

Fabricación de material biodegradable a base de polímeros termoplásticos combinados con fibras cortas de lino



Manufacture of biodegradable material based on thermoplastic polymers combined with short flax fibers

Calderón Freire, Edison Fernando; Torres Gallegos, Luis; Ortega Espín, Andrés

 **Edison Fernando Calderón Freire**
 edisson.calderon@epoch.edu.ec
 Escuela Superior Politécnica de Chimborazo,
 Riobamba, Ecuador
Luis Torres Gallegos
 lstorresg@uce.edu.ec
 Universidad Central del Ecuador. Quito, Ecuador
Andrés Ortega Espín
 aortega@institutos.gob.ec
 Instituto Tecnológico Superior Central Técnico.
 Quito, Ecuador

FIGEMPA: Investigación y Desarrollo
 Universidad Central del Ecuador, Ecuador
 ISSN: 1390-7042
 ISSN-e: 2602-8484
 Periodicidad: Semestral
 vol. 7, núm. 1, 2019
 revista.figempa@uce.edu.ec

Recepción: 01 Diciembre 2018
 Aprobación: 22 Abril 2019

URL: <http://portal.amelica.org/ameli/journal/624/6243825004/>

DOI: <https://doi.org/10.29166/revfigurav1i1.1402>

Autor de correspondencia: edisson.calderon@epoch.edu.ec



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional.

Cómo citar: Calderón Freire, E. F., Torres Gallegos, L., & Ortega Espín, A. (2019). Fabricación de material biodegradable a base de polímeros termoplásticos combinados con fibras cortas de lino. *FIGEMPA: Investigación Y Desarrollo*, 7(1), 32–38. <https://doi.org/10.29166/revfigurav1i1.1402>

Resumen: El presente estudio analiza las características y los parámetros necesarios para la fabricación de un material compuesto biodegradable mediante los procesos de extrusión, trituración e inyección con el fin de optimizar las propiedades mecánicas del material compuesto obtenido. Los polímeros termoplásticos utilizados como matriz polimérica son el ácido poli láctico (PLA), el Poli (3-hidroxitbutirato-co-3-hidroxitvalerato)-(PHBV) y un termoplástico con base de almidón. Así también, se utilizó fibra corta de lino, como refuerzo, con una longitud inferior a 3mm de longitud. El proceso de obtención del material compuesto inicia con la transformación de la mezcla de biopolímero combinado con fibra de lino, en una extrusora de doble tornillo para termoplásticos, donde se obtiene un filamento de material bio-compuesto, el cual es triturado para obtener material granulado o pellets; el siguiente proceso ha sido transformar los pellets del material compuesto, mediante inyección, en chapas rectangulares con dimensiones de 180 x 200 mm y espesor de 2.5 mm. Para procesar el material en el husillo de mezclado de la extrusora, se debe mantener la temperatura de fusión del material de acuerdo al estudio realizado en los ensayos de calorimetría diferencial de barrido. La calorimetría diferencial de barrido (DSC), muestra un rango de temperaturas donde se presenta picos de flujo de calor, este ensayo consiste en elevar la temperatura progresivamente del material y comparar los procesos exotérmicos o endotérmicos presentes en el material, con este ensayo se obtienen las temperaturas de transición vítrea, de fusión y degradación de la matriz termoplástica, los valores adecuados de manipulación fueron: PLA (167,16°C), PHBV (178,62°C) y Compuesto de almidón (142,71°C), se determinan los parámetros de temperatura y presión de inyección, estas variables son esenciales para garantizar la fabricación de las diferentes muestras de material compuesto y en etapas posteriores se realizan ensayos destructivos para examinar el resultado en las propiedades mecánicas del material compuesto biodegradable.

Palabras clave: PLA, PHBV, extrusión, inyección, biocompuesto.

Abstract: The present study analyzes the characteristics and the parameters necessary for the manufacture of a biodegradable

composite material through the processes of extrusion, crushing and injection in order to optimize the mechanical properties of the composite material obtained. The thermoplastic polymers used as polymer matrix are polylactic acid (PLA), Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) and a thermoplastic with starch base. Also, short flax fiber was used as reinforcement, with a length less than 3mm in length. The process of obtaining the composite material begins with the transformation of the biopolymer mixture combined with flax fiber, in a twin screw extruder for thermoplastics, where a filament of bio-composite material is obtained, which is crushed to obtain granulated material or pellets; the next process has been to transform the pellets of the composite material, by injection, into rectangular sheets with dimensions of 180 x 200 mm and thickness of 2.5 mm. To process the material in the mixing screw of the extruder, the melting temperature of the material must be maintained according to the study carried out in the differential scanning calorimetry tests. The differential scanning calorimetry (DSC), shows a range of temperatures where heat flow peaks occur, this test consists in progressively raising the temperature of the material and comparing the exothermic or endothermic processes present in the material, with this test they are obtained the glass transition, melting and degradation temperatures of the thermoplastic matrix, the appropriate handling values were: PLA (167.16 ° C), PHBV (178.62 ° C) and Starch Compound (142.71 ° C) , the parameters of temperature and pressure of injection are determined, these variables are essential to guarantee the manufacture of the different samples of composite material and in later stages destructive tests are carried out to examine the result in the mechanical properties of the biodegradable composite material.

Keywords: PLA, PHBV, extrusion, injection, biocomposite.

INTRODUCCIÓN

El uso de materiales compuestos convencionales reforzados con fibra de vidrio ha sido recientemente discutido críticamente debido a la creciente conciencia ambiental. Por lo tanto, los esfuerzos recientes de investigación y desarrollo han llevado a nuevos productos basados en recursos naturales. Algunos de estos son polímeros biodegradables como PLA (ácido poliláctico), ésteres de celulosa, polihidroxicelulosa y polímeros de almidón. Además, los polímeros reforzados con fibra natural hechos con fibras naturales como las fibras de lino, cáñamo, kenaf, yute o algodón son importantes logros en investigación y desarrollo (I&D). Los compuestos hechos de fibras naturales y biopolímeros son completamente biodegradables y se denominan “compuestos verdes” debido a sus propiedades beneficiosas para el medio ambiente (Bax, 2008).

Los “bioplásticos” se denominan a los materiales plásticos biodegradables que tienen su origen en materias orgánicas provenientes de fuentes renovables. Los cuales se degradan por la acción de los microorganismos.

El desarrollo de materiales compuestos con matriz polimérica biodegradable y fibras de origen natural ha sido objeto de investigación en aplicaciones industriales en los últimos años (Varvani-Farahani, 2010).

NOTAS DE AUTOR

edisson.calderon@epoch.edu.ec

La conciencia ambiental, las legislaciones y el uso racional del recurso, implica la sustitución gradual de materiales poliméricos sintéticos a base de petróleo, por materiales compuestos sostenibles (Senthilkumar et al., 2018) Los materiales compuestos de matriz polimérica degradable, con fibras naturales a partir de fuentes renovables han demostrado buenas propiedades mecánicas y se destacan como una alternativa en la industria manufacturera (Porrás et al., 2016) (Oksman et al., 2003).

Los procedimientos de fabricación de materiales compuestos son muy diversos, dando como resultado un material completamente nuevo, con propiedades distintas al relacionarlas entre la fibra y la matriz (Chang y Lees, 1988) El proceso de extrusión, una forma de conformar el material compuesto permite el aumento en la distribución de las partículas fibrosas, al combinar el material termoplástico con las fibras naturales de tamaño reducido (Gaska et al., 2017).

Existe un enorme potencial de los materiales compuestos biodegradables, y cada vez son más accesibles los materiales poliméricos de origen natural, esta diversidad de polímeros renovables: por ejemplo, el PLA, PHBV, polímeros en base de almidón y lignina, han demostrado ventajas de compostabilidad y degradabilidad (Armentano et al., 2015), además tienen muchas aplicaciones y métodos de procesabilidad.

El PLA se produce a partir del ácido láctico a través de la fermentación de productos agrícolas como el maíz, arroz, papa, caña de azúcar, desechos agrícolas. El PLA se puede preparar tanto por condensación directa de ácido láctico como por polimerización, como se muestra en la figura 1.

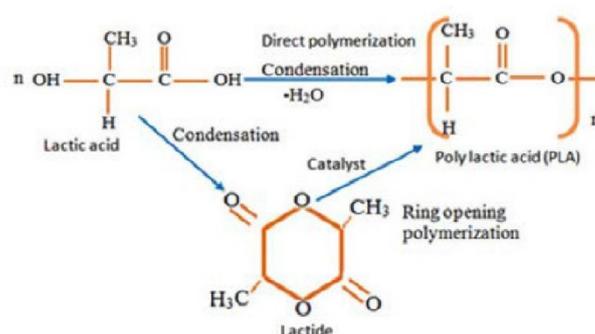


FIGURA 1
Proceso de polimerización del PLA
Bajpai et al. (2014)

El poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) es un ejemplo típico de PHA, que es producido por bacterias de materias primas agrícolas y tiene buena biodegradabilidad, biocompatibilidad y termoplaticidad. La estructura química de PHBV se muestra en la figura 2. Las propiedades físicas de PHBV varían con el aumento del contenido de hidroxivalerato (HV), que puede controlarse mediante la fuente de carbono suministrada en la biosíntesis.

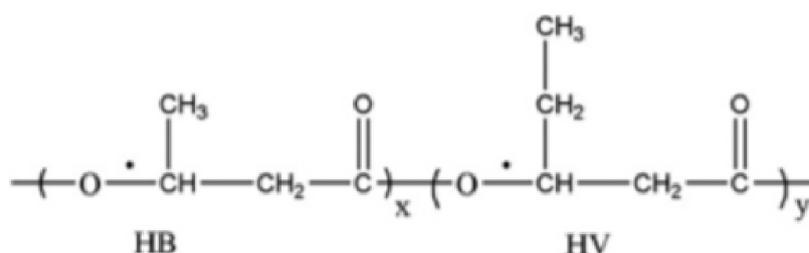


FIGURA 2
Estructura química del PHBV
Weng et al. (2016)

La fibra de origen celulósico, presente en un material compuesto, mejora notablemente las propiedades mecánicas de la matriz, actuando como agentes de nucleación debido a su forma heterogénea (Arias et al., 2017). De la misma manera existe una gran variedad de fibras provenientes de fuentes renovables con bajo impacto ambiental, menor peso y buenas propiedades mecánicas como por ejemplo el lino, yute, abacá (Yan et al., 2014).

Generalmente los porcentajes de elementos que sirven como la parte fibrosa del material compuesto son muy variadas, como cascaras de almendras incluidas en el refuerzo del mismo (Quiles-Carrillo et al., 2018), o el efecto del contenido de bambú en las propiedades mecánicas de material compuesto (Qian et al., 2018), sin embargo las posibilidades son inmensas y lo más importante es realizar un correcto procesamiento del material de refuerzo para poder conseguir buenas cualidades (Da Silva Moura et al., 2019).

METODOLOGÍA

Esta investigación pretende evaluar el comportamiento de biopolímeros, con refuerzo de fibra, con el proceso de extrusión, trituración e inyección, con el fin de optimizar las propiedades mecánicas de los composites obtenidos. Para ello se ha seleccionado como matriz varios polímeros termoplásticos degradables que serán reforzados con fibra de lino, con diferentes concentraciones, usando un método de fabricación por extrusión para obtener pellets.

Los materiales poliméricos utilizados se importaron, tienen buenas propiedades, y de acuerdo a sus características presenta buenas condiciones térmicas, todos estos materiales pueden ser utilizados en el proceso de inyección (Tabla 1) Para comprobar las temperaturas de fusión y mejorar la procesabilidad del mismo se realizan ensayos térmicos que comprueben lo planteado por los fabricantes, principalmente se realiza la calorimetría diferencial de barrido (DSC) (PerkinElmer Inc, 2013).

TABLA 1
Materiales utilizado en la investigación

Nombre comercial	Material	Temperatura de transición vítrea (°C)
BIO-FLEX F9533	PLA	63
ENMAT Y3000P	PHBV	166
SOLANYL C1201	Biopolymer Blend	55-60

La fabricación de la placa base de biopolímero comprende varios procesos: extrusión, peletizado e inyección del material biocompuesto. El proceso de extrusión combina el material biopolímero (PLA, PHBV) con fibras de origen natural (lino) para obtener un filamento de material compuesto. La proporción del refuerzo fibroso es del 10 y 20% en peso. Los pellets de biopolímero (PLA, PHBV, Termoplástico con base

de almidón) se alimentan en la tolva de la extrusora y se combina con la fibra de lino cortada en segmentos de 2-3 mm. El material fibroso se introduce de manera continua en una tolva auxiliar, dosificado manualmente durante la totalidad del proceso de extrusión (Figura 1). La figura 3 muestra la etapa final de proceso de extrusión y la solidificación completa del filamento de material compuesto.



FIGURA 3

Proceso de Extrusión del biomaterial en máquina de extrusión de doble tornillo para termoplásticos de marca Coperion-serie ZSK18ML



FIGURA 4

Obtención de filamento biocompuesto en extrusora de doble tornillo para termoplásticos de marca Coperion-serie ZSK18ML

El peletizado del material compuesto consiste en la fragmentación del filamento en la máquina trituradora, se obtienen partículas pequeñas del tipo granza (Figura 5). El material compuesto peletizado es inyectado para obtener placas de 180x200 mm con un espesor de 2,3 mm. La unidad de plastificación calienta el

biocompuesto hasta su temperatura de fusión para finalmente, ser introducido al molde con la geometría deseada (Figura 4).

RESULTADOS

Material

Los resultados de los materiales utilizados se resumen en la siguiente descripción: Ácido poliláctico (PLA), producido por FKUR Kunststoff GmbH, en forma de granza (Bio-Flex F9533). Poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV), suministrado por Tianan Biologic Material Co. en forma de granza (ENMAT Y1000P). Compuesto con base de almidón termoplástico y/o ácido láctico y/o copolímeros, producido por Rodenburg Biopolymers, en forma de granza (Solanyl C1201), son utilizados como matriz polimérica. Así también se usó fibra corta de lino inferior a 3mm de longitud, como refuerzo para obtener el material compuesto biodegradable, la carga se la realizó al 10% y 20% en peso.

La Escuela Politécnica Nacional y el laboratorio de nuevos materiales de la facultad de Ingeniería Mecánica, facilitaron la utilización del equipo para realizar el ensayo térmico denominado Calorimetría Diferencial de Barrido, de sus siglas en inglés DSC (Figuras 5, 6, 7). Estos diagramas permiten visualizar las temperaturas óptimas para procesar el material polimérico.



FIGURA 5
Obtención de granza, máquina de peletizado K-tron Colormax Syste



FIGURA 6
Proceso de Inyección del biomaterial. Máquina de inyección NISSEI

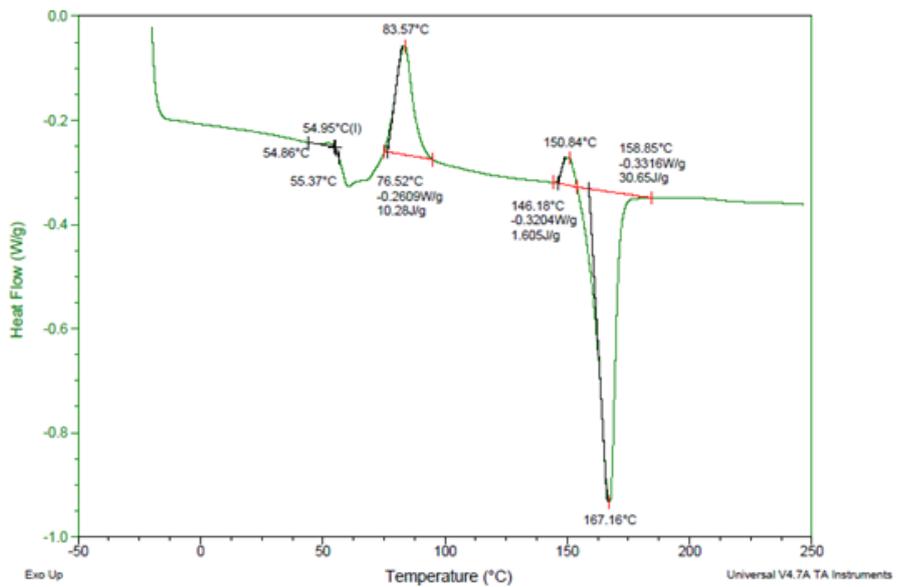


FIGURA 7
Ensayo DSC BIOFLEX F9533

La figura 7 representa las transiciones térmicas de los polímeros que se dan cuando el material es calentado, por ejemplo la temperatura de fusión y de transición vítrea. Equipo DSC Q2000 método Zafiro.

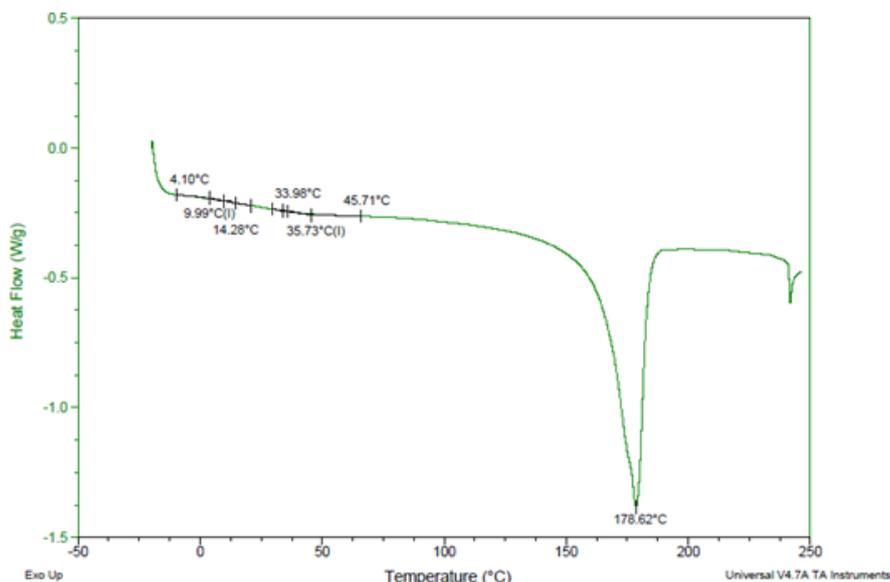


FIGURA 8
Ensayo DSC ENMAT Y3000P-2

La figura 8 representa las transiciones térmicas de los polímeros que se dan cuando el material es calentado, por ejemplo la temperatura de fusión y de transición vítrea. Equipo DSC Q2000 método Zafiro.

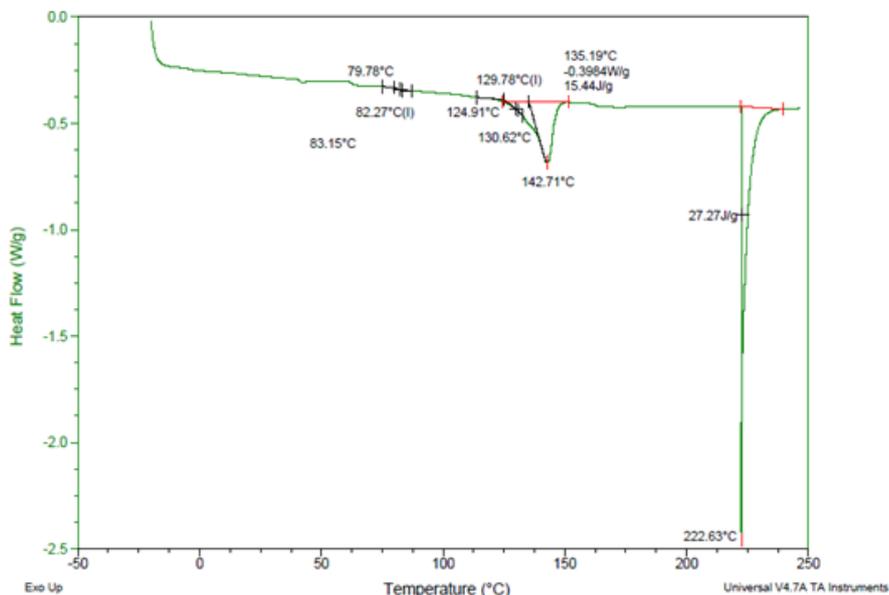


FIGURA 9
Ensayo DSC SOLANYL C1201

La figura 9, representa las transiciones térmicas de los polímeros que se dan cuando el material es calentado, por ejemplo la temperatura de fusión y de transición vítrea. Equipo DSC Q2000 método Zafiro

El DSC muestra un rango de temperaturas donde se presentan picos de flujo de calor que indican fenómenos endotérmicos, necesarios para poder fundir el material polimérico. De esta manera las

temperaturas resultantes, para lograr procesar el material son: BIOFLEX F9533 (167,16°C), ENMAT Y3000P (178,62°C) y SOLANYL C1201 (142,71°C).

PROCESO

Las chapas de material compuesto fueron fabricadas mediante extrusión e inyección. Para la obtención del material granulado o pellets de material compuesto se utiliza una extrusora de doble tornillo para termoplásticos de marca Coperion y serie ZSK18ML con potencia de 30 hp, con gran capacidad para mezclas, las fibras de refuerzo fueron alimentadas con fibras cortas por medio de una tolva, lo que permite una distribución homogénea de los materiales. Antes de alimentar el termoplástico y la fibra, se realiza el secado de los mismos en un horno de convección a 70°C, para evitar la acumulación de material en el tornillo que gira dentro de la cámara calefactora (Figura 10).

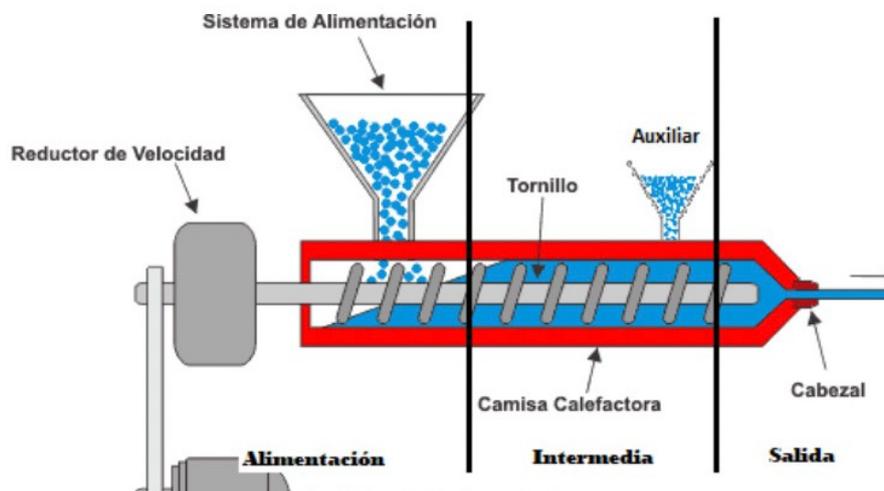


FIGURA 10
Esquema del proceso de extrusión
Fajardo y Sinchi (2018)

La tabla 2 presenta los valores de presión y temperatura recomendables para un correcto procedimiento de extrusión de estos materiales. Existen tres zonas donde se debe considerar la temperatura, en la entrada donde se alimenta el material (A), la parte intermedia de la camisa calefactora (I) y la boquilla de salida (S). La presión es controlada a medida que se alimenta el material fibroso y se recomienda no exceder un máximo de 30 bar.

El biopolímero y la fibra natural atraviesan la boquilla de extrusión, que luego se tritura y se obtienen pellets. Esta granza o pellets sirven como material pre conformado, posteriormente se le atribuye una geometría definida mediante el proceso de inyección. La máquina de inyección usada es de marca NISSEI modelo NS-60 de 185 MPa de presión, se colca un molde de acero, donde se inyecta el material compuesto, para finalmente obtener chapas o láminas. Mediante el proceso de extrusión las fibras se orientan de manera aleatoria con la matriz termoplástica, se mejoran las propiedades mecánicas y se refuerza el material base. El proceso de inyección permite definir la forma a obtener y presenta un producto final con buenas características (Figura 11).

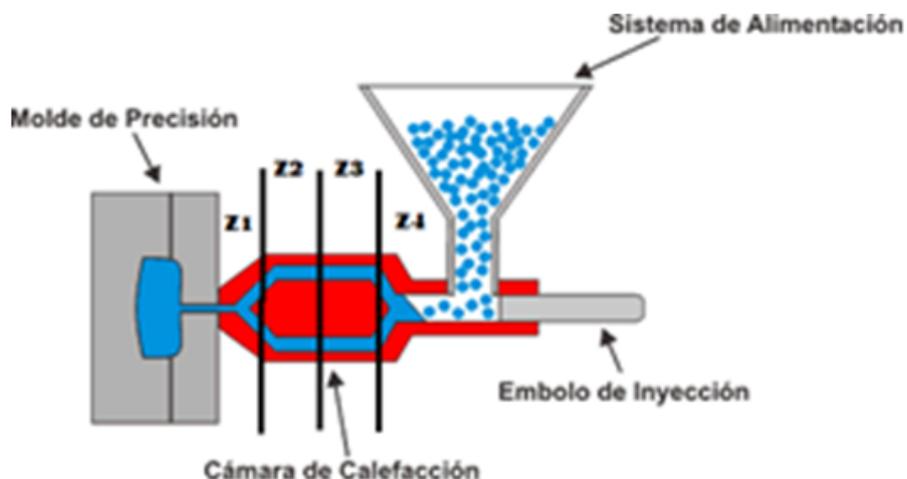


FIGURA 11
Esquema del proceso de inyección
Fajardo y Sinchi (2018)

TABLA 2
Parámetros del proceso de extrusión

Material	Extrusión			
	Temp. (°C)			Presión (Bar)
	A	I	S	
PLA + 10% LINO	172	173	175	19
PLA + 20% LINO	173	175	176	23
PHBV + 10% LINO	178	179	181	21
PHBV + 20% LINO	179	180	183	22
Blend + 10% LINO	176	177	179	18
Blend + 20% LINO	178	180	181	21

La tabla 3 presenta los valores de presión y temperatura recomendables para un correcto procedimiento de inyección con materiales biodegradables con porcentajes de carga definidos. Existen cuatro zonas donde se debe considerar la temperatura, la boquilla de inyección (Z1), Zona intermedia de alta temperatura (Z2), zona intermedia de baja temperatura (Z3), y en el área de alimentación (Z4).

TABLA 3
Parámetros del proceso de inyección

Material	Inyección				Presión (%)
	Temp. (°C)				
	Z1	Z2	Z3	Z4	
PLA + 10% LINO	180	180	175	175	40
PLA + 20% LINO	183	183	178	177	40
PHBV + 10% LINO	190	190	185	185	40
PHBV + 20% LINO	193	193	188	188	40

La presión está definida por la máquina inyectora y se establece en porcentaje, el valor recomendable es de 40%, para evitar que el material se degrade y que la pieza obtenida, en este caso placas rectangulares, no contengan defectos.

CONCLUSIONES

Es necesario reducir el tamaño de la fibra para poder procesar el material, en el husillo de mezclado de la extrusora el tamaño promedio de la fibra debe ser de 3 mm de longitud y mantener la temperatura de fusión del material de acuerdo a lo obtenido en los ensayos de calorimetría diferencial de barrido: BIOFLEX F9533 (167,16°C), ENMAT Y3000P (178,62°C) y SOLANYL C1201 (142,71°C), aunque no todos los materiales pudieron ser procesados, mediante la inyección, se encontraron parámetros esenciales para conformar el material.

En el país la conciencia sobre el uso responsable de los recursos renovables y no renovables, ha sido un tema bastante conflictivo, debido a que no existe una legislación rigurosa sobre la manipulación de este tipo de materiales, sin embargo, esta investigación proporciona parámetros fundamentales para el procesamiento de estos recursos, estos procesos se fundamentan en técnicas modernas para manipular los materiales poliméricos y que son las nuevas líneas de tendencia, en lo que concierne al estudio de materiales biocompuestos. El siguiente trabajo es la caracterización de los materiales obtenidos.

Finalmente, este proceso de obtención del material tiene una finalidad ambiciosa, donde el producto obtenido, sirva para analizar las características necesarias en el proceso de conformado incremental y proveer un prefabricado eficiente y amigable con el medio ambiente. Una vez obtenidos los pellets o granza de material compuesto, estos pueden ser alimentadas en la tolva de una máquina inyectora de termoplástico, y

mediante proceso de inyección se puede obtener el producto deseado. De acuerdo a las propiedades obtenidas del material compuestos estos pueden ser usados en aplicaciones médicas, agrícolas, del sector automotriz, productos de hogar, entre otras.

REFERENCIAS

- Arias, A., et al. (2017). Rheological study of crystallization behavior of polylactide and its flax fiber composites. *Journal of Polymer Research*, 24(3), 46. doi: 10.1007/s10965-017-1210-y
- Armentano, I., et al. (2015). Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems. *Express Polymer Letters*, 9(7), 583-596. doi: 10.3144/expresspolymlett.2015.55
- Bajpai, P. K., Singh, I. and Madaan, J. (2014). Development and characterization of PLA-based green composites: A review. *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 27 (1), 52–81.
- Bax, B. (2008). Science And Impact and tensile properties of PLA/ Cordenka and PLA/. *Flax composites*, 68, 1601–1607.
- Chang, I. Y. & Lees, J. K. (1988). Recent development in thermoplastic composites: a review of matrix systems and processing methods. *Journal of thermoplastic composite materials*, 1(3), 277-296. Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA
- Da Silva Moura, A., Demori, R., Leão, R.M., Crescente Frankenberg, C.L. & Campomanes Santana, R.M. (2019) The influence of the coconut fiber treated as reinforcement in PHB (polyhydroxybutyrate) composites. *Materials Today Communications*, 18, 191-198. ISSN 2352-4928. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2018.12.006
- Fajardo, J. y Sinchi, J. (2018). *Experimentación de los plásticos HDPE y PP reciclados como materia prima para la generación de mobiliario*. Universidad del Azuay. Disponible en <http://dspace.uazuay.edu.ec/handle/datos/8136>
- Gaska, K., et al. (2017). Electrical, mechanical, and thermal properties of LDPE graphene nanoplatelets composites produced by means of melt extrusion process, *Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 9(1), 11.
- Oksman, K., Skrifvars, M. & Selin, J. F. (2003). Natural fibers as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology*, 63(9), 1317-1324. doi: 10.1016/S0266-3538(03)00103-9
- PerkinElmer Inc. (2013). *Differential Scanning Calorimetry (DSC) A Beginner's Guide, FAQ*. https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/GDE_DSCBeginnersGuide.pdf
- Porras, A., Maranon, A. & Ashcroft, I. A. (2016). Thermo-mechanical characterization of Manicaria Saccifera natural fabric reinforced poly-lactic acid composite lamina. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 81, 105110. doi: 10.1016/j.compositesa.2015.11.008.
- Qian, S., Zhang, H., Yao, W. & Sheng, K. (2018). Effects of bamboo cellulose nanowhisker content on the morphology, crystallization, mechanical, and thermal properties of PLA matrix biocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 133, 203-209. ISSN 1359-8368. Doi: 10.1016/j.compositesb.2017.09.040
- Quiles-Carrillo, L., Montanes, N., García-García, D., Carbonell-Verdu, A., Balart, R. & Torres-Giner, S. (2018). Effect of different compatibilizers on injection molded green composite pieces based on polylactide filled with almond shell flour. *Composites Part B: Engineering*, 147, 76-85. ISSN 1359-8368. Doi 10.1016/j.compositesb.2018.04.017
- Senthilkumar, K., et al. (2018). Mechanical properties evaluation of sisal fiber reinforced polymer composites: A review. *Construction and Building Materials*, 174, 713-729. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.04.143
- Varvani-Farahani, A. (2010). Composite materials: Characterization, fabrication and application-research challenges and directions. *Applied Composite Materials*, 17(2), 63-67. doi: 10.1007/s10443-009-9107-5.
- Weng, Y., Wang, Y., Wang, X. and Wang, Y. (2016). Biodegradation behavior of PHBV films in a pilot scale composting condition Biodegradation behavior of PHBV films in a pilot-scale composting condition. *Polym. Test.*, 29(5), 579–587.

Yan, L., Chouw, N. y Jayaraman, K. (2014). Flax fiber and its composites A review. *Composites Part B: Engineering*, 56 (November 2017), 296-317. doi: 10.1016/j.compositesb.2013.08.014