aquest canvi del pH podria estar relacionat amb la degradació de les cadenes de PHB, exsudant àcid butíric, un àcid molt característic, amb una olor a iogurt caducat i que es sol produir també durant el processament del PHB degut a la degradació. També s'observa que la gràfica tendeix a estabilitzar-se. A l'inici, l'augment de la degradació és molt pronunciat, però aquest es va frenant. La major part de la degradació es produeix durant les 100 primeres hores d'immersió, on s'observa una corba molt pronunciada. A partir d'aquest punt la corba es va aplanant, més ràpid com menys quantitat de fibra contingui el material. En el cas del material amb un 10% de fibra la degradació s'estabilitza al voltant de l'1%, mentre que en el cas dels materials amb un 20% i un 30% segueix augmentant fins al voltant d'un 2% i 4%, respectivament. Tot i aquesta estabilització, és probable que la degradació segueixi augmentant lleugerament per temps més prolongats, i major serà aquesta degradació com major sigui la

quantitat de fibra. També és important esmentar que la degradació que pateix aquest material compost és bastant elevada i això pot perjudicar la precisió de l'estudi d'absorció d'aigua.

Es pot concloure que aquest material tindrà una pèrdua important de propietats si està en contacte amb aigua o ambient humits durant un temps prolongat, però això no és necessàriament un inconvenient. És més, això pot arribar a ser un avantatge si es té en compte que el material compost estudiat es pretén que sigui 100% biodegradable i utilitzat en aplicacions agrícoles. Que el material degradi en contacte amb l'aigua és un fet que afavoreix a la biodegradació, a més a més, per exemple si s'utilitza en un test, el material degradat podria ser compost per les plantes.

En un estudi d'aquest tipus és habitual que hi hagi petits errors de mesura, però hi ha un clar error en la corba del 10% entre les hores 16 i 68, on aquests punts estan molt per sobre de qualsevol altre de la corba. Degut a que les variacions de pes són tan petites, un error de mesura té una influència molt exagerada en els resultats.

Els valor de degradació obtinguts ja mostren que aquest material compost és fàcilment degradable en contacte amb aigua, però per fer-se una millor idea d'aquest comportament s'han submergit les provetes en aigua calenta. A la taula següent es mostra l'evolució del pes de les provetes en immersió a 60 °C.

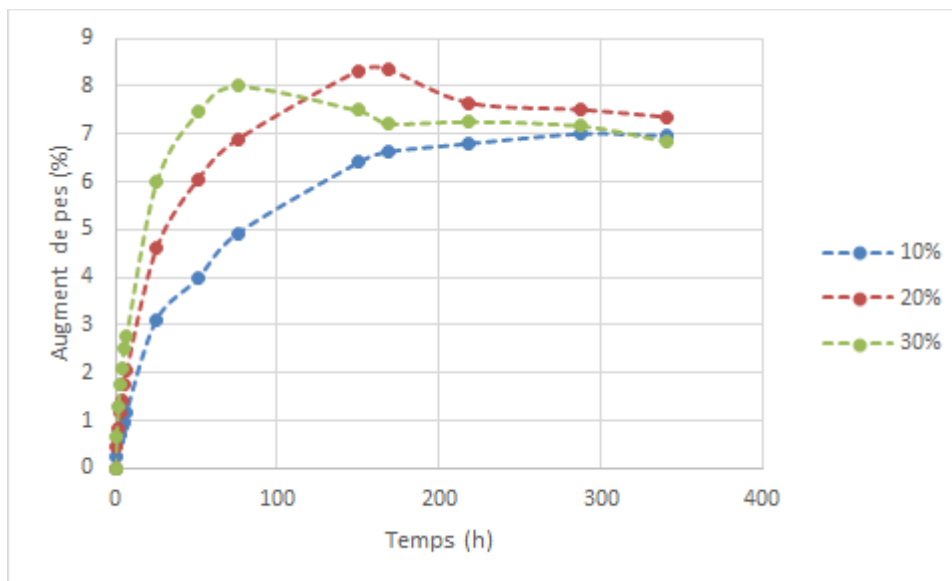


Figura 16. Degradació per efecte de l'aigua a 60°C i un 100% d'humitat.

En aquesta gràfica s'observa és l'augment de pes respecte el pes inicial. El pes va augmentant amb el temps per l'absorció d'aigua, fins que arriba a un punt on la degradació patida pel material és superior a l'absorció i s'aprecia una pèrdua del pes humit. S'esperava que els materials amb majors continguts de fibra assolissin absorcions superiors tal i com s'havia observat prèviament. En aquest cas, tots tres materials s'estabilitzen a absorcions similars i es pot veure que com més quantitat de fibra, abans s'arriba a aquest punt. En el cas del material amb un 30% de fibra s'hi arriba abans de

les 100 hores, pel material al 20% triga aproximadament 150 hores i pel material al 10% poc més de 300 hores. Això fa considerar que la quantitat de fibra provoca que augmenti la velocitat degradació del material.

Tot i que en aquesta gràfica els percentatges on s'estabilitza l'augment de pes són similars, la gràfica només mostra fins els punts on comença a haver-hi una pèrdua del pes humit. Per temps més prolongats aquesta degradació és clarament superior amb l'augment de fibra. Després de gairebé 4 mesos d'immersió, es van assecar les provetes per eliminar l'aigua absorbida i la pèrdua de pes va del 4%, 5,8% i 8,1% respecte el pes inicial pels materials amb un 10%, 20% i 30% de fibra, respectivament. Tot i així després d'una immersió prolongada en aigua calenta el material no va degradat totalment, cosa que es podria esperar vista la facilitat de degradació del material.



## 5 CONCLUSIONS

Aquest té tenia com a objectiu principal comprovar la idoneïtat de fibres naturals d'ordi deslignificades amb un tractament amb dissolvents iònics com a reforç pel PHB per a la fabricació de materials compostos destinats a l'agricultura. El PHB és un polímer biodegradable, i com a conseqüència el seu material compost reforçat amb fibres cel·lulòsiques, també biodegradables, ha de ser totalment biodegradable. Aquestes característiques permetrien reduir l'acumulació de residus. No obstant, el PHB és un polímer molt costós econòmicament comparat amb els polímers clàssics del petroli emprats a la indústria, i afegir fibra natural també té com intenció reduir els costos del material més que millorar-ne les propietats. Això sí, cal que les propietats del material compost resultant siguin prou bones per poder ser utilitzat. Es coneixia el precedent amb altres fibres d'ordi i es buscava avaluar el comportament d'aquesta fibra obtinguda amb un mètode molt més sostenible.

Prèviament a la producció dels materials compostos es va realitzar l'anàlisi químic i morfològic de les fibres proporcionades. Inesperadament, aquestes fibres van mostrar un augment de la lignina, extractius i cendres de la fibra respecte a l'ordi inicial. Aquest resultat suggeria un incorrecte reciclat del dissolvent, que arrossegava probablement part de la fracció extreta i podia adherir-se a les fibres. Per una altra part, la morfologia mostrava fibres més curtes i amb un major diàmetre que les originals i les blanquejades. Els resultats d'aquesta caracterització conduïen a pensar que el reforç amb aquestes fibres no seria millor que els prèviament obtinguts.

Els materials amb el PHB es van fabricar en tres formulacions diferents: al 10%, al 20% i al 30% en pes. Un cop s'han processat i fabricat els materials, se'ls ha realitzat diferents estudis de caracterització per tal de conèixer les seves propietats. Pel que fa als estudis mecànics a tracció i a flexió, en afegir fibra al material s'observa una pèrdua de resistència dels materials compostos respecte al PHB. Aquestes pèrdues solen ser a causa d'una mala interacció matriu-reforç, tot i que en aquest cas observant el comportament dels materials en augmentar el contingut de fibra podria estar vinculat a altres factors, com una degradació tèrmica dels materials compostos o la formació d'aglomeracions per part de la fibra. També cal tenir en compte la morfologia del reforç, una partícula amb una relació d'aspecte inferior a altres fibres i que provoca una menor eficiència. No obstant, les pèrdues de la resistència a tracció i a flexió són petites, i els valors obtinguts són similars a altres materials del petroli i permetria a aquests compostos ser materials aptes per les aplicacions agrícoles, aplicacions que no requereixen de uns valors de resistència mecànica molt elevats. Pel que fa el mòdul de Young i el mòdul elàstic a flexió, augmenten en augmentar la quantitat de fibra, i la deformació disminueix; cosa que és d'esperar en afegir un reforç més rígid que la matriu. Els valors obtinguts no signifiquen cap impediment per la fabricació de materials per l'ús agrícola.

L'assaig d'impacte mostra una disminució de l'energia necessària per trencar la proveta a mesura que augmenta la quantitat de fibra, fet que és d'esperar ja que la fibra natural és un material més fràgil que la matriu de PHB. Tot i haver-hi una disminució clara de l'energia d'impacte en augmentar el percentatge de fibra, l'augment de la fragilitat entre les diferents formulacions és relativament petita. Això és degut a que la fibra es troba en forma de polsim i la superfície d'interfase és molt més reduïda que si fos una fibra. No obstant, la davallada del material amb un 10% de fibra respecte a la matriu és considerablement gran, d'un 50,1%; cosa que indica, un problema amb la fibra (mala interacció matriu-reforç o formació d'aglomeracions), o bé una degradació tèrmica del PHB durant el processat que també provocaria un augment en la fragilitat del polímer.

L'assaig de TGA mostra una lleugera disminució de la temperatura on comencen a degradar els materials compostos respecte el PHB. Aquesta disminució augmenta en augmentar el contingut de fibra. Pel que fa a la  $T_{m\grave{a}x}$ , la disminució és molt petita respecte al PHB, una diferència màxima de 7°C en el compòsit amb 30% de fibra. Aquests resultats indiquen que la fibra té un efecte negatiu en l'estabilitat tèrmica dels materials, ja que comencen a degradar a temperatures inferiors, però l'efecte de la fibra en la degradació del PHB és molt petit. Aquest fet és bastant inesperat comparat amb altres fibres d'ordi tractades i podria indicar que realment sí que existeix una fracció rica en cel·lulosa en el reforç tal i com era esperable en el material, i que els resultats de la composició i la davallada en altres propietats degut a males interfases estaven condicionades pels components arrossegats en el reciclat del dissolvent. Pel que fa al residu obtingut a 700°C s'observa un valor molt allunyat de la resta pel material amb un 30% de fibra. Això reforça la hipòtesi de que la fibra no ha quedat correctament dispersada en tots els materials.

Els resultats obtinguts en l'estudi de DSC corroboren les conclusions extretes del TGA. La presència de fibra influeix negativament en l'estabilitat tèrmica dels materials compostos facilitant la formació de cristalls imperfectes que presenten una estabilitat tèrmica menor. Però si s'observa el comportament tant dels valors de les temperatures de fusió com de cristallització (són menors pels materials compostos que pel PHB, però no depenen de la quantitat de fibra), com dels graus de cristallització (augmenten respecte el PHB però hi ha una disminució important entre els materials compostos), aquestes disminucions tornen a indicar una clara influència de la degradació i la presència de components de la fibra en quantitats elevades arrossegats pel dissolvent.

L'estudi de l'angle de contacte mostra que tot i disminuir a mesura que s'afegeix fibra (en disminuir l'angle de contacte indica un comportament més hidrofílic), s'obtenen uns valors similars tan pel PHB pur com pels materials compostos. Els valors obtinguts indiquen que el PHB és un polímer molt menys hidrofòbic que els polímers que es pretén substituir, i en afegir fibra el comportament hidrofílic augmenta. Això tot i poder representar inconvenients en certs aspectes, no és

necessàriament dolent en aquest cas, ja que és necessària la interacció de l'aigua amb el material per al procés de biodegradació.

Els resultats obtinguts en els estudis d'absorció d'aigua concorden amb els resultats obtinguts en l'estudi de l'angle de contacte. S'observa un augment de la capacitat d'absorció d'aigua en afegir fibra tant en condicions del 50% d'humitat com en condicions del 100%. En estudiar la seva cinètica d'absorció d'aigua, tot els materials presenten un comportament pseudo-Fickià, que tendeix a Fickià en augmentar el contingut de fibra; mentre que el coeficient de difusió disminueix en afegir fibra. La màxima absorció d'aigua que es va obtenir en el punt de saturació ( $M_{\infty}$ ) va ser de gairebé un 12% per cas del PHB amb un 30% de fibra. Els resultats concorden totalment ja que en augmentar el contingut de fibra, el material es torna més hidrofílic, però la fibra limitat també la mobilitat del polímer, allargant la difusió de l'aigua en el material en el temps. El resultats obtinguts tant en l'estudi de degradació (23°C) com en el de degradació accelerada (60°C) mostren uns valor de degradació molt elevats (que també augmenten amb l'augment de quantitat de fibra). Aquests valors tan elevats fan que l'estudi d'absorció d'aigua sigui poc fiable a temps elevats, i per això és molt probable que el resultat obtingut per  $M_{\infty}$  realment sigui major que el valor obtingut de casi un 12%. Com ja s'ha esmentat prèviament, l'alta degradació que pateix aquest material pot ser un avantatge per materials que tenen com a condició indispensable ser totalment biodegradables.

Les conclusions finals que es poden extreure d'aquest estudi és que tot i no millorar les propietats del PHB amb l'addició de fibra, aquests són aptes per les aplicacions plantejades, és a dir pel seu ús en l'agricultura. Aquestes conclusions es deuen principalment a dos fets. El primer, és que hi ha un davallada de les propietats mecàniques del material, però no és prou important com per descartar-ne el seu ús. A més a més ha quedat clar que els materials compostos han patit una degradació tèrmica durant el seu processat major de lo que és habitual, cosa que també ha influït en aquesta pèrdua de propietats. El segon, és que aquests materials són susceptibles a la degradació en contacte amb aigua. Això pot ser un inconvenient en algunes aplicacions, però és un gran avantatge per quan la principal raó de ser del material és que sigui totalment biodegradable, i més per aplicacions agrícoles com per exemple podria se un test, que el plantes sota terra i a mida que vas regant la planta el test es va degradant.

## 6 RESUM DEL PRESSUPOST

**Taula 13.** Costos del treball.

Materials	18,00 €
Assajos realitzats	1.294,50 €
Consum energètic	66,60 €
Mà d'obra	4.100,00 €
<b>Pressupost total</b>	<b>5.479,10 €</b>

Aquest treball ha tingut un cost total de 5479,10 €; sent la major part (un 75%) destinada a la mà d'obra.

# 7 TEMPORITZACIÓ

**Taula 14.** Temporització del projecte organitzada en quinzenes.

Etapas	gener		febrer		març		abril		maig		juny	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Fabricació i processat dels materials												
Assajos de propietats mecàniques												
Absorció d'aigua i degradació												
Angle de contacte												
Caracterització de les fibres												
Anàlisi termogravimètric												
Calorimetria diferencial de rastreig												
Redacció												
Etapas	juliol		agost		setembre		octubre		novembre			
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2		
Fabricació i processat dels materials												
Assajos de propietats mecàniques												
Absorció d'aigua i degradació												
Angle de contacte												
Caracterització de les fibres												
Anàlisi termogravimètric												
Calorimetria diferencial de rastreig												
Redacció												

## 8 DOCUMENTS DEL PROJECTE

### Document 1: Memòria i annexos

- Memòria
  
- Annexos:
  - Annex A: Pressupost

## 9 GLOSSARI

[Et3NH][HSO4] Trietilamoni hidrogensulfat

$\epsilon_f$  Deflexió màxima (mm)

$\epsilon_t$  Deformació màxima a tracció (%)

$\theta_c$  Angle de contacte

$\sigma_f$  Resistència màxima a flexió (MPa)

$\sigma_t$  Resistència màxima a tracció (MPa)

$\gamma$  Tensió superficial

a Amplada de la proveta (mm)

A Secció de la proveta (mm<sup>2</sup>)

CMC Compostos de matriu ceràmica

CO<sub>2</sub> Diòxid de carboni

D Coeficient de difusió (m<sup>2</sup>/s)

DSC Calorimetria diferencial de rastreig

E<sub>f</sub> Mòdul a flexió (GPa)

E<sub>t</sub> Mòdul de Young (GPa)

F Força màxima enregistrada (N)

h Gruix de la proveta (mm)

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Àcid sulfúric

k Segona constant cinètica de Fick

l Espessor de la proveta (mm)

L Distància entre punts de recolzament (mm)

LDPE Polietilè de baixa densitat

MMC Compostos de matriu metàl·lica

n Primera constant cinètica de Fick

PE Polietilè

PHA Polihidroxialcanoat

PHB Poli(3-hidroxi-butirat)

PLA Àcid polilàctic

PLC Policaprolactona

PMC Compostos de matriu polimèrica

PP Polipropilè

t Temps (s)

T<sub>90%</sub> Temperatura on el material ha perdut un 10% de la massa

T<sub>95%</sub> Temperatura on el material ha perdut un 5% de la massa

T<sub>c</sub> Temperatura de cristal·lització

$T_g$  Temperatura de transició vítria

$T_m$  Temperatura de fusió

$T_{m\grave{a}x}$  Temperatura on la velocitat de degradació és màxima

TGA Anàlisi termogravimètric

$W_0$  Pes sec inicial (g)

$W_{inf}$  Pes en el punt de saturació

WL% degradació (%)

$W_t$  Pes de la proveta (g)

$W_{ts}$  Pes sec després d'estar la mostra en immersió

WU% Aigua absorbida (%)

$X_m$  Grau de cristallització



## 10 BIBLIOGRAFIA

- [1] demand and waste data. <https://www.plasticseurope.org>. Plastics Europe, 2019. Plastics — the facts 2018. An analysis of European plastics production, “Plásticos – Situación en 2019,” *Plast. Eur.*, 2019, [Online]. Available: <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/2511-plasticos-situacion-en-2019>.
- [2] R. Siddique, J. Khatib, and I. Kaur, “Use of recycled plastic in concrete: a review.,” *Waste Manag.*, vol. 28, no. 10, pp. 1835–1852, 2008, doi: 10.1016/j.wasman.2007.09.011.
- [3] R. P. Babu, K. O’Connor, and R. Seeram, “Current progress on bio-based polymers and their future trends,” *Prog. Biomater.*, vol. 2, no. 1, p. 8, 2013, doi: 10.1186/2194-0517-2-8.
- [4] S. Philip, T. Keshavarz, and I. Roy, “Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with a range of applications,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 82, no. 3, pp. 233–247, 2007, doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.1667>.
- [5] C. S. K. Reddy, R. Ghai, Rashmi, and V. C. Kalia, “Polyhydroxyalkanoates: An overview,” *Bioresour. Technol.*, vol. 87, no. 2, pp. 137–146, 2003, doi: 10.1016/S0960-8524(02)00212-2.
- [6] J. Możejko-Ciesielska and R. Kiewisz, “Bacterial polyhydroxyalkanoates: Still fabulous?,” *Microbiol. Res.*, vol. 192, pp. 271–282, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.micres.2016.07.010.
- [7] V. Urtuvia, P. Villegas, M. González, and M. Seeger, “Bacterial production of the biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates.,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 70, pp. 208–213, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2014.06.001.
- [8] E. Akaraonye, T. Keshavarz, and I. Roy, “Production of polyhydroxyalkanoates: the future green materials of choice,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 85, no. 6, pp. 732–743, 2010, doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.2392>.
- [9] B. S. Kim, S. C. Lee, S. Y. Lee, H. N. Chang, Y. K. Chang, and S. I. Woo, “Production of poly(3-hydroxybutyric acid) by fed-batch culture of *Alcaligenes eutrophus* with glucose concentration control.,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 43, no. 9, pp. 892–898, Apr. 1994, doi: 10.1002/bit.260430908.
- [10] G. Q. Chen, G. Zhang, S. J. Park, and S. Y. Lee, “Industrial scale production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate).,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 57, no. 1–2, pp. 50–55, Oct. 2001, doi: 10.1007/s002530100755.
- [11] F. K. Young, J. R. Kastner, and S. W. May, “Microbial Production of Poly-beta-Hydroxybutyric Acid from d-Xylose and Lactose by *Pseudomonas cepacia*.,” *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 60, no. 11, pp. 4195–4198, Nov. 1994, doi: 10.1128/AEM.60.11.4195-

4198.1994.

- [12] T. Yamane, M. Fukunaga, and Y. W. Lee, "Increased PHB productivity by high-cell-density fed-batch culture of *Alcaligenes latus*, a growth-associated PHB producer.," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 50, no. 2, pp. 197–202, Apr. 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-0290(19960420)50:2<197::AID-BIT8>3.0.CO;2-H.
- [13] S. Obruca, P. Benešová, L. Marsalek, and I. Marova, "Use of Lignocellulosic Materials for PHA Production," *Chem. Biochem. Eng. Q.*, vol. 29, pp. 133–144, Jul. 2015, doi: 10.15255/CABEQ.2014.2253.
- [14] W. S. Ahn, S. J. Park, and S. Y. Lee, "Production of Poly(3-hydroxybutyrate) by fed-batch culture of recombinant *Escherichia coli* with a highly concentrated whey solution," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 66, no. 8, pp. 3624–3627, Aug. 2000, doi: 10.1128/aem.66.8.3624-3627.2000.
- [15] P. Kahar, T. Tsuge, K. Taguchi, and Y. Doi, "High yield production of polyhydroxyalkanoates from soybean oil by *Ralstonia eutropha* and its recombinant strain," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 83, no. 1, pp. 79–86, 2004, doi: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00227-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00227-1).
- [16] C. Morais, F. Freitas, M. V Cruz, A. Paiva, M. Dionísio, and M. A. M. Reis, "Conversion of fat-containing waste from the margarine manufacturing process into bacterial polyhydroxyalkanoates.," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 71, pp. 68–73, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2014.04.044.
- [17] C. Zhu, C. T. Nomura, J. A. Perrotta, A. J. Stipanovic, and J. P. Nakas, "Production and characterization of poly-3-hydroxybutyrate from biodiesel-glycerol by *Burkholderia cepacia* ATCC 17759.," *Biotechnol. Prog.*, vol. 26, no. 2, pp. 424–430, 2010, doi: 10.1002/btpr.355.
- [18] S. W. Kim, P. Kim, H. S. Lee, and J. H. Kim, "High production of Poly- $\beta$ -hydroxybutyrate (PHB) from *Methylobacterium organophilum* under potassium limitation," *Biotechnol. Lett.*, vol. 18, no. 1, pp. 25–30, 1996, doi: 10.1007/BF00137805.
- [19] H. Preusting, W. Hazenberg, and B. Witholt, "Continuous production of poly(3-hydroxyalkanoates) by *Pseudomonas oleovorans* in a high-cell-density, two-liquid-phase chemostat," *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 15, no. 4, pp. 311–316, 1993, doi: [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(93\)90156-V](https://doi.org/10.1016/0141-0229(93)90156-V).
- [20] P. G. Ward, M. Goff, M. Donner, W. Kaminsky, and K. E. O'Connor, "A Two Step Chemo-biotechnological Conversion of Polystyrene to a Biodegradable Thermoplastic," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 7, pp. 2433–2437, Apr. 2006, doi: 10.1021/es0517668.
- [21] K.-D. Wendlandt, M. Jechorek, J. Helm, and U. Stottmeister, "Producing poly-3-hydroxybutyrate with a high molecular mass from methane," *J. Biotechnol.*, vol. 86, no. 2,

pp. 127–133, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(00\)00408-9](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(00)00408-9).

- [22] K. Balakrishnan, “Isolation and recovery of microbial polyhydroxyalkanoates,” *Express Polym. Lett.*, vol. 5, pp. 620–634, May 2011, doi: [10.3144/expresspolymlett.2011.60](https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.60).
- [23] G. A. de Souza Reis, M. H. A. Michels, G. L. Fajardo, I. Lamot, and J. H. de Best, “Optimization of green extraction and purification of PHA produced by mixed microbial cultures from sludge,” *Water (Switzerland)*, vol. 12, no. 4, 2020, doi: [10.3390/W12041185](https://doi.org/10.3390/W12041185).
- [24] A. Mohammed Gumel, M. S. Annuar, and Y. Chisti, “Recent Advances in the Production, Recovery and Applications of Polyhydroxyalkanoates,” *J. Polym. Environ.*, vol. 21, Jun. 2012, doi: [10.1007/s10924-012-0527-1](https://doi.org/10.1007/s10924-012-0527-1).
- [25] E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, and V. Alvarez, “Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging,” *Express Polym. Lett.*, vol. 8, pp. 791–808, 2014.
- [26] K. Sudesh, H. Abe, and Y. Doi, “Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, no. 10, pp. 1503–1555, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00035-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00035-6).
- [27] J. K. Hobbs, T. J. McMaster, M. J. Miles, and P. J. Barham, “Cracking in spherulites of poly(hydroxybutyrate),” *Polymer (Guildf)*, vol. 37, no. 15, pp. 3241–3246, 1996, doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)88468-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)88468-0).
- [28] M. L. Di Lorenzo and M. C. Righetti, “Evolution of crystal and amorphous fractions of poly[(R)-3-hydroxybutyrate] upon storage,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 112, no. 3, pp. 1439–1446, 2013, doi: [10.1007/s10973-012-2734-3](https://doi.org/10.1007/s10973-012-2734-3).
- [29] S. Safari and T. van de Ven, “Effect of crystallization conditions on the physical properties of a two-layer glassine paper/polyhydroxybutyrate structure,” *J. Mater. Sci.*, vol. 50, pp. 3686–3696, Mar. 2015, doi: [10.1007/s10853-015-8929-9](https://doi.org/10.1007/s10853-015-8929-9).
- [30] M. L. Di Lorenzo, M. Gazzano, and M. C. Righetti, “The Role of the Rigid Amorphous Fraction on Cold Crystallization of Poly(3-hydroxybutyrate),” *Macromolecules*, vol. 45, no. 14, pp. 5684–5691, Jul. 2012, doi: [10.1021/ma3010907](https://doi.org/10.1021/ma3010907).
- [31] J. M. Lagaron, R. Catalá, and R. Gavara, “Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 1, pp. 1–7, Jan. 2004, doi: [10.1179/026708304225010442](https://doi.org/10.1179/026708304225010442).
- [32] D. Hazer, E. Kılıçay, and B. Hazer, “Poly(3-hydroxyalkanoate)s: Diversification and biomedical applications: A state of the art review,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, pp. 637–647, May 2012, doi: [10.1016/j.msec.2012.01.021](https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.01.021).
- [33] T. G. Volova, S. V Prudnikova, and A. N. Boyandin, “Biodegradable poly-3-hydroxybutyrate as a fertiliser carrier,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 96, no. 12, pp. 4183–4193,

2016, doi: <https://doi.org/10.1002/jsfa.7621>.

- [34] H. Rodriguez, “Estudio de los materiales compuestos,” *Ingemecánica*, 2017.  
<https://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn114.html>.
- [35] C. Edil, F. Velasco, J. Manuel, and T. Castelló, “Materiales compuestos de matriz metálica . I parte . Tipos , propiedades ,” vol. 36, pp. 179–192, 2000.
- [36] A. Pietropaoli, F. Basti, Á. Veiga-Álvarez, and J. Maqueda-Blasco, “Manejo de la fibra de vidrio en entorno laboral, potenciales efectos sobre la salud y medidas de control (Revisión),” *Med. Secur. Trab. (Madr.)*, vol. 61, no. 240, pp. 393–414, 2015, doi: 10.4321/s0465-546x2015000300008.
- [37] A. Serra, Q. Tarrés, J. Claramunt, P. Mutjé, M. Ardanuy, and F. X. Espinach, “Behavior of the interphase of dyed cotton residue flocks reinforced polypropylene composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 128, pp. 200–207, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.07.015>.
- [38] S. Modi, K. Koelling, and Y. Vodovotz, “Assessment of PHB with varying hydroxyvalerate content for potential packaging applications,” *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 2, pp. 179–186, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.11.010>.
- [39] B. Van Vooren, “Determination of the economical expanses in the fabrication of composite materials reinforced with cellulose fibres,” 2019.
- [40] A. Oller Martínez, “Disseny i fabricació de materials compostos de PHA’s totalment biodegradables reforçats amb residus agrícoles.,” 2019.
- [41] A. El-Hadi, “Development of a biodegradable materials based on poly(3-hydroxybutyrate) PHB [Elektronische Ressource] /,” 2002.
- [42] G. Arolkar, R. Deshmukh, and S. Parab, “Studies in Dielectric Properties of Various Polymers and its Correlation with Surface Free Energy,” *Int. J. Chem. Phys. Sci.*, vol. 1, pp. 40–47, Nov. 2012.
- [43] L. Masaro and X. X. Zhu, *Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids*, vol. 24, no. 5. 1999.

# **ANNEX A**

## **ÍNDEX**

PRESSUPOST .....	1
------------------	---

# PRESSUPOST

## MATERIALS

	Preu (€/Kg)	Kg	Import total (€)
Matriu polimèrica de PHB	15,00	1,2	18,00
<b>Preu final</b>			<b>18,00 €</b>

## ASSAJOS REALITZATS

	Preu per assaig (€)	Assajos	Import total (€)
Anàlisi morfològic de la fibra	25,00	1	25,00
Anàlisi químic de la fibra	40,00	2	80,00
Injecció	60,00	3	180,00
Tracció	100,00	3	300,00
Flexió	50,00	3	150,00
Impacte	65,00	3	195,00
Anàlisi termogravimètric	25,00	3	75,00
Calorimetria diferencial de rastreig	21,50	3	64,50
Angle de contacte	15,00	3	45,00
Absorció d'aigua i degradació	20,00	9	180,00
<b>Preu final</b>			<b>1294,50 €</b>

## CONSUM ENERGÈTIC

	Preu (€/KWh)	KWh	Import total (€)
Consum energètic	0,15	444	66,60
<b>Preu final</b>			<b>66,60 €</b>

## MÀ D'OBRA

	<b>Preu (€/h)</b>	<b>Hores</b>	<b>Import total (€)</b>
Recerca i tractament de dades	20,00	95	1900,00
Redacció	20,00	110	2200,00
<b>Preu final</b>			<b>4100,00 €</b>

Materials	18,00 €
Assajos realitzats	1.294,50 €
Consum energètic	66,60 €
Mà d'obra	4.100,00 €
<b>Pressupost total</b>	<b>5.479,10 €</b>