



Universidad de Jaén

Escuela de Doctorado

TESIS DOCTORAL

•

APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS DEL OLIVAR PARA EL DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS

PRESENTADA POR:

Sofía Jurado Contreras

DIRIGIDA POR:

María Dolores La Rubia García

Francisco Javier Navas Martos

JAÉN, diciembre 2023

ISBN



Universidad de Jaén

Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales

TESIS DOCTORAL

**APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS DEL OLIVAR PARA EL DESARROLLO
DE MATERIALES COMPUESTOS**

Sofía Jurado Contreras

Memoria presentada para la obtención del Título de DOCTORA

TESIS DOCTORAL CON MENCIÓN INDUSTRIAL

DIRECTORES DE LA MEMORIA

María Dolores La Rubia García

Francisco Javier Navas Martos

A mis padres

Agradecimientos

Esta Tesis Doctoral no hubiera sido posible sin el apoyo de varias personas e instituciones a las que me gustaría mostrar todo mi agradecimiento. Esta sección puede ser una de las más difíciles debido a que ha sido mucha gente la que me ha apoyado en este camino y no quiero olvidarme de ninguno de ellos. En primer lugar, mostrar mi más sincero agradecimiento a mis tutores. A mi tutora María Dolores La Rubia García, la cual despertó en mí la faceta investigadora, siempre será mi "madre científica" y con la cual he tenido el privilegio de poder haber estado desarrollando mi carrera científica desde el inicio, ya que ha sido toda una inspiración. A mi tutor Francisco Javier Navas Martos que, ha confiado en mí desde el primer momento, y con su energía, ganas y apoyo, me ha demostrado que todo es posible y no hay que rendirse en ningún momento. Al Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Jaén, con el cual comencé a desarrollar mi Trabajo de Fin de Grado, y ¡mira a dónde nos ha llevado! Especialmente a mis compañeras de laboratorio que me han hecho ser una mejor profesional.

Al Centro Tecnológico Andaltec, entidad en la cual me encuentro trabajando actualmente, mi más sincero agradecimiento ya que sin su apoyo económico y personal, no habría logrado llevar a cabo este trabajo. Muchas gracias a mis compañeros de Andaltec, gracias a ellos he aprendido mucho de este extenso mundo que son los Polímeros. A mi compañero Álvaro Bueno, que tanto me ha ayudado a realizar esas "mezclas con cosillas raras". A José Antonio Rodríguez, que me ha apoyado con su gran conocimiento científico, buscando soluciones y encontrándolas.

A mis padres, Papá, Mamá todo lo que pueda escribir se quedaría corto. Gracias por animarme siempre a que persiga mis sueños y creer en mí, sois mi mayor inspiración, me habéis enseñado lo importante de la vida. Gracias a mis hermanos, Quico y Sacri, por su apoyo incondicional, me siento una persona realmente afortunada. Sacri, a pesar de estar lejos, siempre me has hecho sentir que estabas a mi lado, nunca te han faltado palabras de apoyo y ánimo en esas conversaciones telefónicas con las que siempre me he desahogado. Con especial cariño, se lo agradezco a mi pareja, Jose Luis Sánchez, por aguantar mi mal

humor y mis momentos de agobio, por escucharme siempre que lo necesito, por decirme "ya te queda menos" y por ayudarme, a llegar a donde estoy, gracias a él he conseguido este sueño. A mis amigos, ¡cómo olvidarme de ellos!, la cantidad de días que me han esperado a "terminar unas cosillas de la Tesis" y me han mostrado que están orgullosos de mí.

Agradecer su ayuda y profesionalidad al personal del Centro de Investigación Científico Técnica de la Universidad de Jaén y del laboratorio del Centro Tecnológico Andaltec.

Por último, agradezco la financiación de esta Tesis a los Grupos de Investigación de la Junta de Andalucía "Bioprocesos, TEP-138" y a los proyectos "ARIFACOP G-23492655" y "BIONANOCEL PY18-RE-0016 (PAIDI 2020)". En especial, al Proyecto Europeo Life COMPOLIVE "LIFE18 ENV/ES/000309".

Índice General

RESUMEN	13
INTRODUCCIÓN	19
2.1. Materiales Compuestos	21
2.1.1. Definición	21
2.1.2. Clasificación	21
2.1.3. Composites basados en matrices poliméricas	24
2.1.4. Tipos de fibras utilizadas como refuerzos	25
2.2. Biocomposites reforzados con residuos lignocelulósicos.....	29
2.2.1. Biocomposites con hueso y cáscara.....	29
2.2.2. Biocomposites con fibras vegetales	32
2.3. Residuos del olivar	35
2.3.1. Introducción	35
2.3.2. Tipos de residuos del olivar	36
2.3.3. Usos de los residuos del olivar	40
2.3.4. Bioeconomía circular del olivar.....	41
OBJETIVOS	45
MATERIALES Y MÉTODOS.....	49
4.1. Esquema General	51
4.2. Materias primas	53
4.2.1. Matrices Poliméricas.....	53
4.2.2. Aditivos	56
4.2.3. Residuos del Olivar.....	59
4.3. Fabricación de los materiales compuestos	64
4.3.1. Fabricación de los biocomposites	64
4.3.2. Fabricación de las probetas	67

4.3.3. Degradación ambiental	72
4.4. Caracterización	74
4.4.1. Comportamiento mecánico	74
4.4.2. Comportamiento térmico	80
4.4.3. Análisis morfológico.....	84
4.4.4. Análisis estructural.....	88
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	92
5.1. Fabricación y caracterización de biocomposites de PLA con celulosa de alta pureza aislada de residuos de poda de olivo	94
5.1.1. Resumen	95
5.1.2. Introducción.....	95
5.1.3. Experimental.....	99
5.1.4. Resultados y discusión	110
5.1.5. Conclusiones	135
5.2. Obtención de nanocristales de celulosa a partir de residuos de poda de olivo y evaluación de su influencia como refuerzo en biocomposites.....	138
5.2.1. Resumen	138
5.2.2. Introducción.....	139
5.2.3. Experimental.....	142
5.2.4. Resultados y discusión	148
5.2.5. Conclusiones	167
5.3. Fabricación y caracterización de biocomposites de polipropileno reciclado y huesos de aceituna	170
5.3.1. Resumen	170
5.3.2. Introducción.....	171
5.3.3. Experimental.....	175
5.3.4. Resultados y discusión	179
5.3.5. Conclusiones	200

5.4. Efecto del refuerzo con hueso de aceituna en biocomposites de ácido poliláctico en la degradación ambiental	202
5.4.1. Resumen.....	203
5.4.2. Introducción	203
5.4.3. Experimental.....	207
5.4.4. Resultados y discusión.....	213
5.4.5. Conclusiones	236
CONCLUSIONES GENERALES	240
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	246
ANEXO PUBLICACIONES	286
ANEXO MENCIÓN INDUSTRIAL	296

CAPÍTULO 1

RESUMEN

La economía circular surge como una estrategia eficaz para abordar los mecanismos económicos y los procesos de desarrollo, previamente implementados, los cuales han llevado al agotamiento ecológico del planeta. En el sector del plástico, dentro de las acciones contempladas en este enfoque, destaca la capacidad de reutilizar materiales poliméricos y la fabricación de biocomposites como medidas para reducir el impacto ambiental.

Por otro lado, el sector agroindustrial no es ajeno a estos cambios, y cada vez es más frecuente incluir en los sistemas de gestión, de las explotaciones agrarias, estrategias como la reutilización y revalorización de los residuos producidos como subproductos de la cosecha. Estos residuos generados, son potencialmente aprovechables para la producción de biocombustibles, biomateriales o productos químicos de alto valor añadido.

La provincia de Jaén, con más de 590.000 hectáreas de olivos, representa en torno al 25 % de la superficie española y el 42 % de la andaluza en olivar, produciendo alrededor del 40 % del total nacional de aceites de oliva. Los residuos más abundantes que se producen en el cultivo del olivar y la industria del aceite son: poda, hueso, alpeorujo, aguas de lavado y orujillo.

Un aspecto poco considerado, en la bibliografía, es la utilización de residuos de poda de olivar o de hueso de aceituna como refuerzo de materiales poliméricos. Hasta el momento, para el residuo de poda de olivo, al igual que para la mayoría de los residuos agrícolas, no se han encontrado aplicaciones tecnológicas y económicamente viables, siendo frecuente su abandono in situ o la eliminación, en los terrenos de cultivos, mediante incineración. En el caso del hueso de aceituna, su uso más habitual es como combustible.

En este contexto, la presente Tesis Doctoral se centra en la fabricación de biocomposites reforzados con residuos del olivar con un planteamiento cercano a la industria del plástico con el objetivo de conseguir una transferencia directa de los resultados al sector empresarial con soluciones sostenibles y, a su vez, que reduzcan el impacto ambiental en este sector. Para ello, se han empleado diversos tipos de residuos que se han empleado como rellenos o refuerzos, evaluando su influencia en las propiedades mecánicas

(tracción, flexión e impacto), estructurales (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Difracción de Rayos X (DRX)), morfológicas (Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)), térmicas (Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y/o Análisis Termogravimétrico (TGA)) y capacidad de absorción de agua de los biocomposites resultantes.

En una primera fase, se utilizaron fibras de madera procedentes de la poda del olivo (OTP) para reforzar una matriz polimérica de ácido poliláctico (PLA) y fibras de celulosa obtenidas de OTP. La obtención de las fibras de celulosa se inicia con las fibras de OTP, las cuales, son sometidas a un proceso químico en dos etapas. Este proceso incluyó una hidrólisis ácida con HNO_3 , con optimización del tratamiento químico mediante Metodología de Superficie de respuesta (MSR), y una hidrólisis alcalina con NaOH , resultando en un contenido de celulosa superior al 83 % en peso. Estas fibras OTP y las fibras con elevado contenido de celulosa se incorporaron a los biocomposites de PLA con concentraciones del 5 y 15 % en peso, manteniendo las propiedades mecánicas y térmicas del PLA, aunque aumentando la capacidad de absorción de agua al hacerlo el contenido de refuerzo.

Adicionalmente, se evaluó la influencia de la incorporación de nanocristales de celulosa (CNC) extraídos de la celulosa de la poda de olivo con el procedimiento descrito anteriormente. Para la obtención de los CNC se realizó un tratamiento de blanqueamiento, con el objetivo de incrementar más el contenido de celulosa. La producción de CNC se realizó mediante hidrólisis con ácido sulfúrico. El tamaño de los CNC obtenidos se analizó haciendo uso de un Microscopio Electrónico de Transición (TEM), observándose que las dimensiones de los mismos se encontraban dentro de la escala nanométrica. Estos CNC se incorporaron para la fabricación de bionanocomposites basados en PLA en diferentes proporciones (1, 3 y 5 % en peso), observándose mejoras sustanciales en las propiedades mecánicas debido a la adecuada dispersión de los CNC en la matriz, confirmada por imágenes SEM.

El tercer refuerzo investigado fue el hueso de aceituna (OP), evaluando su efecto en dos matrices poliméricas: polipropileno reciclado de posconsumo (rPP) y PLA. En el caso de la matriz con rPP, se fabricaron materiales compuestos con concentraciones del 25 y 40 %

en peso de OP, evaluando el efecto de la incorporación de dos aditivos: aditivo de control de proceso (PA) y un agente de acoplamiento de polipropileno injertado con anhídrido maleico (MAPP). La adición de OP mejoró las propiedades mecánicas, siendo más notable en combinación con MAPP, mejorando la cohesión entre OP y la matriz de rPP y conservando las propiedades térmicas. En cuanto a la matriz de PLA, se estudió la contribución del OP en el proceso de degradación ambiental, en condiciones de almacenamiento durante 1 año. Biocomposites de PLA con diferentes concentraciones de OP (5, 15, 25 y 40 % en peso) mostraron una disminución en resistencia a tracción y flexión, junto con un aumento en los módulos correspondientes después de un año de almacenamiento, indicando que el refuerzo promovió la degradación del PLA. Este fenómeno de degradación se confirmó mediante DSC, FT-IR y DRX.

Esta Tesis Doctoral se ha desarrollado en la modalidad de Mención Industrial al estar vinculada a los proyectos "ARIFACOP G-23492655" y "BIONANOCEL PY18-RE-0016 (PAIDI 2020)" liderados por el Centro Tecnológico del Plástico (Fundación Andaltec). La información se encuentra recogido en el Anexo Mención Industrial.

CAPÍTULO 2

INTRODUCCIÓN

2.1. Materiales Compuestos

2.1.1. Definición

Un material compuesto o composite, según se define en la literatura, es aquel formado por la combinación de dos o más componentes, cuyas propiedades colectivas sobrepasan aquellas presentes en cada componente de manera individual, manteniéndose cada componente claramente distinguible en la composición general (Egbo, 2021). Este proceso de composición se lleva a cabo con la finalidad de satisfacer criterios específicos o de conferir funciones particulares al material resultante. La gran mayoría de los compuestos conocidos como "composites" exhiben una dualidad estructural compuesta por una fase sustentante o matriz, y otra fase reforzante, esta última inmersa o adherida de manera firme a la primera. Normalmente, suelen combinar dos o más estructuras que difieren en términos de forma, tamaño y composición química, siendo insolubles entre sí (Work *et al.*, 2004).

2.1.2. Clasificación

A lo largo de los años, distintos autores han propuesto clasificaciones de los materiales compuestos, basadas en la diferencia de geometría del tipo de refuerzo (Askeland, 2001). Con esta premisa, se pueden identificar tres grupos o categorías (Work *et al.*, 2004):

- Materiales particulados. Formados o reforzados por agregados de partículas.
- Materiales reforzados con fibras.
- Materiales estructurales. Laminares o tipo sándwich.

Materiales reforzados por partículas

La incorporación de partículas cortas como agente de refuerzo en una matriz específica constituye una estrategia comúnmente empleada con el propósito de conferir mayor resistencia a los materiales resultantes. Estas partículas de refuerzo, por lo general, exhiben una resistencia superior a la matriz, estableciendo una cohesión significativa con la misma y mejorando sus propiedades mecánicas. La dimensión de las partículas añadidas desempeña un papel crucial en la determinación de las propiedades finales del material (Figura 2.1.1). La inclusión de partículas de gran tamaño, en el orden de milímetros, tiende a restringir la deformación de la matriz en la proximidad de su interfaz de contacto. Por otro lado, las partículas de tamaño nanométrico refuerzan la dispersión; en este caso, a diferencia de las partículas de mayor tamaño, los esfuerzos se sustentan principalmente en la matriz polimérica. En esta configuración, el refuerzo se manifiesta a nivel atómico y conlleva la inhibición de la propagación de líneas de dislocación a lo largo de la matriz, actuando así las nanopartículas como barreras efectivas (Work *et al.*, 2004).

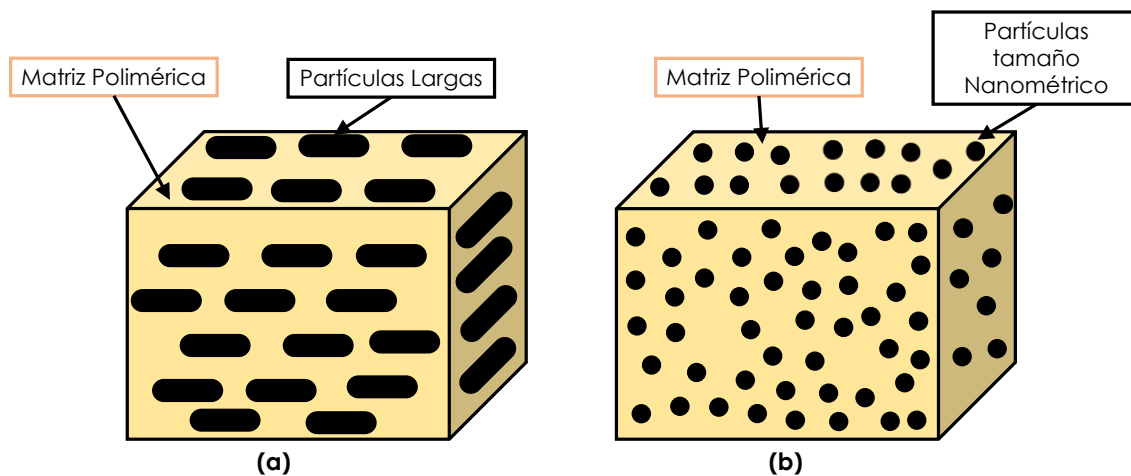


Figura 2.1.1. Tipos de compuestos reforzados con partículas: **(a)** Partículas grandes y **(b)** Dispersión – reforzados. Fuente: Adaptado de (Work *et al.*, 2004).

Materiales reforzados por fibras

Actualmente, este tipo de materiales se posiciona como uno de los composites más interesantes desde un punto de vista tecnológico. La prioridad es la obtención de materiales que presenten una resistencia y rigidez mejoradas, disminuyendo su densidad y manteniendo su integridad frente a condiciones extremas de temperatura. Este tipo de refuerzo tiene una relación significativamente elevada entre la longitud y el diámetro (L/D) de las partículas utilizadas para reforzar las matrices. La clasificación de los compuestos reforzados con fibras se realiza teniendo en cuenta esta relación L/D , así como las orientaciones específicas de las fibras. En este sentido, se han identificado tres categorías principales: compuestos con fibras continuas o largas y alineadas, compuestos con fibras discontinuas o cortas y alineadas, y compuestos con fibras discontinuas y orientadas aleatoriamente (Work et al., 2004). Estas clasificaciones estructurales se muestran en la Figura 2.1.2.

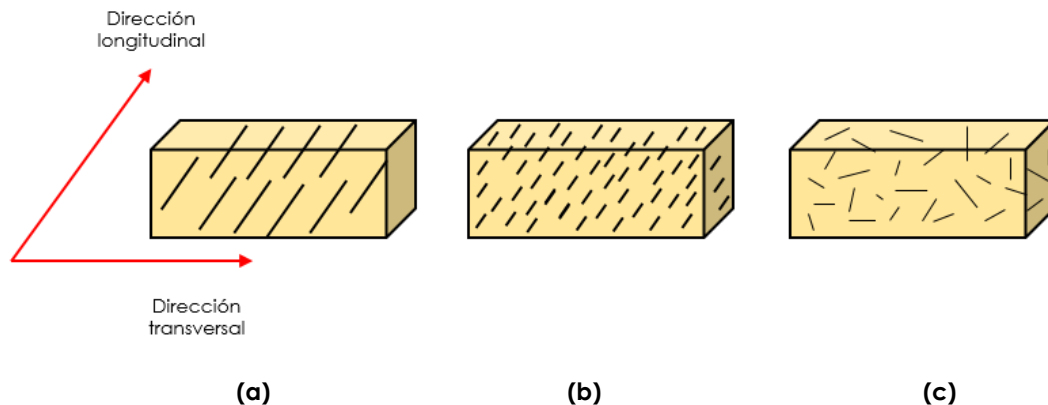


Figura 2.1.2. Diagrama esquemático de compuestos reforzados con fibra **(a)** continuos y alineados; **(b)** discontinuos y alineados; **(c)** discontinuos y orientados aleatoriamente. Fuente: Adaptado de (Work et al., 2004).

Materiales estructurales

Los materiales compuestos estructurales se distinguen por su elevada resistencia, ligereza y bajo precio. Un material estructural se configura como un sistema organizado de láminas unidas mediante un adhesivo homogéneo. Se pueden distinguir:

- Compuesto laminar: En este material, las láminas se disponen en capas y se adhieren entre sí alternando direcciones principales, logrando así que el material resultante manifieste una mayor resistencia en todas las orientaciones. Para la unión de las láminas se emplea un polímero que se endurece mediante procesos de calentamiento y presión.
- Panel sándwich: Estas estructuras se constituyen mediante dos láminas externas robustas, denominadas caras, las cuales están separadas por una capa de material menos denso y resistente conocida como núcleo. Estos materiales están específicamente diseñados para resistir esfuerzos de flexión transversal, contribuyendo así a la eficiencia estructural del conjunto.

2.1.3. Composites basados en matrices poliméricas

En el ámbito científico de los materiales avanzados, los compuestos basados en matrices poliméricas se distinguen como sistemas multifásicos, compuestos por una matriz polimérica continua y refuerzos dispersos en forma de fibras, partículas o láminas. Estos materiales compuestos exhiben propiedades mecánicas superiores a las de los polímeros no reforzados, gracias a la combinación sinérgica de las características inherentes de la matriz polimérica y los materiales de refuerzo.

La matriz polimérica, comúnmente termoplástica o termoestable, actúa como la fase continua que envuelve y mantiene a los refuerzos, proporcionando resistencia química y tenacidad al compuesto. Por su parte, los refuerzos, ya sean de naturaleza orgánica o inorgánica, contribuyen al sistema con rigidez y resistencia mecánica, optimizando así las

propiedades específicas del material compuesto. La fabricación de estos compuestos se lleva a cabo mediante técnicas especializadas, como la integración de los refuerzos en la matriz, seguida de procesos de curado para garantizar la cohesión estructural.

Este tipo de materiales encuentra aplicaciones significativas en diversas industrias, que abarcan desde la automotriz y la aeroespacial hasta la construcción. En estos sectores, se busca maximizar el rendimiento estructural y la eficiencia de los materiales, aprovechando las ventajas intrínsecas de los compuestos basados en matrices poliméricas en términos de resistencia y ligereza, manteniendo los procesos de producción comúnmente utilizados (Wang *et al.*, 2011).

2.1.4. Tipos de fibras utilizadas como refuerzos

Los materiales compuestos con matrices poliméricas emplean una variedad de refuerzos para mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas. La Figura 2.1.3, muestra una clasificación de los tipos de fibras utilizadas en función de su origen.

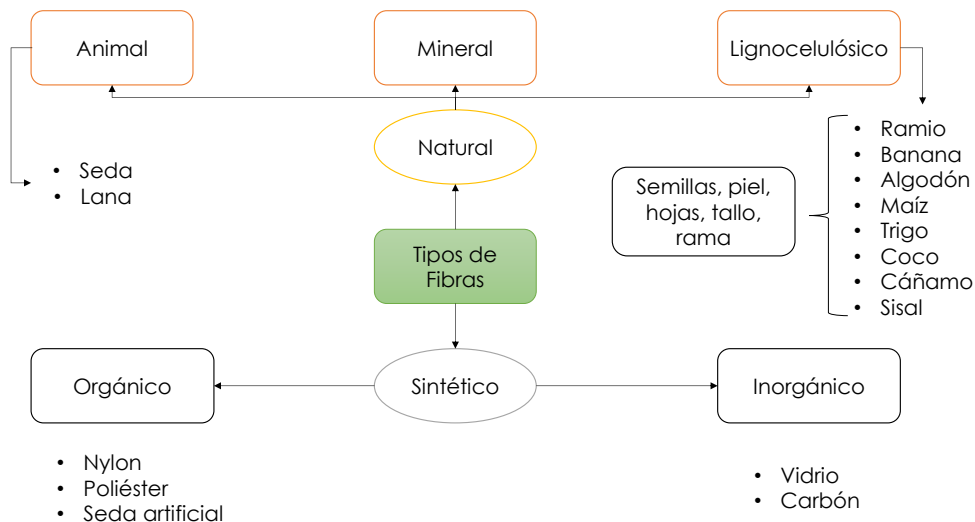


Figura 2.1.3. Clasificación de fibras naturales y sintéticas. Fuente: Adaptado de (Bhat *et al.*, 2023) y (Awais *et al.*, 2021).

A continuación, se describen algunos de los refuerzos más utilizados:

Fibras de vidrio

Las fibras de vidrio han sido ampliamente utilizadas en la fabricación de compuestos poliméricos mediante diversas tecnologías. La elección de este tipo de refuerzo se fundamenta principalmente en sus propiedades, que incluyen una elevada resistencia, flexibilidad, rigidez y capacidad para resistir daños químicos. Estas fibras pueden adoptar diversas formas, tales como filamentos cortados, hilos y tejidos. Cada variante de fibra de vidrio exhibe propiedades únicas, lo que permite su aplicación en diversas configuraciones de compuestos poliméricos (Sathishkumar *et al.*, 2014).

Fibras de carbono

Las fibras de carbono destacan por su elevada resistencia específica a la tracción, alto módulo y excelente capacidad de resistencia al desgaste, lo que las convierte en un recurso ampliamente empleado para reforzar materiales compuestos. Los compuestos termoplásticos reforzados con fibras de carbono han ganado atención debido a su fácil procesabilidad y reciclaje, en contraste con los compuestos termoendurecibles. Sin embargo, requieren de un tratamiento superficial que incremente los grupos funcionales en la superficie y mejore la adhesión interfacial con la matriz polimérica (Yao *et al.*, 2018).

Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT), estructuras unidimensionales de carbono en forma de tubos, ofrecen un refuerzo significativo a la matriz polimérica cuando se incorporan. Incluso con adiciones mínimas, en términos de porcentaje en volumen o peso, ofrecen una mejora considerable en las propiedades mecánicas del material compuesto. Debido a su baja humectabilidad durante el proceso de mezcla en estado líquido, los compuestos reforzados con CNT se preparan principalmente mediante métodos de procesamiento en estado sólido, como extrusión, prensado en caliente, entre otros, después de la premezcla de la matriz y los polvos de CNT a escala nanométrica (Rubel *et al.*, 2019).

Partículas cerámicas

Los compuestos polímero-cerámicos son reconocidos por presentar propiedades superiores en tenacidad a la fractura, resistencia a la fatiga y al desgaste, mayor relación resistencia-peso, dureza, respuesta térmica, inercia química y resistencia a la corrosión en comparación con otros compuestos. Para mejorar la resistencia térmica y la rigidez, se incorporan partículas cerámicas, como el óxido de aluminio, en la matriz polimérica (Ranvijay-Kumar & Hashmi, 2022).

Fibras naturales

La creciente demanda de materiales respetuosos con el medio ambiente en toda la industria ha llevado a incrementar la atención recibida a los refuerzos basados en las fibras naturales. Este tipo de refuerzos, debido a su biodegradabilidad intrínseca, características de ligereza, precio y sostenibilidad ambiental, se presentan como opciones excepcionales para aplicaciones en la industria moderna. Aunque la mayor parte de las matrices poliméricas empleadas en los compuestos poliméricos reforzados con fibras naturales no son biodegradables por naturaleza, la presencia de fibras naturales facilita un mayor proceso de biodegradación en comparación con los polímeros puros o los compuestos poliméricos reforzados con fibras sintéticas (Bhat *et al.*, 2023).

2.2. Biocomposites reforzados con residuos lignocelulósicos

Los refuerzos lignocelulósicos son ampliamente utilizados en la fabricación de biocomposites de matriz termoplástica debido a sus propiedades únicas y sostenibilidad. Sin embargo, algunas matrices poliméricas termoplásticas, como el polipropileno y el polietileno, son hidrófobas y ofrecen una baja compatibilidad con los refuerzos naturales. El rendimiento de los biocompuestos depende, mayoritariamente, de la interfase fibra-matriz (Sathish *et al.*, 2021). Las características mecánicas de un compuesto se ven influenciadas por factores como la cantidad y el tipo de relleno utilizado, la naturaleza de la unión entre la fibra y el material, y la orientación final de la fibra dentro de la matriz. Las propiedades de las fibras lignocelulósicas también están intrínsecamente ligadas al origen, la forma y dimensiones de fibra en sí, la ubicación específica de la planta de origen, las condiciones ambientales circundantes y los métodos empleados para extraer las fibras (Zwawi, 2021).

Las fibras vegetales, obtenidas de diversas partes de las plantas, han evolucionado en la naturaleza para proporcionar soporte estructural. Estas fibras se componen de sustancias naturales como celulosa, lignina, hemicelulosa, pectina, ceras y gomas. Se encuentran en varias partes de la planta y se clasifican según la región de la planta de la que se extraen, como semillas, tallo, hojas y frutos (Awais *et al.*, 2021).

En esta sección se describen algunos de los refuerzos lignocelulósicos más utilizados.

2.2.1. Biocomposites con hueso y cáscara

Los refuerzos para biocomposites considerados en este apartado incluyen manzana, plátano, baya de acai, arándano, arándano rojo, coco, uva, durian, rambután, aceituna, mango, piña y dáttil (Gowman *et al.*, 2019). En muchos casos, los residuos son una combinación de la piel, la pulpa, la cáscara y las semillas. La Tabla 2.2.1 muestra algunos estudios en los cuales se incorporan este tipo de refuerzo lignocelulósico en matrices termoplásticas, indicando la técnica de fabricación empleada.

Tabla 2.2.1. Compuestos termoplásticos reforzados con hueso y cáscara de residuos lignocelulósicos.

Refuerzo	Matriz	Técnica de Fabricación	Referencia
Hueso de aceituna en polvo	PLA	Moldeo por inyección	(Koutsomitopoulou <i>et al.</i> , 2014)
Cáscara de coco	PLA	Moldeo por compresión	(Chun <i>et al.</i> , 2012; Dong <i>et al.</i> , 2014; Salmah <i>et al.</i> , 2013)
Semillas de Dátil	PLA/PBAT	Moldeo por inyección	(Mittal <i>et al.</i> , 2014, 2015)
Arándano	PLA	Moldeo por inyección	(Park <i>et al.</i> , 2010)
Cáscara de Mango	PP	Moldeo por inyección	(Ong <i>et al.</i> , 2021)
Hueso de aceituna y Fibras de madera	PP	Moldeo por inyección	(Naghmouchi <i>et al.</i> , 2015a; Naghmouchi <i>et al.</i> , 2015b)
Hueso de melocotón y cereza	PP	Moldeo por inyección	(Núñez-Decap <i>et al.</i> , 2021)
Hueso de melocotón	PP	Moldeo por inyección	(Wechsler <i>et al.</i> , 2019)

El estudio llevado a cabo por Koutsomitopoulou *et al.* (2014) investigó la incorporación de hueso de aceituna de diversos tamaños en una matriz polimérica de ácido poliláctico (PLA). Los resultados indicaron que, con cualquier porcentaje de hueso, se observa un incremento en el módulo de Young, lo que sugiere una mejora en la rigidez del material. Sin embargo, al mismo tiempo, se registró una disminución en la resistencia a flexión. Estos hallazgos destacan la influencia de la incorporación de hueso de aceituna en las propiedades mecánicas del compuesto, con un efecto positivo en la rigidez, disminuyendo la resistencia a la flexión (Koutsomitopoulou *et al.*, 2014).

El trabajo llevado a cabo por Naghmouchi *et al.* (2015) consistió en dos investigaciones sobre la incorporación de hueso de aceituna y fibras de madera en una

matriz de polipropileno. En un primer estudio, analizaron la influencia de la incorporación de un solo refuerzo, ya sea hueso de aceituna o fibras de madera, y en el segundo, examinaron los efectos de la incorporación de ambos refuerzos simultáneamente en la matriz de polipropileno. Además, evaluaron el impacto de la introducción de un agente de acoplamiento en estas composiciones. Los resultados revelaron que los materiales compuestos que incorporaron el agente de acoplamiento experimentaron una mejora considerable en las propiedades mecánicas en comparación con las mezclas que no contenían este aditivo. Asimismo, observaron que la adición de fibras de madera condujo a un aumento de las propiedades mecánicas en comparación con el hueso de aceituna en polvo. Estos hallazgos subrayan la importancia del agente de acoplamiento y la sinergia entre los refuerzos en la mejora de las propiedades mecánicas de los compuestos poliméricos (Naghmouchi *et al.*, 2015a; Naghmouchi *et al.*, 2015b).

Núñez-Decap *et al.* (2021) tuvo como objetivo investigar el uso de polvo de hueso de melocotón y cereza en la fabricación de compuestos de polipropileno. Los resultados obtenidos indicaron que la incorporación de partículas de hueso de melocotón resultó en una mejora sustancial de las propiedades mecánicas y físicas en comparación con otros estudios previos realizados con fibras de madera. Este hallazgo sugiere que el uso de polvo de hueso de melocotón puede representar una alternativa efectiva y beneficiosa para reforzar compuestos de polipropileno en términos de sus propiedades mecánicas y físicas finales (Núñez-Decap *et al.*, 2021).

El estudio realizado por Wechsler *et al.* (2019) empleó la incorporación de hueso de melocotón en concentraciones del 50 y 60 % en peso para compuestos basados en polipropileno. Los resultados obtenidos fueron comparados con un material compuesto formado por un 60 % en peso de fibras de madera de pino en la misma matriz de polipropileno. Se constató una disminución de las propiedades mecánicas en los compuestos que incorporaban hueso de melocotón. Este fenómeno fue atribuido a una posible falta de cohesión efectiva entre el refuerzo de hueso de melocotón y la matriz polimérica, lo que corrobora que la calidad de la interacción entre estos componentes

puede influir significativamente en las propiedades finales del material compuesto (Wechsler *et al.*, 2019).

2.2.2. Biocomposites con fibras vegetales

El avance en el desarrollo de estos materiales no solo ha sido un estímulo significativo para los científicos de esta materia, sino también una fuente crucial de oportunidades para elevar la calidad de vida a nivel mundial. Esto se debe a que muchos de los materiales renovables se derivan de productos agrícolas como fuentes de materias primas, especialmente en las industrias del plástico. Estos biocomposites podrían constituir una fuente no alimentaria de desarrollo económico para la agricultura y las zonas rurales en países en desarrollo, ofreciendo un potencial de mejora económica sustancial (Awais *et al.*, 2021).

Aunque la demanda de estos materiales es impulsada en gran medida por las necesidades de los países industrializados, su uso también tiene el potencial de generar empleo en áreas rurales. Por ejemplo, las fibras lignocelulósicas como yute, sisal, piña y curauá, entre otras, cuya extracción es un proceso crucial que influye en las propiedades de las fibras, pueden proporcionar oportunidades de empleo en entornos rurales. Estas fibras han demostrado su aplicabilidad como rellenos de refuerzo en diversos polímeros, y los productos derivados de estos compuestos han experimentado un aumento en su uso comercial en los últimos años. Esto remarca la importancia de estos materiales renovables no solo como impulsores de la innovación científica, sino también como facilitadores de desarrollo económico y generadores de empleo en comunidades rurales (Satyanarayana *et al.*, 2009).

La Tabla 2.2.2 recoge algunos estudios de incorporación de matrices termoplásticas con fibras de diversa procedencia, así como el método de fabricación empleado.

Tabla 2.2.2. Compuestos termoplásticos reforzados con fibras naturales.

Refuerzo	Matriz	Técnica de Fabricación	Referencia
Palma de azúcar	Poliuretano	Moldeo por compresión	(Wechsler <i>et al.</i> , 2019)
Yute	PLA	Moldeo por compresión	(Hu <i>et al.</i> , 2010) (Goriparthi <i>et al.</i> , 2012)
Lino	PP	Moldeo por inyección	(Bourmaud <i>et al.</i> , 2013) (El-Sabbagh, 2014)
Cáñamo	PP	Moldeo por inyección	(El-Sabbagh, 2014)
Sisal	PP	Moldeo por inyección	(El-Sabbagh, 2014)
Cáñamo	HDPE	Moldeo por compresión	(Lu & Oza, 2013)
	PLA	Moldeo por compresión	(Sawpan <i>et al.</i> , 2011)
Kenaf	PP	Moldeo por inyección	(Razak <i>et al.</i> , 2017)
Bambú	PP	Moldeo por inyección	(Kumar <i>et al.</i> , 2017)

2.3. Residuos del olivar

2.3.1. Introducción

El aprovechamiento de los residuos del sector oleícola se presenta como un objetivo prioritario para abordar un problema medioambiental de considerable magnitud. Dada la naturaleza altamente contaminante y la dificultad asociada con la eliminación de estos residuos, resulta imperativo reutilizarlos con el fin de obtener subproductos aprovechables para diversas industrias.

Este enfoque no solo contribuye a la gestión sostenible de los desechos, mitigando su impacto ambiental, también abre la puerta a la creación de subproductos con valor añadido. La reutilización de los residuos del sector oleícola, ya sea mediante la obtención de materiales compuestos, productos químicos o energía, aborda el problema de la contaminación alineándose con principios de economía circular al convertir un desecho en un recurso valioso para diversas aplicaciones industriales. Este enfoque es ambientalmente responsable y puede tener beneficios económicos al aprovechar eficientemente los recursos disponibles (Matute & Torrecilla, 2012).

El valor de la producción total asociado al olivar (aceite de oliva y aceituna) ascendió en Andalucía en 2021 a 3.468 millones de euros. Este valor supuso el 82,8 % de la producción nacional. El olivar andaluz supone el 61 % de la superficie nacional, el 32 % de la comunitaria y el 14 % de la superficie mundial (Junta de Andalucía, 2020).

La Figura 2.3.1 muestra la identificación, según el Plan Director del Olivar en Andalucía, los “territorios del olivar” como:

- Alta intensidad: 309 municipios con 1,33 millones de hectáreas (87,1 % del olivar andaluz).
- Media intensidad: 150 municipios (115.271 hectáreas de olivar).
- Baja intensidad: 286 municipios (81.660 hectáreas).

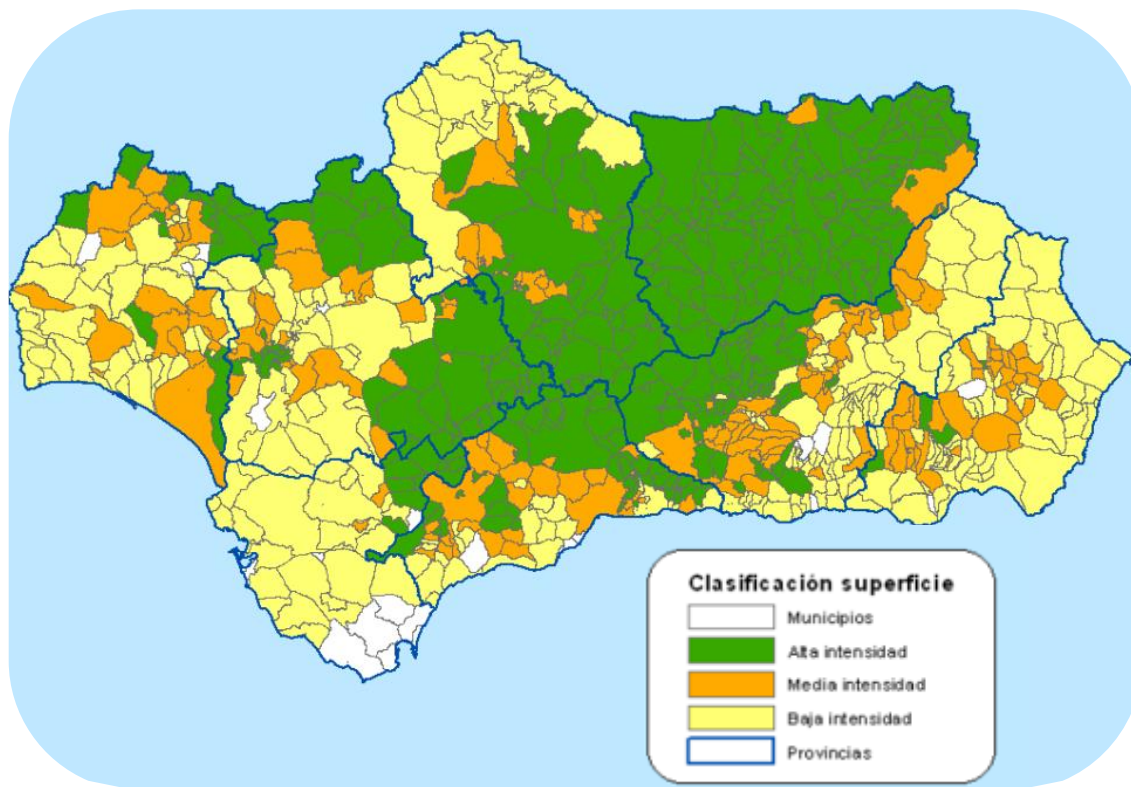


Figura 2.3.1. Territorios del olivar en función de la intensidad. *Fuente: Adaptado de PLAN DIRECTOR DEL OLIVAR ANDALUZ.*

2.3.2. Tipos de residuos del olivar

En la Tabla 2.3.1 muestra, para cada uno de los subproductos obtenidos en la industria del aceite de oliva, la tasa de producción, las opciones de valorización actuales y el valor económico de los subproductos (Proyecto Oliven. *Opportunities for olive oil value chain enhancement through the by-products valorisation*, 2018).

Tabla 2.3.1. Subproductos obtenidos de la industria del aceite de oliva. *Fuente: Adaptado de Proyecto Oliven.*

Bioproducto	Poda de Olivo	Hueso de Aceituna	Orujo de oliva (2-Fases)	Pastel de oliva (3-Fases)	Aguas residuales	Hojas, ramas
Localización	Olivar	Almazara	Almazara	Almazara	Almazara	Almazara
Tasa de producción	2,5–3,0 t/ha	90–100 kg/t aceitunas	650–750 kg/t aceitunas	550 kg/t de aceitunas	650–1200 L/t aceitunas	80–100 kg/t aceitunas
Precio de venta (€/kg)	Gratis	0,08 (Húmedo)	Tasa de eliminación	Tasa de eliminación	Gratis	Gratis
Valorización actual	Ninguna (quema en el campo)	Vender a los productores de biomasa (a bajo precio)	Empresas extractoras	Empresas extractoras	Abono (en algunos casos)	Ninguna (quema en el campo)

A continuación, se describen cada uno de los subproductos de la industria olivarera según su procedencia.

Poda de olivo

La poda de olivo se realiza entre diciembre y abril, dejando tras de sí ramas y hojas a las que se pueden dar diversos usos. Como un dato representativo, únicamente en la sierra de Segura de Jaén se generan unas 21.800 toneladas de este tipo de residuo al año, empleándose, entre otros usos, como combustible doméstico (Matute & Torrecilla, 2012). La poda se convierte en una operación esencial para mantener el equilibrio entre las funciones vegetativas y reproductivas del olivo, permitiendo la máxima producción, plena vitalidad y retardando su envejecimiento y declive. Esta práctica, aplicada al olivar, resulta en la generación de una considerable cantidad de residuos. En el caso del olivar destinado a la producción de aceitunas de mesa, la poda es un evento anual, mientras que, en el olivar destinado a la obtención de aceite de oliva, la poda se realiza cada dos años (López & Quero, 2013).

La poda de olivar se compone principalmente de:

- Leña: en este caso se trata de ramas con un diámetro superior a unos 5 cm.
- Ramón: Las ramillas y ramas resultantes de la poda del olivo también son subproductos significativos. Estos materiales, ricos en lignocelulosa, han sido objeto de investigación para su posible uso en la producción de biomasa y bioproductos, contribuyendo así a la gestión sostenible de los residuos agrícolas (Alburquerque *et al.*, 2004).
- Hoja de olivo: son un subproducto común de la poda y contienen compuestos fenólicos, como oleuropeína y tirosol, que han suscitado interés debido a sus propiedades antioxidantes y posibles aplicaciones en la industria alimentaria y farmacéutica (Omar, 2010).

La gestión adecuada de estos subproductos de la poda del olivo es esencial para optimizar su aprovechamiento y minimizar su impacto ambiental. Investigaciones actuales exploran vías para la valorización de estos subproductos, incluyendo su transformación en bioproductos, biocombustibles y materiales de interés industrial.

Subproductos de la producción del aceite de oliva

En la Figura 2.3.2, se muestran los porcentajes de algunos productos y subproductos generados en el proceso de obtención del aceite, considerando que se trata de valores aproximados.

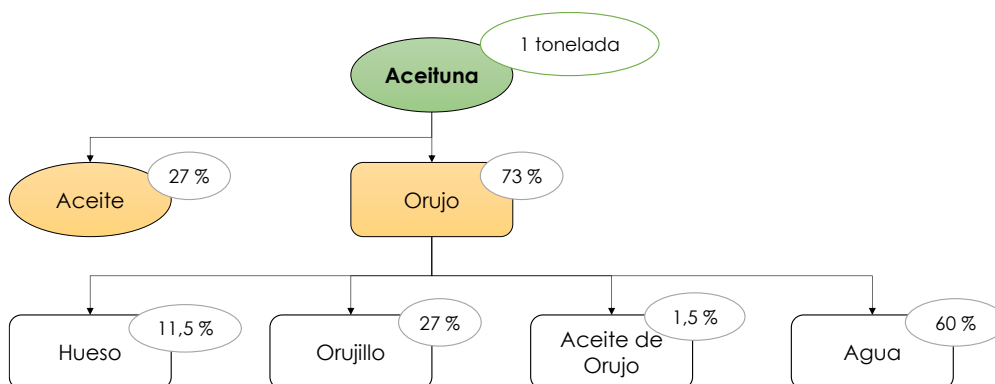


Figura 2.3.2. Porcentajes promedios obtenidos de los diferentes subproductos del proceso de obtención de aceite de oliva. Fuente: Adaptación de (López & Quero, 2013).

Una vez recolectada y transportada la aceituna, comienza en las almazaras el proceso de obtención del aceite. El sistema de tres fases, produce tres tipos de productos además del aceite: alpechín, orujo y agua residual. El sistema de dos fases genera aceite, agua residual y alpeorujo (orujo y alpechín).

En la producción de aceite de oliva virgen, se generan diversos subproductos biomásicos que conviene destacar (Polonio *et al.*, 2022):

- Hojín: Restos de hojas y ramas que se generan durante la limpieza de la aceituna en las almazaras, así como en las entamadoras. Sus principales usos incluyen el compostaje, la incorporación directa al suelo como enmienda orgánica y la alimentación ganadera.
- Hueso de aceituna: Se extrae en la gran mayoría de las almazaras y se utiliza como combustible en la caldera de biomasa.
- Alpeorujo/alperujo u orujo graso húmedo: Una vez extraído el aceite, con el método en dos fases, el residuo que queda es el alpeorujo (compuesto fundamentalmente por piel, pulpa, hueso de aceituna y agua) (Matute & Torrecilla, 2012). Este subproducto es mayoritario en la obtención de aceite de

oliva virgen. Puede considerarse como un subproducto intermedio, ya que su principal uso es la obtención de aceite de orujo mediante procesos físicos y/o químicos en extractoras. También puede ser tratado como un subproducto final, siendo utilizado para compostaje.

En las extractoras, se generan adicionalmente:

- Hueso de aceituna: Se extrae mediante un proceso físico antes de obtener el aceite de orujo de oliva. Su principal aplicación es el autoconsumo para la generación de energía en las propias extractoras.
- Orujillo: Este subproducto surge después de la obtención de aceite de orujo mediante procesos físicos y químicos. Se aprovecha para generar energía térmica necesaria para el secado del alpeorujo (en extractoras sin cogeneración), energía eléctrica y, en algunos casos, extraer componentes de alto valor.

2.3.3. Usos de los residuos del olivar

El uso de la biomasa procedente del olivar se refleja en la Figura 2.3.3. En ella se identifica que el 47 % del volumen de biomasa se utiliza para energía eléctrica, el 33 % para la obtención de energía térmica, el 14,3 % se aplica en el campo como cubierta vegetal y el 0,7 % se destina a vertederos. Se puede concluir que el 95 % es destinado a usos de bajo valor añadido, sólo el 5 % de la producción se destina a usos de alto valor añadido. Por tanto, este tipo de residuos tiene un elevado potencial para ser utilizados como materiales de partida en la obtención de materiales con elevado valor añadido.

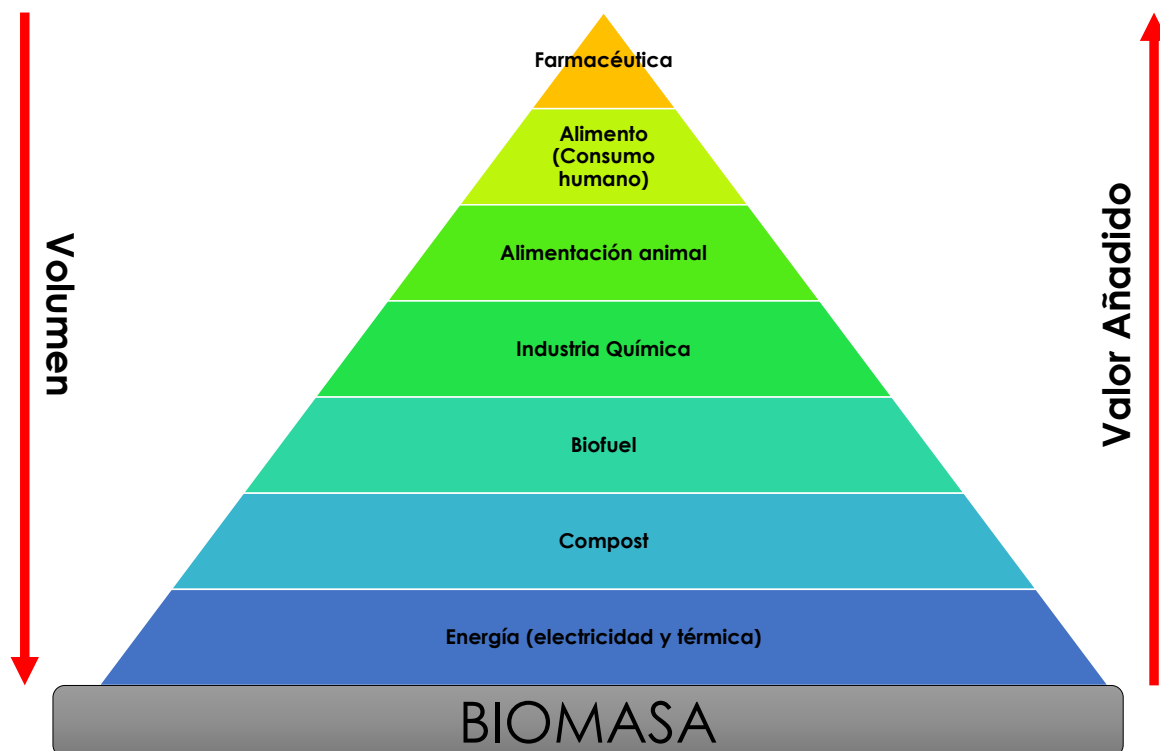


Figura 2.3.3. Uso actual de la biomasa procedente del olivar “pirámide de valor”. Fuente: Adaptado de (Berbel & Posadillo, 2018).

2.3.4. Bioeconomía circular del olivar

La economía circular y la bioeconomía son términos cada vez más relevantes en las agendas políticas y las decisiones de inversión. La economía circular se centra en la reducción del consumo de recursos naturales y la generación de cero residuos en la elaboración de productos. Por otro lado, la bioeconomía busca producir más con menos, aprovechando de manera más eficiente los recursos renovables disponibles (Berbel & Delgado-Serrano, 2018).

En el contexto del sector del olivar y el aceite de oliva, en esta sección se analiza la situación de ambos enfoques y presentándose propuestas para dinamizar estos sectores. Esto podría incluir estrategias para reducir la generación de residuos, fomentar la reutilización y reciclaje, así como promover prácticas más sostenibles y eficientes en el uso de recursos renovables. La implementación de principios de economía circular y bioeconomía en el sector del olivar y el aceite de oliva no solo puede tener beneficios ambientales, sino también impulsar la eficiencia económica y la competitividad a largo plazo de estas industrias.

La valorización de los subproductos generados en el olivar posee un significativo potencial para la generación de riqueza y empleo. Este potencial no se debe únicamente a la abundante y creciente producción de estos subproductos, sino también a la limitada exploración de alternativas con mayor valor añadido. Actualmente, predominan las opciones ubicadas en la base de la "pirámide de valor" de la biomasa (Figura 2.3.3), especialmente aquellas relacionadas con el aprovechamiento energético.

Una mejor valorización de los subproductos, enfocándose en productos de alto valor añadido, podría mejorar la sostenibilidad económica del sector oleícola. Esta mejora es muy relevante para los olivares tradicionales y almazaras con una gestión menos profesionalizada, donde la rentabilidad del sector se ve comprometida y depende, en gran medida o únicamente, de la producción de aceite de oliva, que a su vez depende de la climatología durante el año.

El avance hacia un sector oleícola más circular se considera una de las principales vías para mejorar la rentabilidad sectorial. Esto se lograría reduciendo los costos de producción mediante técnicas más eficientes y generando nuevos ingresos a partir de los subproductos. Además, esta estrategia contribuiría a la estabilidad de los ingresos, ya que se diversificarían las fuentes de origen, ofreciendo una gestión más efectiva de los riesgos en un contexto económico marcado por la incertidumbre.

Alternativas de valorización

La investigación y experimentación llevadas a cabo por diversos grupos tanto nacionales como internacionales han demostrado la existencia de una amplia gama de alternativas para la valorización de los subproductos del sector oleícola. Estas alternativas van desde las más establecidas y perfeccionadas, como el compostaje, la alimentación animal y el aprovechamiento energético mediante la combustión directa o preparada de subproductos como el alperujo o el hueso, hasta opciones más innovadoras.

Aunque algunas alternativas innovadoras aún se encuentran en proceso de implementación a escala industrial, se espera que en los próximos años se materialicen, como la producción de biofertilizantes a partir de alperujo, la obtención de hidrógeno verde a partir del mismo subproducto, o la producción de bioplásticos a partir de varios subproductos olivareros y oleícolas, entre otras. La adopción y perfeccionamiento de estas alternativas, junto con las ya establecidas, contribuirán al avance de la bioeconomía circular en el sector oleícola en un futuro cercano.

Sin embargo, hay desafíos significativos para la expansión de la bioeconomía circular en el sector del olivar. Estos desafíos incluyen la disposición del sector empresarial para adoptar innovaciones, cuestiones burocráticas y normativas a nivel institucional, la escalabilidad de nuevas soluciones tecnológicas mediante sinergias entre empresas del sector y tecnológicas, y la necesidad de conocimientos económicos, como nuevos sistemas productivos, investigación de mercado, comercialización de nuevos productos y la implementación de políticas. A medida que el sector oleícola perciba los subproductos del aceite de oliva como oportunidades de negocio, las innovaciones técnicas y económicamente viables para su valorización se implementarán más fácil y rápidamente.

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS

Los composites son un emergente grupo de materiales que recibe una gran atención no solo por su potencial en aplicaciones industriales, tales como la industria automovilística, alimentaria, construcción o farmacéutica. Por tanto, el estudio de este tipo de materiales compuestos sus vías de fabricación y sus propiedades finales es de gran importancia actualmente. Por otro lado, el cultivo del olivar genera una gran cantidad de residuos con enormes posibilidades para ser reutilizados con el fin de obtener subproductos aprovechables para diversas industrias. La valorización de residuos procedentes del sector del olivar supone un objetivo clave para contribuir al desarrollo, con un uso más responsable de estos materiales y disminuyendo la huella de carbono generada.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, con la incorporación de residuos del olivar se pretende alcanzar una mejora de las propiedades de los biocomposites poliméricos con respecto al polímero puro y los refuerzos convencionales, reduciendo del uso de polímeros de origen fósil. De acuerdo con las hipótesis planteadas los objetivos concretos que se pretenden alcanzar con el desarrollo de esta Tesis Doctoral, son los siguientes:

- Valorizar los residuos del olivar como materia prima de bioproductos (celulosa y nanocelulosa) y materiales de refuerzo de matrices poliméricas.
- Optimizar la obtención de fibras de celulosa y nanocelulosa a partir de poda de olivo para su uso en el sector del plástico.
- Poner a punto la fabricación de composites poliméricos con distintos tipos de residuos del olivar (fibras de poda, fibras de celulosa, nanocelulosa y hueso de aceituna) empleando diversas matrices poliméricas (PLA y PP reciclado posconsumo), evaluando el efecto del uso de aditivos.
- Estudiar el efecto de la incorporación, en distintos porcentajes, de fibras de madera, procedentes de los residuos de la poda del olivar, en las propiedades mecánicas, térmicas y estructurales de los biocomposites de PLA.

- Evaluar la influencia de la incorporación de distintos porcentajes de fibras de celulosa en las propiedades térmicas, mecánicas, estructurales, absorción de agua y morfológicas de los biocomposites resultantes de matriz polimérica (PLA).
- Analizar el efecto de la incorporación de hueso de aceituna como refuerzo de matrices poliméricas de distinta naturaleza polipropileno reciclado de posconsumo (rPP) y, ácido poliláctico (PLA). Y el estudio de la adición de distintos aditivos para la mejora de la compatibilidad del refuerzo en la matriz de rPP.
- Estudiar del efecto de la incorporación del hueso de aceituna en la degradación del PLA, y comparar los resultados en cuanto a propiedades respecto a los que no han estado sometidos al proceso de degradación.

CAPÍTULO 4

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Esquema General

La Figura 4.1.1 muestra un esquema general de la metodología llevada a cabo en esta Tesis Doctoral para alcanzar los objetivos planteados. En esta Figura, se pueden identificar dos grandes bloques. El primero de ellos corresponde a la obtención o acondicionamiento de los refuerzos o bioproductos obtenidos de los residuos del olivar. En el segundo bloque se ha englobado la fabricación de los biocomposites, indicando las matrices poliméricas y refuerzos utilizados.

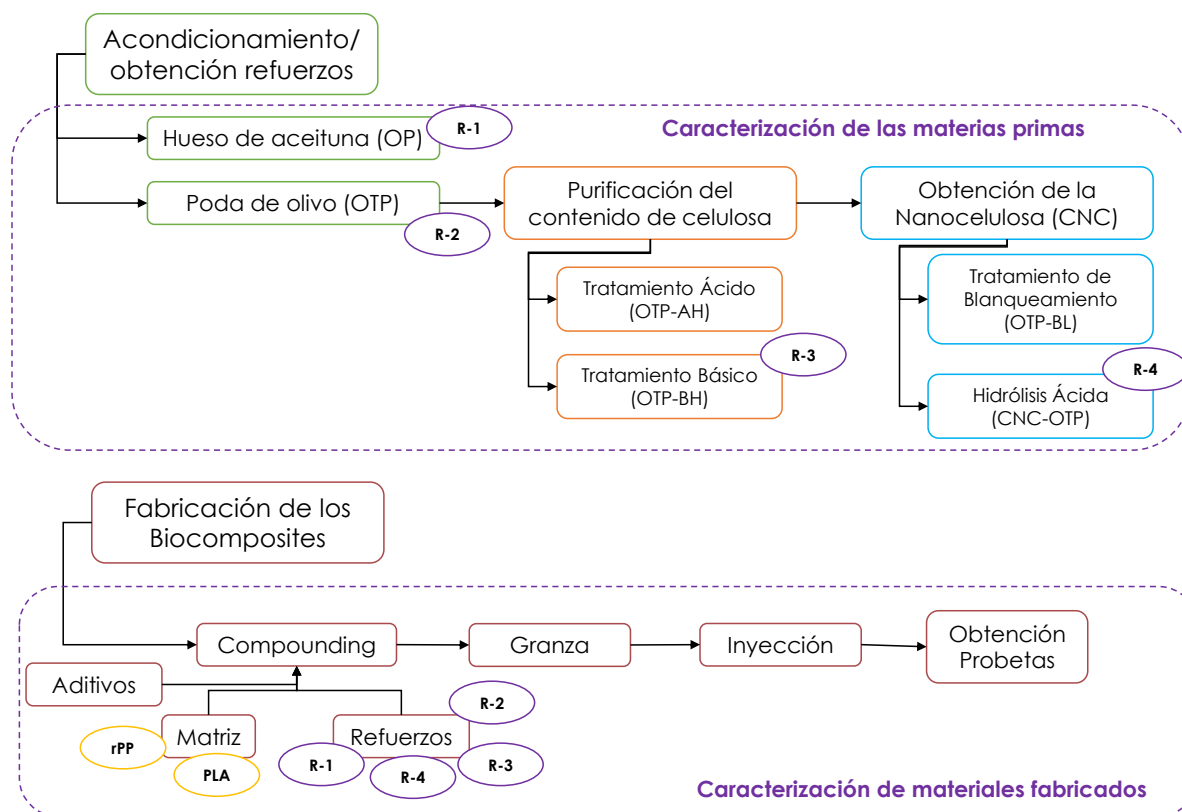


Figura 4.1.1. Esquema general del proceso desarrollado en la Tesis Doctoral.

4.2. Materias primas

En la fabricación de los materiales compuestos estudiados en esta Tesis Doctoral, se han seleccionado como matrices poliméricas, polipropileno reciclado de posconsumo (rPP) y ácido poliláctico (PLA), y como refuerzos, hueso, poda de olivo, fibras de celulosa y nanocelulosa obtenida de la poda de olivo.

El polipropileno reciclado PP CUP_XTV CZI2, fue suministrado por ACTECO, en forma de escamas, y el PLA Ingeo™ Biopolymer 3251D, por NatureWorks en forma de granza. Como aditivos se han utilizado:

- Aditivo de proceso BYK P-MAX 4101 suministrado por BYK-Chemie GmbH. COMINDEX, S.A, en forma de polvo.
- Aditivo Excellor PO1020 suministrado por la empresa ExxorMobil, este aditivo contiene un alto nivel de anhídrido maleico (MAPP), en forma de gránulos.

4.2.1. Matrices Poliméricas

Polipropileno Reciclado (rPP)

El rPP CUT_XTV CZI2 de posconsumo utilizado se muestra en la Figura 4.2.1. La Tabla 4.2.1 recoge las principales características del mismo.



Figura 4.2.2. Polipropileno reciclado (rPP).

Tabla 4.2.1. Ficha técnica Polipropileno reciclado.

Propiedad		Valor	Ensayo
Propiedades Mecánicas	Tracción: Resistencia máxima	> 0,83 kN	ISO 527
	Tracción: Alargamiento a la rotura	>50 %	ISO 527
	Resistencia al impacto Izod	>16 J/m	ISO 180:2000
Propiedades Físicas	Densidad	0,90 g/cm ³	ISO 1183:2004
	Índice de fluidez (MFI)	53 g/10 min	ASTM D1238
	(230 °C/2,16 kg)		

Ácido Poliláctico (PLA)

El PLA Ingeo™ Biopolymer 3251D utilizado está diseñado para aplicaciones de moldeo por inyección. Este grado de polímero tiene una mayor capacidad de flujo de fusión lo cual facilita el moldeo de piezas de paredes finas (Figura 4.2.3). La Tabla 4.2.2 recoge sus principales propiedades.



Figura 4.2.3. Ácido Poliláctico (PLA).

Tabla 4.2.2. Ficha técnica del ácido poliláctico.

<i>Propiedad</i>		<i>Valor</i>	<i>Ensayo</i>
Propiedades mecánicas	Tracción: Resistencia en fluencia	62 MPa	ASTM D638
	Tracción: Alargamiento	3,5 %	ASTM D638
	Resistencia al impacto	16 J/m	ASTM D256
Propiedades Físicas	Densidad	1,24 g/cm ³	ASTM D792
	Tasa de flujo de fusión (MFR) (210 °C/2,16 kg)	80 g/10 min	ASTM D1238
Propiedades térmicas	Temperatura de fusión	155–170 °C	ASTM D3418
	Temperatura de cristalización	55–60 °C	ASTM D3418

4.2.2. Aditivos

BYK P-MAX 4101

El aditivo BYK es un copolímero con grupos ácidos, adsorbido en dióxido de silicio suministrado en forma de polvo por la empresa BYK-Chemie GmbH (Offenbach am Main, Alemania). Este aditivo se muestra en la Figura 4.2.4. Las principales ventajas de su uso en matrices termoplásticas es que proporciona unos parámetros de proceso óptimos (viscosidad, acumulación de par y rendimiento). El aditivo también mejora las propiedades mecánicas (resistencia y módulo a la tracción, HDT y Charpy) en la pieza acabada mediante la formación de enlaces físicos entre las partículas de relleno y el polímero. La Tabla 4.2.3 muestra las principales características de este aditivo. La dosificación recomendada de este aditivo se encuentra entre 0,25–1,5 % en peso.



Figura 4.2.4. Aditivo BYK.

Tabla 4.2.3. Ficha técnica del Aditivo BYK P-MAX 4101.

<i>Propiedad</i>		<i>Valor</i>
Propiedades Físicas	Densidad aparente	0,53 g/cm ³

Exxelor™ PO 1020

Se trata de una resina polimérica con un elevado nivel de injerto de anhídrido maleico producido mediante extrusión reactiva. Este aditivo fue suministrado por la empresa Exxon (Irving, Texas, EE.UU.) (Figura 4.2.5). Normalmente, es utilizado para la mejora de las propiedades mecánicas, entre ella las que destacan la resistencia al impacto Charpy y, la resistencia a tracción y flexión. La Tabla 4.2.4 muestra las principales características de este aditivo.



Figura 4.2.5. Aditivo PO 1020.

Tabla 4.2.4. Ficha técnica del Aditivo PO 1020.

	Propiedad	Valor	Ensayo
Propiedades Físicas	Densidad	0,90 g/cm ³	ExxonMobil Method
	Tasa de flujo de fusión (MFR) (190 °C/1,2 kg)	110 g/10 min	ASTM D1238
	Volátiles	< 0,30 %	AM-S 350.03
Propiedades térmicas	Temperatura de fusión	162 °C	ExxonMobil Method

4.2.3. Residuos del Olivar

En esta sección se describen las materias primas utilizadas como refuerzo de las matrices poliméricas.

Poda de olivo y nanocelulosa

La poda de olivo utilizada ha sido suministrada por la Cooperativa Agrícola "Hermanos García Fernández S.L" situada en Jaén (Figura 4.2.6).



Figura 4.2.6. Poda del olivo en el campo.

La poda de olivo (OTP) recepcionada se sometió a un proceso de separación con el objetivo de eliminar las hojas presentes, este proceso se realizó de forma manual. Tras este proceso de separación de la hoja, la poda se trituró y tamizó para alcanzar el tamaño granulométrico deseado.

Para el triturado del residuo OTP se hizo uso del molino de corte Retsch modelo SM11 de la marca Mühle Dietz-Motoren GmbH & Co. KG (Alemania), situado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén. Este tipo de molinos es utilizado para la trituración primaria de productos blandos, semiduros, elásticos, tenaces y fibrosos, así como de mezclas de materiales heterogéneos.

La granulometría final es adaptable mediante el cambio de tamices de fondo con aberturas de 0,25–20 mm (Figura 4.2.7).

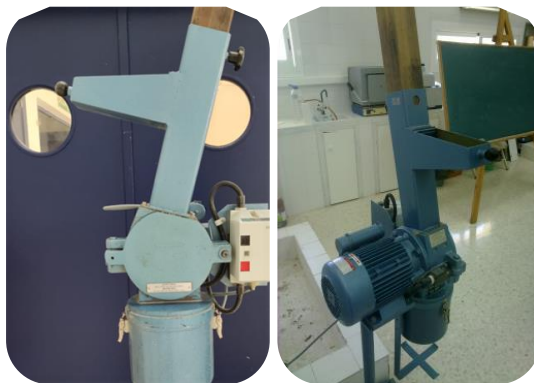


Figura 4.2.7. Molino de corte Retsch SM 11.

Para el proceso de tamizado se utilizó una tamizadora Retsch Vibro GmbH & Co. KG. (Alemania) equipada con tamices con diferentes tamaños de malla (0,125–0,3–0,425–0,6–0,85–1,2–1,6–2 mm), con control de tiempo y potencia (Figura 4.2.8). Las fibras de OTP se separaron en diferentes granulometrías, siendo seleccionado el rango granulométrico de 0,45–0,60 mm. Las fracciones menores a éstas, se desecharon y las mayores de 0,60 mm, se volvieron a triturar para tamizarlas nuevamente.

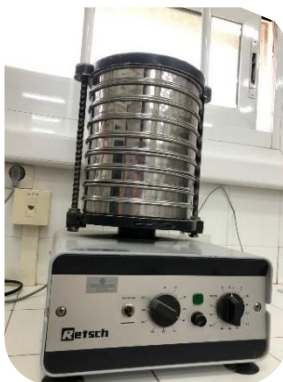


Figura 4.2.8. Tamizadora Retsch Vibro.

Además, en el desarrollo de esta Tesis Doctoral, se ha evaluado la posibilidad de utilizar los residuos de OTP, tras ser sometidos a un proceso de purificación del contenido de celulosa, consistente en una hidrólisis en dos fases: hidrólisis ácida, seguida de una hidrólisis alcalina. Los procesos de hidrólisis se realizaron en un reactor encamisado discontinuo marca POBEL de 1 L mostrado en la Figura 4.2.9. Este reactor se encuentra provisto de baño de calefacción de silicona, con control de temperatura y agitación, termómetro y condensador de reflujo en espiral. Este equipo se encuentra situado en las instalaciones de la Universidad de Jaén.



Figura 4.2.9. Instalación experimental para tratamientos químicos.

Para la obtención de nanocristales de celulosa (CNC) a partir de la poda de olivo, se realizó un proceso de blanqueamiento previo, con el objetivo de aumentar más el contenido de celulosa. El desarrollo de este proceso se llevó a cabo en un baño de agua con temperatura y agitación regulable mostrado en la Figura 4.2.10.

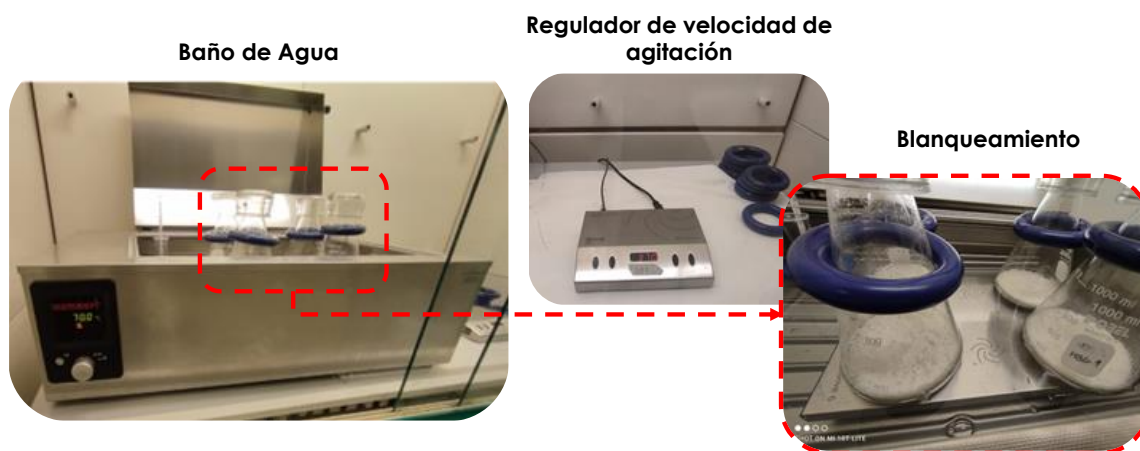


Figura 4.2.10. Proceso de blanqueamiento.

Tras la realización del blanqueamiento, el proceso de obtención de los nanocristales se desarrolló con agitación continua en una placa agitadora provista de regulador de temperatura. Los CNC obtenidos se someten a un proceso de liofilización para la obtención del material en forma sólida. El liofilizador de muestras utilizado es Thermo Savant Module D (Massachusetts, EE.UU.). Este equipo consiste en un condensador de hielo de 5 L de capacidad, con una temperatura de trabajo de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un rango de presión del display de 30 μbar a 50 mbar (Figura 4.2.11).



Figura 4.2.11. Liofilizador Thermo Savant.

Hueso de aceituna

El hueso de aceituna (OP) se recepcionó de la almazara Fertínez situada en la localidad de Ibro en Jaén. Este material contenía restos de hojas, tierra y orujo, por lo que hubo que someterlo a un proceso previo de lavado y trituración. El proceso de acondicionamiento realizado del hueso de aceituna se muestra en la Figura 4.2.12.



Figura 4.2.12. Esquema acondicionamiento hueso de aceituna.

Para la reducción del tamaño de OP, se usó un molino ultra-centrífugo RETSCH Mill ZM 200. Este molino, es utilizado para la molienda fina y rápida de materiales blandos a medianamente duros y fibrosos (Figura 4.2.13).



Figura 4.2.13. Molino criogénico RETSCH Ultra-Centrifugal Mill ZM 200.

4.3. Fabricación de los materiales compuestos

En esta sección se describen los equipos y procedimientos desarrollados para la fabricación y caracterización de los refuerzos, matrices poliméricas y materiales compuestos desarrollados.

4.3.1. Fabricación de los biocomposites

Para la obtención de los biocomposites, se utilizaron dos procesos de fabricación en función del material de partida utilizado como refuerzo.

Proceso de fabricación nº 1

Con este proceso de fabricación se desarrollaron los biocomposites de PLA reforzados con hueso de aceituna y fibras de poda de olivo. En este caso, el equipo utilizado ha sido una línea de extrusión-peletizado Mini E-Lab 22 marca Eurexma (Italia). Este tipo de equipamiento se utiliza para la producción de granza de materiales compuestos de base polimérica (Figura 4.3.1). Se compone de un sistema de extrusión de doble husillo de 22 mm de diámetro con capacidad para procesar 15 kg/h a temperaturas de hasta 400 °C. El motor de 5,5 kW permite alcanzar una velocidad máxima de 600 rpm. También, dispone de alimentador principal y lateral de doble husillo, bañera de enfriamiento de 1,2 m de longitud, cuadro eléctrico de potencia, control cabezal de hilos con transductor de presión y granceadora, obteniendo el material final en forma de granza. Este equipo se encuentra en las instalaciones del Centro Tecnológico Andaltec.



Figura 4.3.1. Línea de extrusión-peletizado Mini E-Lab 22.

Proceso de fabricación nº 2

Se utilizó este procedimiento para los biocomposites de PLA reforzados con nanocelulosa extraída de la poda del olivo y, rPP con hueso de aceituna. La granza de la matriz polimérica, los aditivos y los refuerzos, en sus proporciones adecuadas, son incorporados a una mezcladora interna Rheóscam marca Scamex (Francia), previo mezclado manual. Se trata de un equipo modular, fácil de montar y desmontar y especialmente diseñado para llevar a cabo tareas de desarrollo e investigación para el procesamiento, a pequeña escala, de materiales poliméricos. El módulo principal consiste en un bastidor que soporta el motor del equipo, panel frontal con pantalla táctil y los componentes eléctricos. El módulo secundario, unido al módulo principal se compone de una estructura metálica modular con una cavidad de acero inoxidable constituida por tres partes, que alberga en su interior dos husillos de acero inoxidable. La cavidad tiene un volumen que oscila alrededor de 300 cm³. Por otra parte, un cilindro neumático permite presurizar el material en el interior del tanque, con una presión graduable entre 0 y 5 bar.

Este dispositivo es especialmente útil para realizar el mezclado de materiales poliméricos cuando se dispone de una pequeña cantidad de material (el máximo por lote es de 200 g) situada en las instalaciones del Centro Tecnológico Andaltec (Figura 4.3.2).

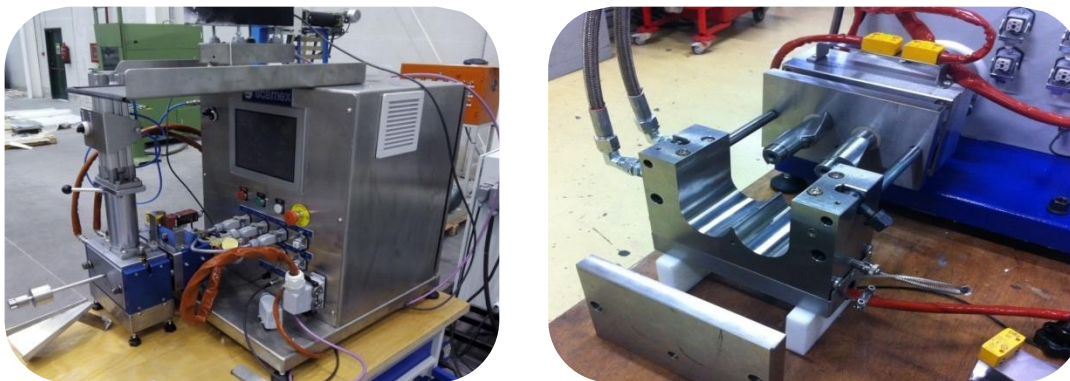


Figura 4.3.2. Mezcladora interna Rheóscam.

Tras la fabricación del composite, el material obtenido se somete a un proceso de trituración utilizando un molino de cuchillas WSGM-250 marca Purchades (España) (Figura 4.3.3), para obtener el material en forma de granza. Este molino de cuchillas de acero inoxidable está diseñado para el picado de materiales plásticos con el objetivo de obtener un material con el tamaño de partícula adecuado que permita su posterior procesado en una máquina de inyección. El equipo presenta un juego de cribas para controlar el tamaño máximo de los pellets de material que salen del equipo. Situado en las instalaciones del Centro Tecnológico Andaltec.



Figura 4.3.3. Molino WSGM-250.

4.3.2. Fabricación de las probetas

Una vez obtenidos los materiales compuestos en forma de granza, se procedió a realizar la inyección de los mismos con el objetivo de fabricar probetas de diferentes dimensiones, mediante moldeo por inyección, para su posterior caracterización.

Previo al proceso de inyección, se procedió a la eliminar la humedad en la granza de todas las muestras, para que el carácter higroscópico de los materiales no influyera en el proceso de inyección. El secado se realizó en un equipo deshumidificador industrial KKT 75 de KOCH (Alemania) mostrado en la Figura 4.3.4. Este equipo alcanza una temperatura de secado de 160 °C y está provisto de una pantalla de control para la programación del caudal de aire deseado, tiempo de conexión y temperatura.

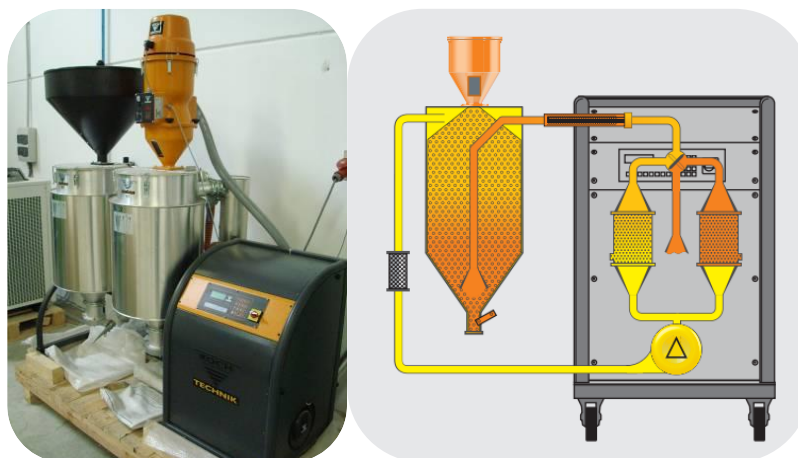


Figura 4.3.4. Deshumidificador industrial KKT 75 de KOCH.

El equipo utilizado para llevar a cabo el proceso de inyección fue una inyectora ENGEL Victory 28 marca Engel Holding GmbH (Austria), usando para cada tipo de probeta (según el ensayo al que estaba destinada) su molde correspondiente. Se trata de una máquina inyectora de materiales termoplásticos utilizada para la fabricación de piezas de pequeño tamaño (Figura 4.3.5). El equipo consta de una tolva desde donde se alimenta el material a procesar. Desde la tolva, el termoplástico pasa de una cámara de plastificación en la que se calienta el material que finalmente pasa a un husillo, el cual, favorece el proceso de plastificación. La inyección se produce mediante el avance del husillo como consecuencia de la presión ejercida por el circuito hidráulico que empuja al termoplástico fundido hasta el molde a través de una boquilla con una presión de inyección de hasta 1.600 bar. Presenta una fuerza de cierre de molde de hasta 280 kN, un caudal de inyección de 100 cm³/s, un volumen de inyección de 49 cm³ y un diámetro de husillo de 25 mm.



Figura 4.3.5. Inyectora ENGEL Victory 28.

Las probetas utilizadas han sido aquellas cuyas dimensiones se ajustan a la normativa de los ensayos realizados y se indican a continuación:

Probetas de tracción

Las probetas utilizadas para la determinación de las propiedades de tracción han sido “Probetas tipo 1BA”, cuya forma y dimensiones se encuentran descritas en la norma UNE-EN ISO 527-2. La Figura 4.3.6 y la Tabla 4.3.1 recogen las principales características de estas probetas de ensayo.

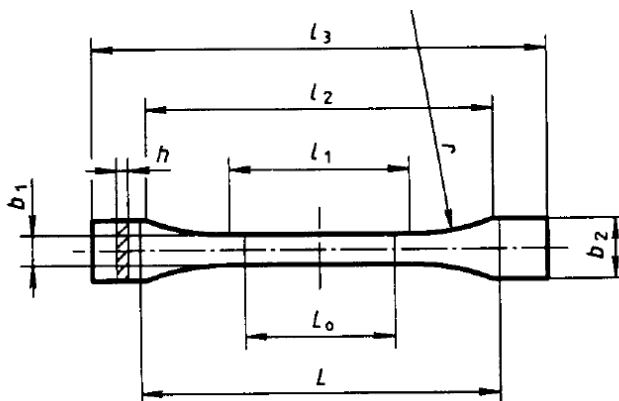


Figura 4.3.6. Forma de la probeta tipo 1BA. Fuente: Norma UNE-EN ISO 527-2.

Tabla 4.3.1. Dimensiones de la probeta tipo 1BA. *Fuente: Norma UNE-EN ISO 527-2.*

Parámetro		Medida en milímetros
l_3	Longitud total	≥ 75
l_1	Longitud de la zona paralela estrecha	$30 \pm 0,5$
r	Radio	≥ 30
l_2	Distancia entre zonas paralelas anchas	58 ± 2
b_2	Anchura en los extremos	$10 \pm 0,5$
b_1	Anchura en la zona estrecha	$5 \pm 0,5$
h	Espesor	≥ 2
L_0	Distancia entre marcas	$25 \pm 0,5$
L	Distancia inicial entre mordazas	l_{20}^{+2}

Probetas de flexión e impacto

La forma y dimensiones de las probetas utilizadas para los ensayos de resistencia al impacto Charpy y flexión, en la forma que establece la norma UNE-EN ISO 179-1 (Figura 4.3.7), pero sin entalla. Las dimensiones de se muestran en la Tabla 4.3.2.

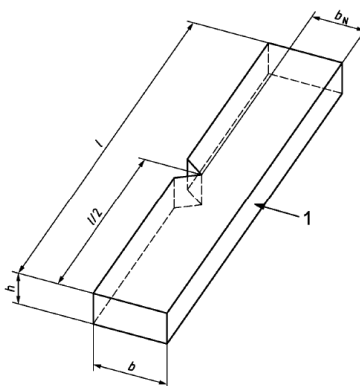
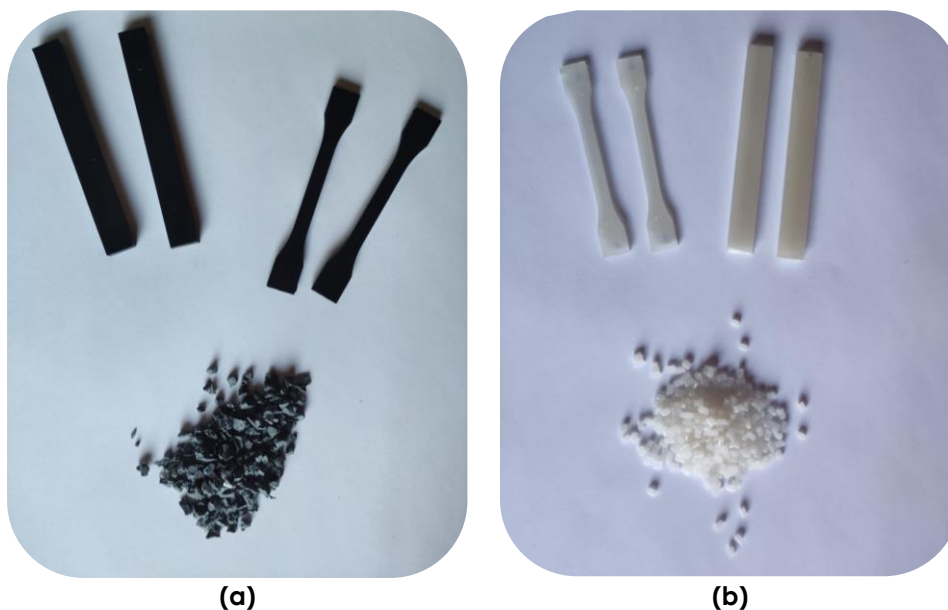


Figura 4.3.7. Forma de la probeta de impacto. *Fuente: Norma UNE-EN ISO 179-1.*

Tabla 4.3.2. Dimensiones de la probeta de impacto y flexión. Fuente: Norma UNE-EN ISO 179-1.

	Parámetro	Medida en milímetros
l	Longitud total	$80,0 \pm 2,0$
b	Anchura	$10,0 \pm 0,2$
h	Espesor	$4,0 \pm 0,2$

En todos los casos, las probetas se sometieron a un control visual para comprobar que no existiera ningún defecto como ralladuras o rechupes. Para evitar este tipo de defectos se optimizaron las variables a controlar en el proceso de inyección, velocidad de inyección y temperaturas, entre otras. Una vez preparadas cada tipo de probetas, se dimensionaron y almacenaron, para posteriormente, aplicarles los ensayos y análisis pertinentes. La Figura 4.3.8 muestra las probetas de tracción y flexión/impacto control de PLA y rPP, así como la granza utilizada para el proceso de inyección.

**Figura 4.3.8.** Probetas de tracción e impacto de **(a)** rPP; **(b)** PLA.

4.3.3. Degradación ambiental

Las muestras de PLA reforzadas con hueso de aceituna se sometieron a un proceso de degradación ambiental durante un año en condiciones de almacenamiento en las instalaciones del Centro Tecnológico Andaltec.

Para este proceso se almacenó el material en forma de granza y las probetas una vez inyectadas para las caracterizaciones de los mismos. La Figura 4.3.9 muestran un resumen de las condiciones meteorológicas registradas durante el año de almacenamiento 2022.

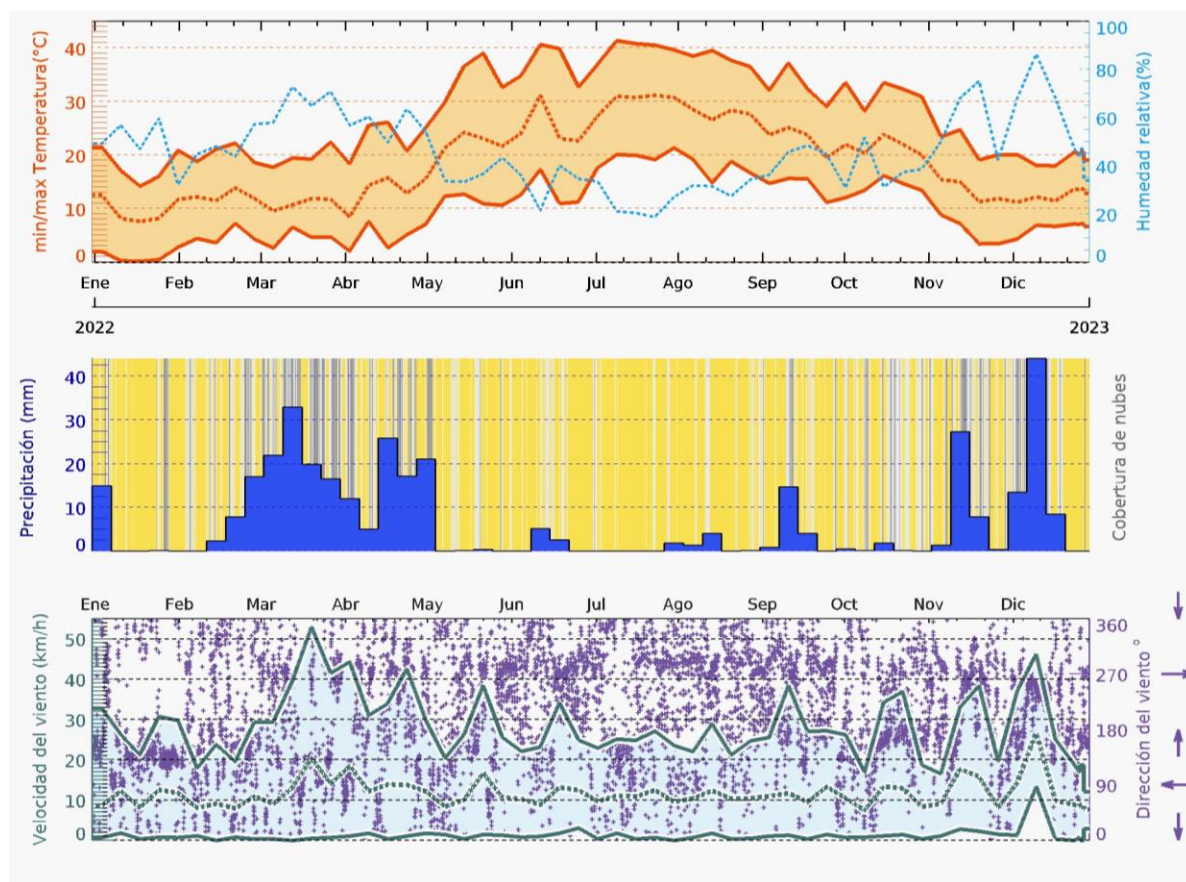


Figura 4.3.9. Registro de temperaturas durante el año 2022. Fuente: (meteoblue, 2023).

4.4. Caracterización

En esta sección se realiza la descripción de las técnicas y equipos utilizados para las caracterizaciones de los materiales compuestos y materias primas.

4.4.1. Comportamiento mecánico

Se llevó a cabo un estudio del comportamiento mecánico de los materiales compuestos desarrollados en esta Tesis Doctoral. Estos ensayos, en su mayoría destructivos, tienen como objetivo principal investigar cómo responde el material ante distintos tipos de esfuerzos externos, tales como cargas longitudinales, transversales, de torsión, entre otros. Además, al ser ensayos normalizados, permiten la comparación entre diferentes materiales. Estos ensayos suelen ser robustos, siendo el principal desafío la selección y obtención de muestras específicas para realizar las pruebas, ya que comúnmente se requieren probetas específicas para cada uno de ellos.

Ensayo de tracción

Las propiedades de tracción se determinaron mediante un ensayo estandarizado conforme a las normas UNE-EN ISO 527-1 y UNE-EN ISO 527-2. En primer lugar, se clasificó el material a ensayar siguiendo las pautas específicas según el tipo de material, según lo indicado en la norma UNE-EN ISO 527-1. Los compuestos de polímero-refuerzo se incluyeron en la categoría de materiales termoplásticos rígidos y semirrígidos para moldeo y extrusión, incluyendo composiciones cargadas y reforzadas.

Durante el ensayo, la probeta experimenta una carga axial de valor creciente. En este proceso, la probeta se alarga en la dirección de su eje principal a una velocidad constante, hasta alcanzar su rotura o hasta que la carga o la deformación alcancen un valor previamente establecido. En este caso, todos los materiales fabricados se ensayaron hasta la fractura. A lo largo del ensayo, se registran la carga soportada y el alargamiento producido. Se realizaron al menos cinco medidas en cada caso (5 probetas por muestra), y el resultado final del ensayo es la media de estas cinco medidas.

La Figura 4.4.1 muestra diversas gráficas de esfuerzo-deformación que pueden obtenerse para un termoplástico rígido o semirrígido. En términos generales, se distinguen dos zonas, cada una con comportamientos diferentes ocasionados por el tipo de deformación bajo la carga aplicada. La primera zona, correspondiente a bajas deformaciones, representa el comportamiento elástico del material. En esta fase, el material recupera su forma y dimensiones iniciales al cesar la carga aplicada, y las deformaciones son proporcionales a los esfuerzos, manifestándose como líneas rectas. Las deformaciones dentro de esta zona elástica hasta el final de la proporcionalidad, están caracterizadas por el módulo de Young, el cual proporciona información sobre la rigidez del material.

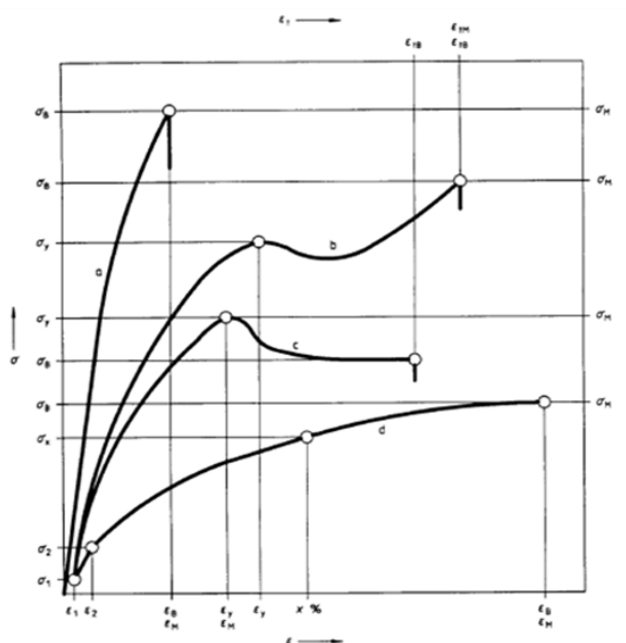


Figura 4.4.1. Curvas σ - ϵ características de materiales poliméricos termoplásticos: **(a)** materiales frágiles; **(b-c)** materiales dúctiles con punto de fluencia. Fuente: UNE-EN-ISO 527-1.

La segunda zona comienza cuando termina la proporcionalidad y representa una región de comportamiento plástico, donde las deformaciones son permanentes, es decir, el material no recupera la deformación producida en esta región.

Entre las propiedades que pueden derivarse de la curva esfuerzo/deformación obtenida mediante el ensayo de tracción, y con el propósito de caracterizar mecánicamente el material, se han seleccionado el módulo de Young (E_t), la resistencia (σ_m), el esfuerzo de rotura (σ_b), la deformación en resistencia (ε_m) y la deformación en la rotura (ε_b).

Para llevar a cabo los ensayos de tracción y flexión, se utilizó la Máquina Universal de Ensayos Tinius Olsen 10KS (Figura 4.4.2) ubicada en el laboratorio del Centro Tecnológico Andaltec. Esta máquina se emplea para determinar las propiedades de tracción y flexión según las normas UNE-EN ISO 527-1:2012, UNE-EN ISO 527-2:2012 y UNE-EN ISO 178:2020. Presenta una célula de carga de 1.000 N, 1.100 mm de distancia máxima entre utillajes, un rango de frecuencia de 200 Hz (nominal) y una resolución de lectura de extensión de 0,001 mm.



Figura 4.4.2. Máquina Universal de Ensayos Tinius Olsen 10KS. Fuente: Centro Tecnológico Andaltec.

Ensayo de flexión

Otra forma de caracterizar las propiedades mecánicas de las muestras es haciendo uso del ensayo de flexión descrito en la norma UNE-EN ISO 178. Esta norma internacional especifica un método para determinar las propiedades de flexión de materiales plásticos

rígidos y semirrígidos. El método se utiliza para estudiar el comportamiento en flexión de las probetas y determinar la resistencia a la flexión, el módulo de flexión, así como otros aspectos de la relación esfuerzo/deformación en flexión (Figura 4.4.3). Se aplica a una barra soportada libremente y cargada en el punto de aplicación de la carga (ensayo con carga en tres puntos).

Los parámetros más importantes obtenidos incluyen la resistencia a la flexión (σ_{fb}), la deformación en resistencia (ε_{fb}) y el módulo de flexión (E_f). La resistencia a la flexión representa la capacidad de un material para soportar fuerzas aplicadas perpendicularmente a su eje longitudinal. El objetivo del ensayo de flexión es determinar las propiedades mecánicas de los materiales relacionadas con los esfuerzos y las deformaciones en los puntos de máximo y de rotura, así como el módulo elástico en flexión, teniendo en cuenta la distancia entre los apoyos calculada a partir del espesor de la probeta. El ensayo de flexión se realiza en la máquina universal de ensayos Tinius Olsen 10KS (Figura 4.4.2). En este caso, es necesario cambiar los apoyos y el dispositivo de carga. El ensayo consiste en someter una probeta, apoyada en los extremos, a una fuerza en su eje perpendicular.

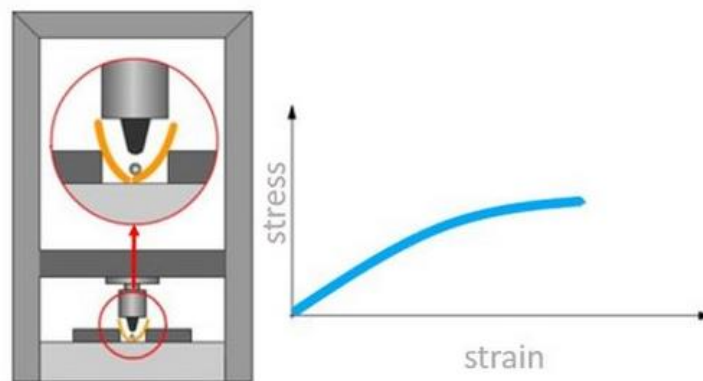


Figura 4.4.3. Esquema de la realización del ensayo de flexión.

Ensayo de impacto

La realización del ensayo de impacto Charpy se lleva a cabo siguiendo la norma UNE-EN ISO 179-1. Este ensayo implica la colocación horizontal de una probeta entre sus apoyos, siendo golpeada a una velocidad elevada y constante mediante una única oscilación de un percutor. La línea de impacto se encuentra equidistante de los apoyos, como se ilustra en el esquema de la Figura 4.4.4.

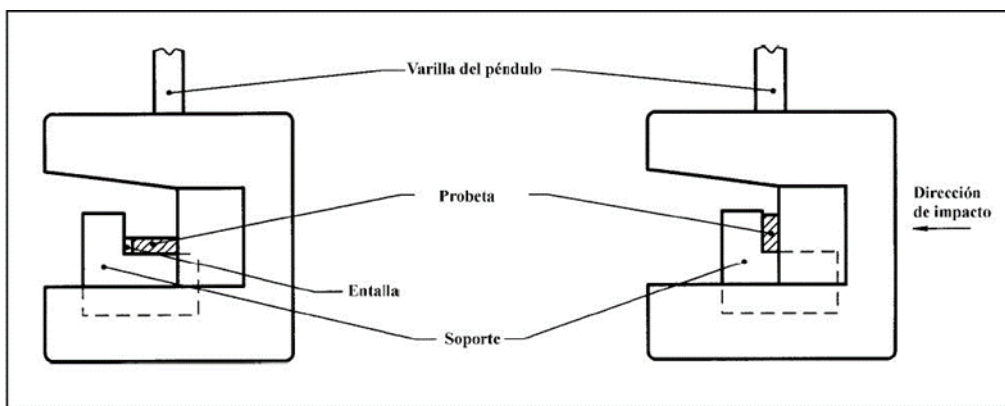


Figura 4.4.4. Esquema de la realización del ensayo de flexión. *Fuente: UNE-EN ISO 179-1.*

En el ensayo de impacto Charpy, se pueden observar cuatro tipos distintos de roturas, cada una codificada con una letra específica:

- C: Rotura completa; la probeta se separa en dos o más piezas.
- H: Rotura en bisagra; una rotura incompleta en la que las dos partes de la probeta están unidas únicamente por una fina lámina periférica en forma de bisagra, sin rigidez residual.
- P: Rotura parcial; una rotura incompleta que no cumple con la definición de rotura en bisagra.

- N: Sin rotura; no hay evidencia de rotura, y la probeta está simplemente torcida y deformada en los soportes, con posibilidad de zonas o líneas blanquecinas debidas a la tensión del golpe.

Al hacer uso de las probetas sin entalla, la resistencia al impacto Charpy, a_{cu} (kJ/m²), se calcula a partir de la Ecuación 4.4.1:

$$a_{cu} = \frac{E_c}{h \cdot b} \cdot 103 \quad \text{Ec. 4.4.1}$$

Donde E_c corresponde a la energía absorbida en la rotura de la probeta corregida (J), h es el espesor de la probeta (mm) y b la anchura de la probeta (mm).

El equipo empleado para la realización de este ensayo es un impactómetro de péndulo Charpy – Izod IMPats 2281 de Metrotest mostrado en la Figura 4.4.5. Este equipo permite realizar ensayos con velocidades del péndulo entre 2,9 y 3,8 m/s y, valores de energía de partida entre 2 y 25 J. Se hace uso del software de tratamiento de datos Metrotec, del laboratorio del Centro Tecnológico Andaltec.



Figura 4.4.5. Impactómetro de péndulo Charpy – Izod IMPats 2281. Fuente: Centro Tecnológico Andaltec.

4.4.2. Comportamiento térmico

El estudio del comportamiento térmico es crucial adquirir comprensión sobre las variaciones experimentadas por los materiales al ser expuestos a incrementos o reducciones de temperatura. En particular, los polímeros exhiben diversos estados físicos en función de la temperatura a la que son sometidos, observándose diferentes temperaturas críticas antes de llegar a la temperatura de fusión (T_m).

Dada la relevancia de la temperatura en el comportamiento de los materiales, se emplean numerosas técnicas para calcular los parámetros más relevantes que proporcionen información sobre la respuesta del material ante temperaturas conocidas. Este enfoque facilita la evaluación del impacto térmico en los polímeros reforzados, convirtiéndose así en una estrategia fundamental en la investigación de materiales compuestos.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Mediante el uso de esta técnica, al exponer la muestra a una rampa de temperatura predefinida, se logra determinar la cristalinidad y los cambios de fase del material. El rango de temperaturas al cual se somete la muestra experimenta un aumento hasta un límite superior predeterminado. Posteriormente, la temperatura desciende hasta el valor inicial, proporcionando información sobre el calentamiento y el enfriamiento. La velocidad constante en ambos procesos también queda establecida como parte integral del método.

Este ensayo se fundamenta en la comparación entre la muestra y una referencia, que suele ser una cápsula vacía, con el propósito de identificar las diferencias entre la muestra y el vacío. Estas disparidades corresponden a procesos exotérmicos o endotérmicos que tienen lugar en la muestra. Todos estos procesos se registran en un termograma, es decir, una representación gráfica donde la potencia suministrada se representa en el eje de ordenadas y la temperatura o el tiempo en el eje de abscisas. En el termograma, pueden observarse picos asociados a procesos de absorción de calor (endotérmicos) y liberación

de calor (exotérmicos). La Figura 4.4.6 ilustra un termograma de un polímero semicristalino, evidenciando las diferencias entre procesos endotérmicos y exotérmicos.

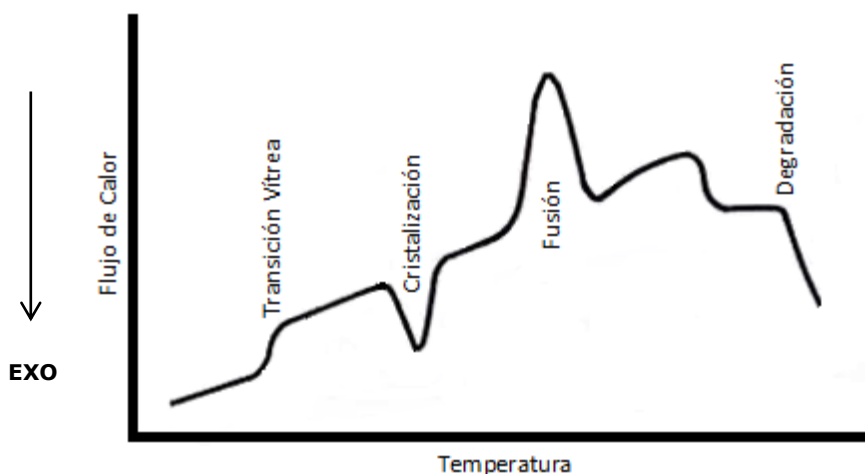


Figura 4.4.6. Termograma típico de un polímero semicristalino. Fuente: (Llorente & Horta, 1991).

En un polímero semicristalino, las regiones cristalinas experimentan procesos de fusión y cristalización, involucrando la destrucción y formación de cristales, respectivamente. En contraste, en las zonas amorfas, se manifiesta el proceso de transición vítrea a la temperatura característica de los polímeros, denominada como T_g . Al analizar el termograma de la Figura 4.4.6, se observa que, a temperaturas muy bajas, el polímero se encuentra en su estado vítreo donde no existen movimientos moleculares y la variación del calor específico con la temperatura es lineal.

Al llegar a la transición vítrea, comienzan los movimientos de segmentos de las cadenas de polímero, lo que aumenta el volumen libre. El calor específico de este estado difiere del correspondiente al estado vítreo, manifestándose un salto en el calor específico en T_g . Al continuar calentando la muestra, es posible que el polímero experimente recristalización. El enfriamiento rápido del polímero puede limitar los movimientos moleculares resultando en una recristalización incompleta.

Al calentar lentamente el polímero por encima de su temperatura de transición vítrea, las cadenas poseen la movilidad suficiente para cristalizar a temperaturas inferiores a su punto de fusión. La cristalización es un proceso exotérmico. La fusión, que ocurre al aumentar la temperatura, se manifiesta como el pico endotérmico de mayor intensidad. A temperaturas muy elevadas, se produce el proceso de degradación del polímero (Llorente & Horta, 1991).

Gracias a esta técnica se analizan los distintos procesos térmicos identificándose las temperaturas de inicio y final, así como el valor exacto de las temperaturas características de cada uno de ellos (T_m , T_g y T_c). Adicionalmente, se realiza el cálculo del índice de cristalinidad, a partir de la integración de las áreas correspondientes a los procesos de transformación térmica del material.

El equipo utilizado para el desarrollo de esta técnica consistió en un DSC 822e Mettler Toledo (Figura 4.4.7), situado en el Centro de Instrumentación Científico Técnica (CICT) de la Universidad de Jaén. Para la realización del ensayo, se utilizó aproximadamente 10 mg de muestra de material fabricado. Estas muestras se dispusieron en cápsulas de aluminio de 40 μ l que actuaron como portamuestras (Figura 4.4.8).



Figura 4.4.7. Equipo DSC Mettler Toledo. Fuente: Universidad de Jaén.



Figura 4.4.8. Cápsulas de aluminio de 40 μ l. Fuente: Mettler Toledo.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es un enfoque de análisis térmico que implica la medición continua de la masa de una muestra, ya sea mientras la temperatura varía o se mantiene constante durante un período de tiempo determinado. Este método se emplea para examinar diversas propiedades de los materiales, incluyendo su composición, tasas de descomposición y evaporación, procesos de oxidación, pureza del material, entre otras características relevantes.

Una curva TGA típica exhibe la pérdida de masa asociada con la eliminación de componentes volátiles, como humedad, solventes y monómeros, la descomposición del polímero, la combustión del negro de carbón y los residuos finales, como cenizas y cargas. Este método proporciona la capacidad de examinar la descomposición de productos y materiales, permitiendo obtener conclusiones sobre sus componentes individuales. Las mediciones termogravimétricas se representan en forma de una curva, donde la masa se traza en el eje de las ordenadas y, la temperatura o el tiempo en el eje de las abscisas.

La primera derivada de la curva TGA, conocida como curva DTG, se obtiene al diferenciar la curva TGA con respecto al tiempo y es proporcional a la velocidad de descomposición de la muestra.

La estabilidad térmica de las materias primas utilizadas y los materiales compuestos fabricados se determinó en un analizador termogravimétrico TGA Q500 marca TA Instruments (Figura 4.4.9). Este equipo se encuentra situado en las instalaciones de la

Universidad autónoma de Madrid, realizándose el envío de las muestras. El equipo tiene un rango de temperatura de trabajo hasta los 1.000 °C, una sensibilidad de pesada de 0,1 µg y una precisión de $\pm 0,01$ %. Consta de un sistema precalibrado para He, N₂, Aire y O₂. La preparación para la realización del ensayo se realiza pesando 10–20 mg de muestra pulverizada en un portamuestras de alúmina.

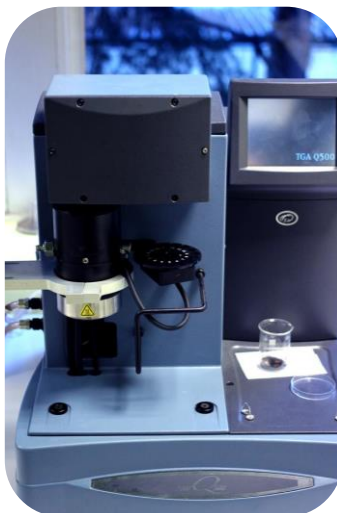


Figura 4.4.9. Equipo TGA Q500. Fuente: Universidad autónoma de Madrid.

4.4.3. Análisis morfológico

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los materiales utilizados en el desarrollo de esta tesis se analizaron morfológicamente mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), con diferentes objetivos. Por un lado, se empleó para la caracterización las materias primas utilizadas como refuerzo (hueso de aceituna y fibras de poda de olivo) y, por otro lado, se observaron las superficies de fractura de las muestras de los materiales compuestos tras la realización de la caracterización mecánica, lo que contribuyó a corroborar los resultados obtenidos, al aportar información de la interfaz refuerzo-polímero.

Las imágenes de estas muestras se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (FESEM), específicamente el modelo MERLIN de Carl Zeiss, equipado con capacidades analíticas de EDS (Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X) y WDX (Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X por Longitud de Onda). Este sistema de ultra alta resolución permite trabajar con diversos tipos de muestras tanto en imagen como en análisis, y está disponible en el Centro de Investigación Científica (CICT) de la Universidad de Jaén (Figura 4.4.10). El equipo consta de un cañón de emisión de electrones de campo de punta caliente, lo que posibilita una resolución máxima de la imagen en electrones secundarios (SE) de 0,8 nm a 15 kV, de 1,4 nm a 1 kV y de 2,4 nm a 0,2 kV. El rango de potencial de aceleración se encuentra entre 0,02 V y 30 kV.



Figura 4.4.10. Equipo de microscopía electrónica de barrido. *Fuente: Universidad de Jaén.*

El principio básico del equipo implica que un haz de electrones, con una energía de hasta 40 kV, atraviesa lentes condensadoras y un objetivo hasta llegar a la muestra. Un detector cuenta el número de electrones secundarios, de baja energía, emitidos por cada punto de la superficie. Las lentes no forman parte del sistema de formación de la imagen, sino que se utilizan para ampliar y enfocar el haz sobre la superficie, proporcionando una mejora significativa a la técnica al permitir un mayor rango de ampliación y una mejor profundidad de campo en la imagen. Esta última característica posibilita el enfoque simultáneo de superficies que se encuentran a diferentes alturas, lo cual depende

principalmente de la divergencia del haz de electrones, definida por el diámetro de apertura de la lente objetivo y la distancia entre la muestra y la apertura.

Dentro de los fenómenos que tienen lugar en la muestra bajo el impacto de los electrones, el más importante en el SEM es la emisión de electrones secundarios (emitidos por la muestra debido a procesos inelásticos de ionización), con energías de varias decenas de eV, seguido de la emisión de electrones retrodispersados con mayores energías (dependientes del número atómico promedio de la muestra).

Para el análisis se requiere que las muestras sean conductoras de electrones, por lo que es necesaria una preparación previa de la misma. Para la preparación, las muestras se cortaron, con 1 cm de altura, y colocaron en un portamuestras con ayuda de cinta adhesiva de carbono (conductora), dejando la superficie de fractura en la parte superior y se metalizaron con oro, ya que únicamente se ha hecho una toma de imágenes y no se requiere realizar análisis químico por EDS.

Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos generados cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada adecuadamente preparada. En este proceso, parte de los electrones se dispersa selectivamente, dependiendo del grosor de la muestra y del tipo de átomos que la componen. La dispersión varía desde electrones que atraviesan la muestra directamente hasta aquellos que son completamente desviados. Todos estos electrones son conducidos y modulados por lentes para formar una imagen final sobre un dispositivo de carga acoplada (CCD) que puede alcanzar miles de aumentos con una definición que no se logra con ningún otro instrumento. La información obtenida se presenta como una imagen con distintas intensidades de gris, correspondientes al grado de dispersión de los electrones incidentes.

La imagen capturada por el TEM, tal como se ha descrito, proporciona información detallada sobre la estructura de la muestra, ya sea amorfa o cristalina.

En este caso se utilizó esta técnica para la caracterización morfológica de los nanocristales de celulosa. El equipo utilizado ha sido un microscopio electrónico de transmisión JEM-1010 marca JEOL (Japón) a un voltaje de 80 kV (Figura 4.4.11). En el TEM JEOL JEM-1010 el haz de electrones es generado por un cañón termoiónico, provisto de un filamento de wolframio. Tiene una resolución de hasta 0,35 nm, permite un rango de magnificación de 5–600 kX y un rango de voltaje de aceleración de 40–100 kV, en pasos de 0,1 kV. El microscopio tiene acoplada una cámara capturadora de imágenes digitales Gatan modelo 782. El software de control y procesamiento de las imágenes utilizado es el DigitalMicrograph. Este equipo se encuentra en el Centro de Investigación Científica (CICT) de la Universidad de Jaén.



Figura 4.4.11. Equipo de microscopía electrónica de transmisión. *Fuente: Universidad de Jaén.*

Para la preparación de las muestras se utilizaron rejillas carbono CF200-Cu de precisión con tamaño de partícula de malla cuadrada de 200 y 10 nm.

4.4.4. Anál isis estructural

Anál isis vibracional (FT-IR)

La espectroscopía de infrarrojo (IR) aplicada a polímeros proporciona información valiosa sobre las conformaciones de las macromoléculas, la estructura estereoquímica, la cristalinidad y orientación del polímero, así como las interacciones en la interfaz polímero-refuerzo. En la Espectroscopía FT-IR (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier), las bandas obtenidas a una frecuencia dada son proporcionales a la relación energética entre el estado vibracional excitado y sin excitar. Estas bandas de absorción se encuentran en el rango de 10–4000 cm⁻¹. Las moléculas no lineales con n átomos presentan $3n-6$ modos normales de vibración o vibraciones fundamentales, aunque también pueden observarse bandas correspondientes a combinaciones o diferencias (Wokaun, 1996).

En la técnica de IR, se evalúa la transmitancia (T) de la radiación que atraviesa una muestra. La transmitancia es la relación entre la intensidad de la radiación que emerge de la muestra (I) y la que incide en ella (I_0). Esta técnica se utiliza para obtener el espectro de fondo y eliminar las posibles contribuciones del equipo o del entorno en la medición.

La obtención del espectro implica la absorción de fotones (en la región de IR) que generan una transición entre niveles vibracionales en la molécula analizada. La interacción entre la radiación infrarroja y la molécula ocurre cuando el vector de campo eléctrico de la radiación electromagnética oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar de la molécula durante su vibración (Faraldos & Goberna, 2021).

Los análisis de infrarrojo de las muestras se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro FT-IR Bruker Tensor 27, disponible en el CICT de la Universidad de Jaén (Figura 4.4.12). El equipo tiene un rango espectral de 7500–370 cm⁻¹, con un divisor del haz de bromuro potásico (KBr). Además, cuenta con un detector DLaTGS de alta sensibilidad, ventanas de KBr e interferómetro con alineación permanente RocksolidTM de alta estabilidad.

Durante los análisis, se empleó el método de Reflexión Total Atenuada (ATR) para evitar posibles zonas de saturación del espectro. Este método se basa en la reflexión interna total cuando el haz incide en un medio con menor índice de refracción y con un ángulo denominado crítico. En estas condiciones, la radiación se refleja totalmente (Mirabella, 2020). Aunque no haya propagación directa de la radiación a través de la muestra, existe absorción por parte de la misma, y esta absorción conduce a la atenuación de la radiación, generando el espectro correspondiente. El método ATR proporciona información detallada sobre la composición y características de la muestra analizada.



Figura 4.4.12. Espectrómetro FT-IR Bruker Tensor 27. *Fuente: Universidad de Jaén.*

Difracción de rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X se fundamenta en la medición de la difracción de la radiación electromagnética. Esta técnica se emplea para resolver estructuras cristalinas o diferenciar formas alotrópicas o isomórficas dentro de una muestra, ya que la red cristalina actúa como una rejilla de difracción para los rayos X. La disposición regular de átomos o moléculas en los cristales, junto con la monocromaticidad de la radiación, produce un patrón de difracción formado por puntos (Faraldos & Goberna, 2021).

La generación de rayos X ocurre cuando un haz de electrones de alta energía incide en la superficie de un metal, comúnmente cobre, molibdeno o hierro. El haz resultante presenta un espectro que consta de una banda ancha de radiación continua y líneas características, conocidas como $K\alpha$ y $K\beta$. Estas líneas pueden separarse mediante filtros adecuados para obtener radiación de rayos X monocromática. La cantidad de radiación absorbida por la muestra se describe mediante el coeficiente de absorción (μ), utilizando la ecuación de Lambert-Beer (Ecuación 4.4.2):

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu \cdot l} \quad \text{Ec. 4.4.2}$$

Donde I_0 es la intensidad del haz incidente, I la del haz transmitido y l el espesor de la muestra (Llorente & Horta, 1991).

Toda la información obtenida se representa en un difractograma DRX en el cual se intensidad en el eje de ordenadas y los posibles ángulos 2θ en el de abscisas, obteniéndose una serie de picos.

El equipo empleado para el desarrollo de esta técnica ha sido Empyrean marca PANalytical (Figura 4.4.13) disponible en el CICT de la Universidad de Jaén. Este difractómetro consta de dos fuentes independientes de rayos X de alta resolución y cuerpo cerámico, una de ánodo de cobre y otra de ánodo de cobalto, un goniómetro de geometría θ/θ de alta precisión que permite trabajar en reflexión y transmisión, con un radio de 240 mm. Además, tiene incorporado un detector PIXcel3D Medipix3. Con esta técnica se analizaron las materias primas utilizadas, calculando la cristalinidad de las mismas y los materiales compuestos desarrollados.



Figura 4.4.13. Difractómetro Empyrean PANalytical. Fuente: Universidad de Jaén.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Fabricación y caracterización de biocomposites de PLA con celulosa de alta pureza aislada de residuos de poda de olivo

El contenido de este capítulo ha sido publicado en la revista Journal of Reinforced Plastics and Composites. El trabajo se muestra en el Anexo de Publicaciones.

Abstract

A two-step chemical process was carried out on olive pruning residues according to an optimised sequence that led to the isolation of natural fibre with a high cellulose content. Reaction time, temperature and HNO₃ concentration in the acid hydrolysis stage were optimised by means of the Response Surface Methodology to achieve the highest removal of hemicellulose and lignin and the highest crystallinity index, minimising cellulose hydrolysis. Subsequent hydrolysis with NaOH allowed to obtain a pulp enriched in cellulose (83.28 %wt.). Analysis revealed that the cellulose isolated had a high crystallinity index (70.06 %) and thermal stability ($T_{\max} = 357$ °C). The cellulose obtained was finally used for the manufacture of polymer biocomposites and to evaluate its viability as a filler for polymeric materials. The selected polymer matrix used was polylactic acid (PLA) and the amount of filler was 5 and 15 %wt., respectively. In general, the fibres did not improve the mechanical properties of PLA, and maintained unchanged its melting temperature. Microscopic analysis revealed that PLA/fibre adhesion was stronger for treated fibres. Contradictorily, the composites with untreated fibres presented slightly higher thermal stability. Water uptake increased with the concentration of fibres, being higher in those materials with untreated fibre.

Keywords: Olive waste, lignocellulose, hydrolysis, cellulosic fibre, biocomposites, response surface methodology.

5.1.1. Resumen

Para incrementar el contenido de celulosa del residuo de la poda de olivo (OTP) se llevó a cabo un proceso químico en dos etapas. La primera etapa se realizó una hidrólisis ácida con HNO_3 . El tiempo de reacción, la temperatura y la concentración de HNO_3 se optimizaron mediante la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) con el objetivo de conseguir la mayor eliminación de hemicelulosa y lignina, alcanzando el mayor índice de cristalinidad, y minimizando la hidrólisis del contenido de celulosa. La segunda etapa, consistió en una hidrólisis alcalina con NaOH lo cual permitió obtener una pulpa enriquecida en celulosa (83,28 % en peso). Los análisis revelaron que la celulosa aislada tenía un alto índice de cristalinidad (70,06 %) y estabilidad térmica ($T_{max} = 357\text{ }^{\circ}\text{C}$). La celulosa obtenida se utilizó, finalmente, para la fabricación de biocomposites poliméricos, evaluando su viabilidad como relleno de materiales compuestos. La matriz polimérica seleccionada fue el ácido poliláctico (PLA), incorporándose el refuerzo en un 5 y 15 % en peso. Se utilizaron como refuerzo las fibras de OTP, previo y tras el proceso de purificación de celulosa. En general, las fibras no mejoraron las propiedades mecánicas del PLA y mantuvieron inalterada su temperatura de fusión. El análisis microscópico reveló que la adhesión PLA/fibra era más fuerte en el caso de las fibras tratadas. Contradictoriamente, los composites con fibras no tratadas presentaron una estabilidad térmica ligeramente superior. La absorción de agua aumentó al hacerlo el porcentaje de incorporación de las fibras, siendo mayor en el caso de las fibras no tratadas respecto a las que tenían tratamiento.

Palabras clave: *Residuos de olivo, lignocelulosa, hidrólisis, fibra celulósica, biocomposites, metodología de superficie de respuesta.*

5.1.2. Introducción

La biomasa vegetal está compuesta principalmente por hemicelulosa, lignina y celulosa, siendo esta última de suma importancia debido a su amplia gama de aplicaciones industriales. La celulosa es un polímero renovable y biodegradable que abunda en la naturaleza (Dunlop *et al.*, 2018; Klemm *et al.*, 2005; Tezcan & Atici, 2017). Para recuperar la

celulosa de la biomasa vegetal, es necesario eliminar los componentes no celulósicos, la hemicelulosa y la lignina. En particular, como la lignina se une más fuertemente a las fibras celulósicas e impide el ataque químico de la celulosa, los métodos de aislamiento de la celulosa se han centrado principalmente en estrategias de deslignificación. Las duras condiciones de procesamiento, así como las implicaciones medioambientales asociadas a los procesos industriales más utilizados (pulpa Kraft y Organosolv) han llevado, en los últimos años, a la búsqueda de métodos más sostenibles. Por ejemplo, Tezcan y Atici (2017) lograron un enriquecimiento de celulosa del 30 al 81 % en peso y una deslignificación del 84 % en peso, empleando residuos de hojas caídas y realizando una irrigación de los mismos con una disolución acuosa de NaOH (Tezcan & Atici, 2017). Recientemente, se ha extraído celulosa microcristalina (MCC) de tejidos de algodón de desecho mediante un proceso hidrotérmico en el que el agua no sólo actúa como reactivo, sino también como catalizador, lo que permite reducir el consumo de energía (Shi *et al.*, 2018). Sin embargo, estos métodos pueden llevar mucho tiempo o ser difíciles de aplicar a escala industrial.

Algunos estudios han propuesto el tratamiento con clorito sódico acidificado como el primer paso en la deslignificación de la biomasa lignocelulósica (Foo *et al.*, 2020; Kian *et al.*, 2020b). Sin embargo, en este proceso son necesarias varias repeticiones para conseguir una deslignificación eficaz (Foo *et al.*, 2020). Asimismo, los elevados riesgos medioambientales asociados al uso de productos químicos clorados han impulsado la búsqueda de alternativas más sostenibles, como la hidrólisis con ácidos diluidos (Sun *et al.*, 2005). Seleccionando las condiciones de operación adecuadas, la hidrólisis ácida permite obtener algunas ventajas sobre otros tratamientos, como el bajo coste y la posibilidad de operar con concentraciones diluidas, reduciendo así el impacto medioambiental (Kim *et al.*, 2001). En cuanto a la selección de reactivos, el HNO_3 constituye una de las mejores opciones debido a que, cuando el proceso se realiza en condiciones óptimas, el tiempo de reacción necesario es menor que cuando se utiliza H_2SO_4 o HCl (Rodríguez-Chong *et al.*, 2004). En este sentido, el HNO_3 se ha descrito como un producto químico eficaz tanto para el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica antes del proceso de pulpeo (Evans *et al.*, 2019; Rodríguez-Chong *et al.*, 2004; Trilokesh & Uppuluri, 2019), como para la purificación de

la pulpa de celulosa (Morán *et al.*, 2008; Rosa *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2005). Alternativamente, se puede obtener un residuo con un alto contenido en celulosa combinando tratamientos ácidos y alcalinos. El primer paso comprende la hidrólisis ácida de la biomasa lignocelulósica para eliminar principalmente la hemicelulosa, y el segundo paso utiliza un agente alcalino para extraer la lignina (Cavali *et al.*, 2020; Vadivel *et al.*, 2017).

Acondicionar los olivos después de la cosecha recortando adecuadamente sus ramas es esencial para maximizar la productividad del cultivo, así como el ciclo de vida de la planta. En línea con las prácticas más ecológicas de la agricultura moderna, la valorización de los residuos agrícolas, como la poda del olivo (OTP) para diferentes aplicaciones, es cada vez más frecuente en los sistemas de gestión de residuos de las explotaciones agrícolas. Se estima que la poda del olivar, para aumentar la productividad de los cultivos, produce un volumen de biomasa de OTP de unos 2.000–3.000 kg/ha. Como consecuencia de la intensa producción de aceite de oliva, grandes cantidades de residuos de biomasa OTP se generan como subproducto en los olivares cada año en España, especialmente en la región de Andalucía (sur de España) que mantiene una superficie de olivar prácticamente constante superando las 1.500.000 ha. A pesar de que el uso de OTP para generación eléctrica ha experimentado un importante incremento en la última década, este subproducto está siendo desaprovechado. Actualmente, el uso actual de este tipo de biomasa sólo alcanza el 30 % de todo su potencial con grandes diferencias entre zonas geográficas, lo que determina que en algunas regiones su uso sea inexistente. Por ello, la quema en los campos y su uso como cubierta vegetal del suelo siguen siendo las únicas opciones para los agricultores de aquellas zonas sin acceso a centrales de biomasa (Agencia Andaluza de la Energía, 2021).

Hasta la fecha, existen pocos estudios en los que se haya llevado a cabo el aislamiento de celulosa a partir de residuos de OTP en los cuales se obtenga un elevado porcentaje de celulosa en el producto final. Njeh *et al.* (2022), llevaron a cabo el aislamiento de la celulosa del residuo de OTP mediante un tratamiento alcalino seguido de un proceso de blanqueamiento, obteniendo un producto final con una cristalinidad máxima del 40 % (Njeh *et al.*, 2022). Kian *et al.* (2020) consiguieron obtener un producto final con un contenido

en celulosa de hasta el 80 %, invirtiendo el orden de los tratamientos anteriores, detectando un contenido en hemicelulosa cercano al 10 % (Kian *et al.*, 2020b). Otro estudio analizó el efecto de un tratamiento para obtención de MCC mediante la combinación de hidrólisis alcalina y ácida, seguidas de blanqueamiento, obteniéndose una celulosa con elevada cristalinidad (74 %) (Kian *et al.*, 2020a).

En los últimos años, los composites poliméricos reforzados con fibras naturales han cobrado gran importancia debido a sus propiedades más respetuosas con el medio ambiente, sus propiedades mecánicas y sus costes de producción relativamente bajos, entre otras (Bhasney *et al.*, 2020b). Kumar *et al.* (2022) estudiaron el efecto de la incorporación de fibras vegetales de bambú como refuerzo en las propiedades de una matriz polimérica de PLA (Kumar *et al.*, 2022). Fico *et al.* (2022) realizaron un estudio para la fabricación de un filamento a base de PLA reforzado con polvo de madera de olivo (OW) entre un 10 y 20 % en peso, informando de un descenso en las propiedades de flexión debido a la escasa adhesión entre el OW y la matriz polimérica (Fico *et al.*, 2022). Otros autores analizaron las propiedades de composites híbridos resultantes de incorporar fibras de OTP y de limón en una matriz de polipropileno y polietileno, estudiando su viabilidad en aplicaciones estructurales (AL-Oqla, 2021). Sarmin *et al.* (2022) llevaron a cabo la fabricación y caracterización de algunos composites híbridos utilizando residuos de aceituna y fibras de bambú como refuerzo, y resina epoxi como matriz polimérica (Sarmin *et al.*, 2022).

Las fibras de celulosa han recibido especial atención debido a su contribución a la estabilidad del comportamiento térmico, la mejora de la resistencia a la tracción de los biocomposites y su compatibilidad con la matriz polimérica (Kian *et al.*, 2020a). Algunos trabajos aportan resultados prometedores, en términos de mejora de las propiedades mecánicas, registrando un aumento de la resistencia a la tracción, mediante la introducción de refuerzos lignocelulósicos con un alto contenido de celulosa en una matriz de PLA (Termizi *et al.*, 2022). Nurazzi *et al.* (2022) estudiaron las propiedades térmicas de los compuestos PLA/celulosa, concluyendo que la celulosa actúa como agente de nucleación, aumentando la tasa de cristalización y mejorando las propiedades térmicas del material compuesto (Nurazzi *et al.*, 2022). Sin embargo, no se ha encontrado ningún estudio que se

haya centrado específicamente en la incorporación de residuos de madera de OTP con un alto contenido en celulosa en matrices poliméricas.

Dado que la biomasa OTP está claramente infrutilizada para fines industriales, en este capítulo de esta Tesis Doctoral se aborda el aislamiento de una fracción celulósica de alta pureza mediante dos etapas consistentes en la hidrólisis con HNO_3 diluido seguida de un tratamiento alcalino. Las condiciones experimentales óptimas de la reacción ácida (tiempo, temperatura y concentración de ácido) para maximizar la hidrólisis de la hemicelulosa y la lignina, minimizando al mismo tiempo, la eliminación de la celulosa, se identificaron utilizando la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR). Posteriormente, las fibras obtenidas se hidrolizaron con NaOH para obtener un residuo celulósico de alta pureza. Otro objetivo contemplado en este capítulo es la fabricación de biocomposites basados en PLA utilizando estas fibras tratadas como refuerzo y analizar el efecto de la purificación del contenido de celulosa en las propiedades termo-mecánicas de los materiales resultantes. Se seleccionó la matriz de PLA por ser biodegradable, estar disponible comercialmente a gran escala y tener un amplio abanico de aplicaciones potenciales en diferentes sectores como el de fabricación aditiva, automoción, sanidad, medicina o materiales en contacto con alimentos.

5.1.3. Experimental

Materiales

La biomasa de OTP se recogió en una zona de cultivo situada cerca de la localidad de Martos (Jaén) en marzo de 2021, coincidiendo con la época de poda. En esta investigación, se seleccionaron las ramas acumuladas tras la poda de un gran número de olivos de entre 15 y 20 años. Los reactivos HNO_3 (Puriss. p. a., 65–67 %) y pellets de NaOH (≥ 99 %), utilizados para las reacciones de hidrólisis, y H_2SO_4 (disolución acuosa al 72 % p/p), usado para la caracterización química de las fibras, se adquirieron a DICSA S.L. (España). El biopolímero PLA INGENIO 3251D (NatureWorks LLC, Estados Unidos), se seleccionó como matriz

polimérica para la fabricación de los biocomposites debido principalmente a su buen equilibrio en términos de propiedades para el compounding y el moldeo por inyección.

Acondicionamiento de la biomasa OTP

Para obtener una biomasa compuesta por fibras de madera con un tamaño de partícula dentro de un rango adecuado, las ramas se sometieron a un proceso de acondicionamiento. En primer lugar, las ramas secas se procesaron "in situ" en la explotación utilizando una trituradora de poda de la serie PMA-CR (PROMAGRI, La Carlota, España) para reducir su tamaño a una longitud máxima de 30–40 cm. Esto facilitó su transporte, además de eliminar la mayor parte de las hojas. El resto de las hojas que permanecían en la biomasa se retiraron manualmente de la madera. A continuación, el producto resultante se procesó en una astilladora de madera (modelo Arborist 150; GreenMech Ltd., Alcester, Reino Unido) para adaptar el tamaño de las ramas hasta un máximo de 20 cm de longitud. Tras el primer proceso de triturado, estas ramas de longitud corta se molieron en un molino de corte modelo SM11 (Retsch Mühle Dietz-Motoren GmbH and Co. KG, Hann, Alemania) y tamizadas haciendo uso de una tamizadora modelo Vibro (Retsch GmbH and Co. KG, Hann, Alemania) en el laboratorio, mediante un proceso previamente optimizado que permitió eliminar las fracciones no deseadas y obtener el máximo porcentaje de la fibra final dentro del rango de tamaño de partícula objetivo (Mateo *et al.*, 2014). Más concretamente, se seleccionaron las fibras retenidas en el espacio situado entre los tamices de 0,425 y 0,600 mm de abertura nominal. La Figura 5.1.1 muestra las diferentes etapas del proceso de acondicionamiento de la biomasa OTP.



Figura 5.1.1. Proceso de acondicionamiento OTP.

Aislamiento de celulosa a partir de biomasa OTP

La extracción de celulosa de la biomasa de OTP se logró mediante un proceso en dos etapas consistente en una hidrólisis ácida seguida de una hidrólisis alcalina. Ambos tratamientos de hidrólisis, descritos un poco más adelante, se llevaron a cabo bajo agitación mecánica en un reactor de vidrio de 1000 cm³ en el que la disolución, ácida o alcalina, y las fibras OTP seleccionadas se añadieron en una proporción sólido/líquido 1:10.

Hidrólisis ácida. Optimización de las condiciones experimentales. El tratamiento ácido se llevó a cabo con HNO₃ a diferentes concentraciones, y a distintas condiciones de tiempo y temperatura de reacción (Tabla 5.1.1). Una vez completada la hidrólisis, la fracción sólida resultante se separó por filtración y se lavó con abundante agua para eliminar el exceso de ácido. Tras el proceso de lavado se dispuso al aire para su secado a temperatura ambiente, almacenándose en bolsas herméticas hasta su posterior análisis.

Por conveniencia, la biomasa de OTP tras la hidrólisis ácida se etiquetó como OTP-AH. El rendimiento de la reacción de hidrólisis ácida ($Yield_{AH}$) se calculó como se muestra en la Ecuación 5.1.1.

$$Yield_{AH}(\%) = \frac{m_{OTP-AH}}{m_{OTP}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 5.1.1}$$

Donde m_{OTP-AH} y m_{OTP} son el peso (g) de la biomasa OTP antes y después del proceso de hidrólisis, respectivamente.

Con el objetivo de eliminar la mayor cantidad posible de hemicelulosa y lignina, para la obtención una biomasa con elevado contenido en celulosa, se aplicó MSR para determinar las mejores condiciones experimentales para las variables estudiadas: tiempo de reacción (t), temperatura de reacción (T) y concentración de HNO₃ (c). El enfoque utilizado consistió en un diseño central compuesto centrado en las caras (DCC) con 17 experimentos, incluyendo tres réplicas en el punto central (AH_{1-17}). La Tabla 5.1.1 muestra la matriz resultante para el diseño de experimentos (DOE), incluyendo tanto los valores codificados como los reales de las tres variables independientes. Por otro lado, se utilizaron como variables de

respuesta los porcentajes de celulosa, hemicelulosa y lignina hidrolizados (Y_{cell} , Y_{hemi} e Y_{lig}) calculados como la diferencia entre sus contenidos en la biomasa OTP antes y después del proceso AH (ver apartado de *Composición Química* en este capítulo), así como su índice de cristalinidad (Crl) calculado por difracción de rayos X (DRX). El análisis numérico y gráfico de los resultados obtenidos se realizó mediante los programas STATISTICA v8.0 (Statsoft, Tulsa, EE.UU.) y Design-Expert v6.0 (Stat-Ease, Inc., Minneapolis, EE.UU.). La relación entre las funciones de respuesta y las variables codificadas se describe mediante la siguiente ecuación polinómica de segundo grado (Ecuación 5.1.2):

$$Y = \beta_0 + \beta_i \sum x_i + \beta_{ii} \sum x_i^2 + \beta_{ij} \sum x_i x_j \quad \text{Ec. 5.1.2}$$

Donde Y es la función de respuesta específica, x_i y x_j son variables independientes, β_0 es una constante, β_i , β_{ii} y β_{ij} son coeficientes lineales, cuadráticos y de interacción, respectivamente.

Hidrólisis alcalina (BH). Una vez seleccionadas las mejores condiciones experimentales para la AH, la biomasa resultante se hidrolizó mediante una reacción alcalina con NaOH. En este caso, se evaluaron dos condiciones de trabajo diferentes: i) NaOH 2 % p/v, a 60 °C durante 90 min (BH_1); y ii) NaOH 6 % p/v, a 75 °C durante 105 min (BH_2). En cuanto al proceso BH, la biomasa totalmente hidrolizada (OTP-BH) se filtró, se lavó con agua hasta alcanzar un pH neutro, se secó a temperatura ambiente y se almacenó adecuadamente hasta su caracterización. Además, el rendimiento de la reacción alcalina ($Yield_{BH}$) se calculó haciendo uso de la Ecuación 5.1.3.

$$Yield_{BH}(\%) = \frac{m_{OTP-BH}}{m_{OTP-AH}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 5.1.3}$$

Donde m_{OTP-AH} es el peso (g) de la biomasa OTP tras la reacción AH seleccionada como óptima, y m_{OTP-BH} el peso (g) de la biomasa OTP tras el tratamiento BH.

Tabla 5.1.1. Matriz del diseño experimental realizado para el proceso AH (valores codificados de las variables independientes entre paréntesis) y resultados obtenidos para las variables de respuesta.

Ref.	<i>t</i> (min)	<i>T</i> (°C)	<i>c</i> (% p/v)	<i>Y_{cell}</i> (%)	<i>Y_{hemi}</i> (%)	<i>Y_{lig}</i> (%)	<i>Crl</i> (%)	<i>Yield_{AH}</i> (%)
AH ₁	120 (-1)	60 (-1)	2 (-1)	19,29	29,48	10,88	44,39	80,23
AH ₂	240 (1)	60 (-1)	2 (-1)	25,19	33,35	17,33	42,50	74,86
AH ₃	120 (-1)	90 (1)	2 (-1)	37,00	71,19	18,34	53,46	57,01
AH ₄	240 (1)	90 (1)	2 (-1)	41,49	71,47	59,38	55,28	45,41
AH ₅	120 (-1)	60 (-1)	8 (1)	38,67	57,94	58,46	53,99	53,44
AH ₆	240 (1)	60 (-1)	8 (1)	39,45	56,26	56,64	51,69	55,97
AH ₇	120 (-1)	90 (1)	8 (1)	38,83	85,03	84,41	62,67	31,89
AH ₈	240 (1)	90 (1)	8 (1)	38,37	87,33	90,36	63,92	30,90
AH ₉	95,4 (-1,41)	75 (0)	5 (0)	35,57	54,77	53,10	54,03	58,99
AH ₁₀	264,6 (1,41)	75 (0)	5 (0)	43,20	70,79	69,26	55,68	47,50
AH ₁₁	180 (0)	53,85 (-1,41)	5 (0)	26,26	31,20	27,46	45,84	77,67
AH ₁₂	180 (0)	96,15 (1,41)	5 (0)	38,03	85,62	81,93	60,79	35,28
AH ₁₃	180 (0)	75 (0)	0,77 (-1,41)	30,62	48,95	19,37	46,68	76,58
AH ₁₄	180 (0)	75 (0)	9,23 (1,41)	46,25	81,72	79,96	58,82	39,69
AH ₁₅	180 (0)	75 (0)	5 (0)	40,29	68,12	65,96	53,46	57,50
AH ₁₆	180 (0)	75 (0)	5 (0)	38,96	68,27	67,39	53,67	47,52
AH ₁₇	180 (0)	75 (0)	5 (0)	39,62	68,20	66,68	51,38	51,43

Caracterización de la biomasa OTP en cada fase de tratamiento

Humedad y contenido de cenizas. Los contenidos de humedad y cenizas de las muestras de biomasa (OTP, OTP-AH y OTP-BH) se determinaron según los métodos descritos por "Technical Association of the Pulp and Paper Industries" (TAPPI T12 os-75 y TAPPI T15 os-58, respectivamente). El proceso consistió en secar 1 g de muestra en una estufa a 105 °C hasta pesada constante. A continuación, la muestra seca se introduce en un horno de mufla y se incinera a 600 °C durante 4 h. Los contenidos de humedad y cenizas se calcularon de acuerdo con las Ecuaciones 5.1.4 y 5.1.5:

$$\text{Humedad (\% en peso)} = \frac{m_{105}}{m} \cdot 100 \quad \text{Ec. 5.1.4}$$

$$\text{Cenizas (\% en peso)} = \frac{m_{600}}{m} \cdot 100 \quad \text{Ec. 5.1.5}$$

Donde m es el peso (g) de la muestra (~1 g), m_{105} es el peso de OTP seca y m_{600} es el peso (g) de la ceniza obtenida tras la incineración.

Composición química. La composición química de las fibras OTP, OTP-AH y OTP-BH se determinó por duplicado siguiendo la metodología propuesta por Browning (1967) con algunas modificaciones (Browning, 1967). El procedimiento consistió en hidrolizar 2 g de muestra en 10 mL de una disolución al 72 % v/v de H₂SO₄ bajo agitación suave durante 7 min utilizando un matraz de 50 mL sumergido en un baño de agua a 60 °C. Posteriormente, se añadieron cuidadosamente 275 mL de agua destilada para diluir el ácido, y la disolución se transfirió inmediatamente a un matraz Erlenmeyer de 1 L. El matraz se selló adecuadamente y se esterilizó en autoclave (modelo AE-110- DRY, RAYPA) a 1,11 atm y 121 °C durante 45 min. La disolución resultante (hidrolizado) se enfrió a temperatura ambiente y se filtró utilizando un papel de filtro estriado. El residuo sólido se lavó con agua destilada, y el volumen final del filtrado + agua de lavado se ajustó a 500 mL con un matraz aforado. Tanto el residuo sólido como el hidrolizado se utilizaron para diferentes análisis.

Los diferentes hidrolizados obtenidos se utilizaron para la determinación de carbohidratos (D-glucosa, D-xilosa y L-arabinosa) inyectando una alícuota de 20 µL de

muestra filtrada (filtros de jeringa de nylon de 0,22 μm ; Branchia) en un sistema de cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) (Shi-madzu Prominence Series 20) equipado con un muestreador automático refrigerado (SIL-20AHT) y un índice de refracción (RID-10A). La separación cromatográfica se llevó a cabo en una columna Aminex HPX-87H (300 $\times$ 7,8 mm) (Bio-Rad Laboratories Ltd) a una temperatura de horno de 45 °C utilizando H_2SO_4 0,005 M a un caudal de 0,6 mL/min como fase móvil. Se utilizaron las expresiones matemáticas propuestas en otro estudio para calcular los porcentajes de celulosa y hemicelulosa de la biomasa en peso seco (Irick *et al.*, 1988).

Por otro lado, el residuo sólido se utilizó para la determinación de lignina insoluble en ácido o Klason tal y como se indica en la referencia (Rocha & Curvelo, 2000). El residuo se secó a 105 °C hasta peso constante y se incineró en un horno de mufla a 600 °C durante 4 h para descartar probables interferencias producidas por la presencia de cenizas. El porcentaje de lignina insoluble en ácido en las muestras de OTP (en % en peso seco) se calculó siguiendo la Ecuación 5.1.6.

$$\text{Klason Lignina (\% en peso)} = \frac{m_{105} - m_{600}}{m_{OTP}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 5.1.6}$$

Donde m_{105} es el peso (g) del residuo sólido seco, m_{600} es el peso (g) de la ceniza obtenida tras la incineración y m_{OTP} es el peso de la biomasa OTP seca correspondiente (~2 g).

Microscopía electrónica de barrido. Se utilizó microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) (modelo Merlin, Carl Zeiss) para observar la morfología superficial de las fibras de OTP. Además, se evaluaron los efectos de los tratamientos químicos sobre las características morfológicas de las fibras comparando las micrografías de OTP sin tratar, después de AH y después de BH. Las fibras de biomasa se colocaron en el soporte de la muestra, se secaron en un horno a 60 °C durante 2 h y se recubrieron con oro utilizando un recubridor por pulverización catódica al vacío (modelo Q150 T ES, Quorum Technologies). El análisis de las muestras se realizó a una tensión de aceleración de 15 kV.

Espectroscopia infrarroja transformada de Fourier. La identificación de grupos funcionales en las muestras de biomasa y los cambios químicos producidos tras los tratamientos de hidrólisis se evaluaron mediante espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FT-IR) (espectrofotómetro Tensor 27, Bruker). Antes del análisis, las muestras se molieron y se forzaron a pasar por un tamiz de 0,5 mm (molino ultracentrífugo ZM 200; Retsch). Los espectros FT-IR se registraron en el intervalo de 4000–400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y una acumulación de 32 escáneres. Todos los análisis se realizaron en el modo de reflexión total atenuada (ATR).

Difracción de rayos X. Para determinar la cristalinidad de las fibras OTP, OTP-AH y OTP-BH, las muestras se analizaron mediante la técnica de DRX con un difractómetro de rayos X Empyrean (Malvern PANalytical, Reino Unido). Además, se utilizaron difractogramas de rayos X para controlar la eficacia del proceso de aislamiento de la celulosa. Cada material fue sometido a un proceso de molienda (molino ultracentrífugo ZM 200; Retsch) y cribado en un tamiz de 0,5 mm antes del análisis. Las muestras pulverizadas se colocaron en el portamuestras de forma nivelada para obtener una exposición total y uniforme a los rayos X. El escaneado se realizó a temperatura ambiente con una fuente de radiación monocromática Cu-K α en el intervalo 2 θ de 5–40 °, a una velocidad de 2 °/min y un tiempo total de exploración de 17,5 min. Los valores de *CrI* de las diferentes muestras se determinaron de acuerdo con la metodología propuesta en otro estudio (Segal *et al.*, 1959) a partir de la Ecuación 5.1.7.

$$CrI (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 5.1.7}$$

Donde I_{002} es la intensidad máxima del pico de difracción de red (002) correspondiente tanto a la fase amorfa como a la cristalina, e I_{am} representa la intensidad dispersada por la parte amorfa. Tanto I_{002} como I_{am} se sitúan en 2 θ aproximadamente de 22 ° y 18 °, respectivamente (Johar *et al.*, 2012; Kassab *et al.*, 2020; Tanpichai *et al.*, 2019).

Análisis termogravimétrico (TGA). La estabilidad térmica de las diferentes fibras se determinó en un analizador termogravimétrico (TGA Q500; TA Instruments) pesando 10–20

mg de muestra pulverizada en portamuestras de alúmina. Todas las mediciones se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno a un flujo de 50 mL/min calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 1.000 °C a una velocidad de 10 °C/min.

Fabricación de los biocomposites

Como aditivo de proceso (PA) se utilizó BYK MAX-P 4101 (BYK-Chemie GmbH, Alemania) con el objetivo de mejorar la procesabilidad de la mezcla, así como la distribución de las fibras en la matriz polimérica (Jurado-Contreras *et al.*, 2022). Antes de preparar los biocomposites, se eliminó la humedad tanto del OTP tratado (OTPBH₂) como del OTP no tratado, secándolos en un horno durante 24 h a 60 °C, tiempo suficiente para alcanzar un peso constante. Los gránulos de PLA se secaron en un secador KKT 75 (KOCH, Alemania) en las siguientes condiciones: 45 °C durante 5 h. Los biocomposites se fabricaron utilizando dos porcentajes diferentes de OTP y OTPBH₂, 5 y 15% en peso. El PLA bruto y la composición de los diferentes biocomposites fabricados se muestran en la Tabla 5.1.2. El proceso de fabricación se llevó a cabo en una línea de extrusión-peletizado Mini E-Lab 22 (Eur.Ex.Ma, Italia), utilizando los parámetros detallados en la Tabla 5.1.3. El material de control, PLA bruto, también se procesó en la línea de extrusión en las mismas condiciones que el proceso de fabricación de los biocomposites (Tabla 5.1.3) con el fin de obtener una referencia adecuada para la comparación.

Una vez obtenidos los gránulos de PLA (control) y los biocomposites, se fabricaron las probetas necesarias, para cada uno de los materiales mediante moldeo por inyección, para llevar a cabo los diferentes ensayos de caracterización. Antes del proceso de moldeo por inyección, se eliminó la humedad de los materiales en un secador KKT 75 (KOCH, Alemania) en las siguientes condiciones: 45 °C durante 5 h. El equipo utilizado para llevar a cabo el proceso de inyección fue una inyectora ENGEL Victory 28 (Engel Holding GmbH, Austria) y las probetas obtenidas fueron aquellas cuyas dimensiones cumplían las normas UNE-EN ISO 527-2 y 179-1, respectivamente.

Tabla 5.1.2. Composición del PLA y los biocomposites con OTP y OTP/BH₂.

Ref.	PLA (%)	OTP (%)	OTPBH ₂ (%)	PA (%)
PLA (Control)	98,5	–	–	1,5
5OTP/PLA	93,5	5,0	–	1,5
5OTPBH ₂ /PLA	93,5	–	5,0	1,5
15OTP/PLA	83,5	15,0	–	1,5
15OTPBH ₂ /PLA	83,5	–	15,0	1,5

Tabla 5.1.3. Parámetros del proceso de fabricación del PLA y los biocomposites con OTP y OTP/BH₂.

Temperatura (°C)						Velocidad del extrusor (rpm)
Zona I	Zona II	Zona III	Zona IV	Zona V	Zona VI	
145	145	150	150	145	140	135
						150

Caracterización del PLA y los biocomposites

Propiedades mecánicas. Se determinaron las propiedades de tracción según lo establecido en la norma UNE-EN ISO 527-2 utilizando una máquina de ensayo universal Tinius Olsen 10KS y probetas de 75 mm de longitud y 2 mm de espesor de tipo haltere 1BA. La determinación de la resistencia al impacto Charpy se realizó haciendo uso de un medidor Izod IMPats 2281 (Metrotec, España) siguiendo las especificaciones definidas en la norma UNE-EN ISO 179-1, utilizando probetas de 80 x 10 x 4 mm.

Análisis estructural y morfológico. La composición de los biocomposites se determinó por DRX en un equipo Empyrean con un detector PIXcel-3D de PANalytical (Malvern PANalytical, Reino Unido), registrando un rango 2θ de 10 a 60 ° con un tamaño de paso de 0,02. Las identificaciones de los enlaces químicos más relevantes para comprender la estructura de los materiales se determinaron utilizando ATR-FTIR Vertex 70 (Bruker, Estados Unidos). Los barridos se realizaron en el rango de números de onda de 4000–400 cm⁻¹. Las

imágenes SEM del PLA (Control) y de los diferentes biocompuestos sometidos a ensayos mecánicos se obtuvieron utilizando el mismo equipo y metodología descrita anteriormente en la sección *Microscopía electrónica* de barrido de este Capítulo 5.1, con la diferencia de que las muestras no requirieron secado previo.

Propiedades térmicas. El comportamiento térmico de los materiales se determinó en un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) 822e Mettler Toledo (Mettler-Toledo, Suiza). Utilizando una rampa de temperatura de 5 °C/min, en modo de calentamiento, en el rango de 30–200 °C, una temperatura que se mantuvo durante unas tres horas, seguido de un posterior enfriamiento a 30 °C. Tras la obtención de las curvas DSC, se calcularon los valores de la temperatura de cristalización (T_c) y de la temperatura de fusión (T_m), correspondientes a los picos de la transición exotérmica a 90 °C y la transición endotérmica a ~170 °C, respectivamente. El porcentaje de cristalinidad se calculó utilizando Ecuación 5.1.8.

$$W_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{mc}} \cdot \frac{1}{f_{PLA}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 5.1.8}$$

Siendo ΔH_m (J/g) la entalpía de fusión del material analizado, calculada como el área bajo el pico endotérmico correspondiente a la fusión, ΔH_{mc} (J/g) la entalpía de fusión correspondiente a la muestra de PLA 100 % cristalino (93,7 J/g) (Dong *et al.*, 2014) y f_{PLA} la fracción en peso de PLA en el biocomposite. También se determinó la entalpía de cristalización (ΔH_c), como el área bajo el pico exotérmico relacionado con la cristalización del polímero.

La estabilidad térmica de los diferentes materiales (PLA control y biocomposites) se determinó mediante análisis TGA-DTG utilizando el mismo equipo y las mismas condiciones descritas en “Análisis Termogravimétrico”.

Absorción de agua. La capacidad de absorción de agua del PLA control y de los diferentes biocomposites se determinó mediante la inmersión de las muestras (cinco réplicas) en agua destilada (500 mL) a 23 ± 2 °C durante una semana (168 h). Antes de la inmersión, las muestras se secaron a 50 °C durante 72 h para asegurar la eliminación de la

humedad y se pesaron inmediatamente para obtener su masa inicial (m_0 , g). Posteriormente, las muestras se pesaron periódicamente (8, 24, 48, 72, 96 y 168 h) para obtener las curvas de absorción de agua de los materiales. Antes de pesarlas, se secó la superficie de las muestras con papel de filtro. La absorción de agua en cada intervalo se calcula haciendo uso de la Ecuación 5.1.9. Para la realización de este ensayo se utilizaron probetas de 80 x 10 x 4 mm. Siguiendo lo descrito en la norma UNE-EN ISO 62.

$$\text{Absorción de agua (\%)} = \left(\frac{m_i - m_0}{m_0} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec 5.1.9}$$

Donde m_i representa la masa (g) de la muestra en cada instante de muestreo.

5.1.4. Resultados y discusión

Composición química de la biomasa OTP

La determinación de la composición química de la biomasa no tratada es esencial para desarrollar una metodología eficaz que sea capaz de alcanzar los objetivos previstos, en este caso, la eliminación de los componentes no celulósicos y, por tanto, el aislamiento de la fracción celulósica.

Los análisis realizados mostraron que el OTP sin tratar contenía un 7 % en peso de humedad, y 0,178 % en peso de cenizas. Además, los contenidos de celulosa, hemicelulosa y lignina fueron de 31,53, 21,61 y 24,76 %, respectivamente, estos valores se encuentran dentro de los rangos normalmente encontrados para la biomasa leñosa (Negro *et al.*, 2015). En cuanto al contenido en celulosa de la biomasa OTP, de gran interés para este capítulo, otros autores recogen valores que oscilan entre el 22,30 y el 41,41 % en peso (Kian *et al.*, 2020b; Melikoğlu *et al.*, 2019; Requejo *et al.*, 2012; Sánchez-Gutiérrez *et al.*, 2020). Esta variabilidad en los datos puede atribuirse a las diferencias derivadas de la técnica de análisis de la composición química del OTP (Negro *et al.*, 2015).

Aislamiento del contenido de celulosa de la biomasa OTP

Optimización del proceso de hidrólisis ácida. Dependiendo del tratamiento realizado, se obtuvieron fibras de OTP de color marrón amarillento tras la hidrólisis con HNO_3 . Las Figuras 5.1.2 y 5.1.3, muestran el aspecto de las fibras tras la realización de cada tratamiento. En la Tabla 5.1.1 se recogen los porcentajes hidrolizados de celulosa (Y_{cell}), hemicelulosa (Y_{hemi}) y lignina (Y_{lig}), así como el rendimiento ($Yield_{\text{AH}}$) de cada uno de los tratamientos realizados. También, se pueden observar los valores de Crl de la biomasa OTP tras la hidrólisis con HNO_3 en las condiciones descritas en el DOE. Como se observa, el $Yield_{\text{AH}}$ varió en el rango 30,90–80,23 % coincidiendo los límites, con la hidrólisis con las condiciones más elevadas (AH_8) y más suaves (AH_1). Kian *et al.* (2020) obtuvieron un rendimiento de reacción del 47,6 % extrayendo fibras de OTP mediante un proceso convencional de blanqueamiento con clorito sódico y sosa en dos etapas (Kian *et al.*, 2020b).

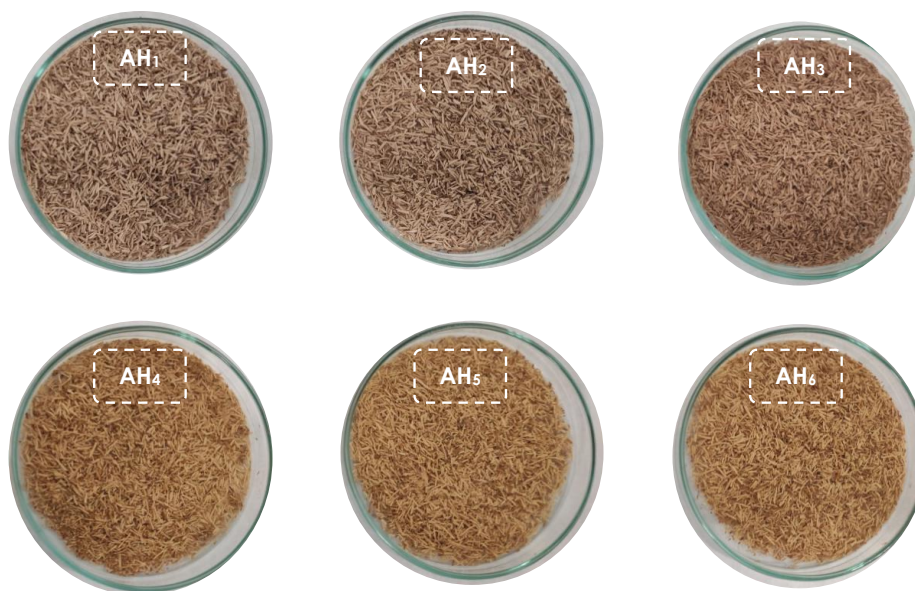


Figura 5.1.2. Fibras OTP tras los tratamientos ácidos (AH_{1-6}).



Figura 5.1.3. Fibras OTP tras los tratamientos ácidos (AH₇₋₁₇).

Los resultados de la Tabla 5.1.1 se utilizaron tanto para el análisis estadístico, como para predecir las ecuaciones de regresión cuadrática de las funciones de respuesta tras

eliminar los coeficientes no significativos y sustituir las variables codificadas por valores reales (Ecuaciones 5.1.10 a 5.1.13).

$$Y_{cell} = 38,99 + 1,79t + 4,15T + 4,54c - 3,83T^2 - 4,37Tc - 1,26tc \quad \text{Ec. 5.1.10}$$

$$Y_{hemi} = 65,68 + 2,28t + 17,93T + 10,63c - 3,92T^2 - 2,71Tc \quad \text{Ec. 5.1.11}$$

$$Y_{lig} = 64,49 + 6,21t + 15,53T + 22,49c - 5,81T^2 - 8,34c^2 + 5,29Tt - 5,42tc \quad \text{Ec. 5.1.12}$$

$$CrI = 52,84 + 0,10t + 5,33T + 4,49c + 0,83t^2 + 0,91Tt \quad \text{Ec. 5.1.13}$$

En la Figura 5.1.4 se muestra la representación de los valores obtenidos del DOE frente a los predichos por las ecuaciones cuadráticas para cada variable de respuesta considerada. Como se observa, la significación estadística del modelo queda confirmada por los elevados valores de los coeficientes de regresión ($R^2 \geq 0,976$) y de los coeficientes de regresión ajustados ($R^2_{adj} \geq 0,959$). Esto indica que los modelos de regresión cuadrática de las variables de respuesta tienen una buena validación estadística para la predicción de experimentos en las condiciones utilizadas en este estudio (Jiménez *et al.*, 1999; Neto *et al.*, 2005; Trinh *et al.*, 2017).

Los efectos de las variables independientes en la respuesta se representan mediante los coeficientes lineales, cuadráticos y combinados de las ecuaciones de regresión, y mediante los gráficos MSR que se construyeron variando los valores de t y T , y manteniendo la variable c en los tres niveles ensayados (Figuras 5.1.5 y 5.1.6). De la Figura 5.1.5 se deduce claramente que, entre todas las variables de respuesta, Y_{cell} es notablemente, la más sensible a la variación de la concentración de ácido en el medio de reacción, ya que para $c = 1$ la forma adoptada por la superficie de respuesta es completamente distinta de las correspondientes a un valor de $c = 0$ y $c = -1$, respectivamente, que también son diferentes de entre sí. Estas curvas MSR identificaron el óptimo Y_{hemi} e Y_{lig} , al tiempo que se mantenía una eliminación de celulosa relativamente baja. Y_{cell} osciló entre el 19,29 % para el tratamiento AH_1 , condiciones más suaves, y el 46,25 % para el tratamiento AH_{14} , que consistió en la mayor concentración de HNO_3 y t y T intermedios. Por otra parte, los valores máximos

de Y_{hemi} e Y_{lig} fueron 87,33 y 90,36 %, respectivamente, ambos obtenidos para la realización del experimento AH_8 con $c = 8$ %, $T = 90$ °C y $t = 240$ min.

En definitiva, el aumento de t , T o c condujo a un aumento de Y_{cell} , Y_{hemi} e Y_{lig} (Ecuaciones 5.1.10–5.1.12; Figura 5.1.5). Cabe destacar los valores más altos de estos coeficientes para Y_{hemi} e Y_{lig} , especialmente para T y c , y el menor efecto de t , confirmando así que el tiempo de reacción influyó menos en la hidrólisis de la biomasa lignocelulósica (Dou *et al.*, 2021). Además, aunque la hemicelulosa y la lignina se hidrolizaron más fácilmente, las cadenas de celulosa también fueron atacadas por el HNO_3 en distinta medida dependiendo de las condiciones utilizadas (Tabla 5.1.1). Por otra parte, el término cuadrático T^2 produjo una disminución significativa de la hidrólisis de los tres componentes (Ecuaciones 5.1.10–5.1.12), que fue más pronunciado en el caso de Y_{cell} , especialmente con la concentración más alta de HNO_3 (Figura 5.1.5.b). Además, el valor negativo del coeficiente c^2 indica un efecto decreciente sobre Y_{lig} (Ecuación 5.1.12). Sin embargo, el efecto de t^2 sobre Y_{cell} , Y_{hemi} e Y_{lig} no fue significativo. Las variables que afectan al valor de Crl fueron los tres términos lineales, el coeficiente cuadrático t^2 y el efecto combinado $T \cdot t$ (Ecuación 5.1.13). Todos estos coeficientes mostraron una influencia positiva sobre el valor Crl , especialmente T y c , lo que concuerda con la eliminación de hemicelulosa y lignina de la biomasa OTP. De nuevo, la influencia de t en los valores de Crl de las fibras OTP hidrolizadas fue prácticamente despreciable (Figura 5.1.6). A partir de estos resultados y, a pesar de que el rendimiento AH era bajo (Tabla 5.1.1), se seleccionó el tratamiento AH_8 como óptimo para maximizar Y_{hemi} e Y_{lig} , obteniendo así una muestra de OTP enriquecida en celulosa. Las fibras de OTP tras el tratamiento AH_8 contenían 63,32 % en peso de celulosa, 8,92 % en peso de hemicelulosa y un 7,78 % en peso de lignina. Sustituyendo las condiciones experimentales específicas de AH_8 ($t = 1$; $T = 1$; $c = 1$) en las ecuaciones de regresión, se obtuvieron valores de Y_{cell} , Y_{hemi} , Y_{lig} y Crl de 40,01, 89,89, 94,44 y 64,50 %, respectivamente, que son ligeramente superiores a los del experimento. Más concretamente, los valores predichos de Y_{cell} , Y_{hemi} , Y_{lig} y Crl fueron un 4, 3, 5 y 1 % superiores. Estas ligeras diferencias verificaron una vez más el buen ajuste de los modelos de regresión con los experimentos.

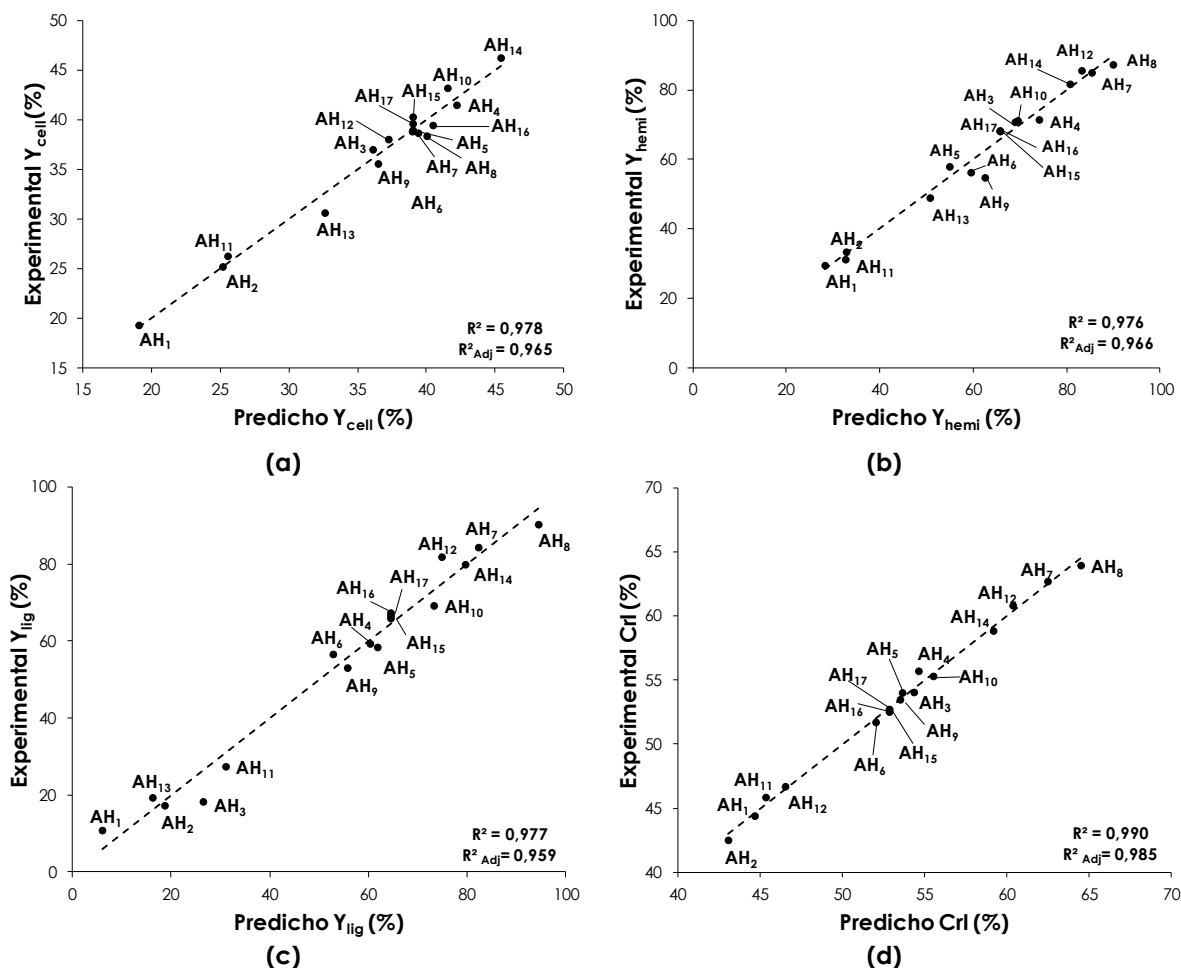


Figura 5.1.4. Resultados experimentales frente a los predichos por los modelos para: (a) Y_{cell} ; (b) Y_{hemi} ; (c) Y_{lig} ; (d) CrI .

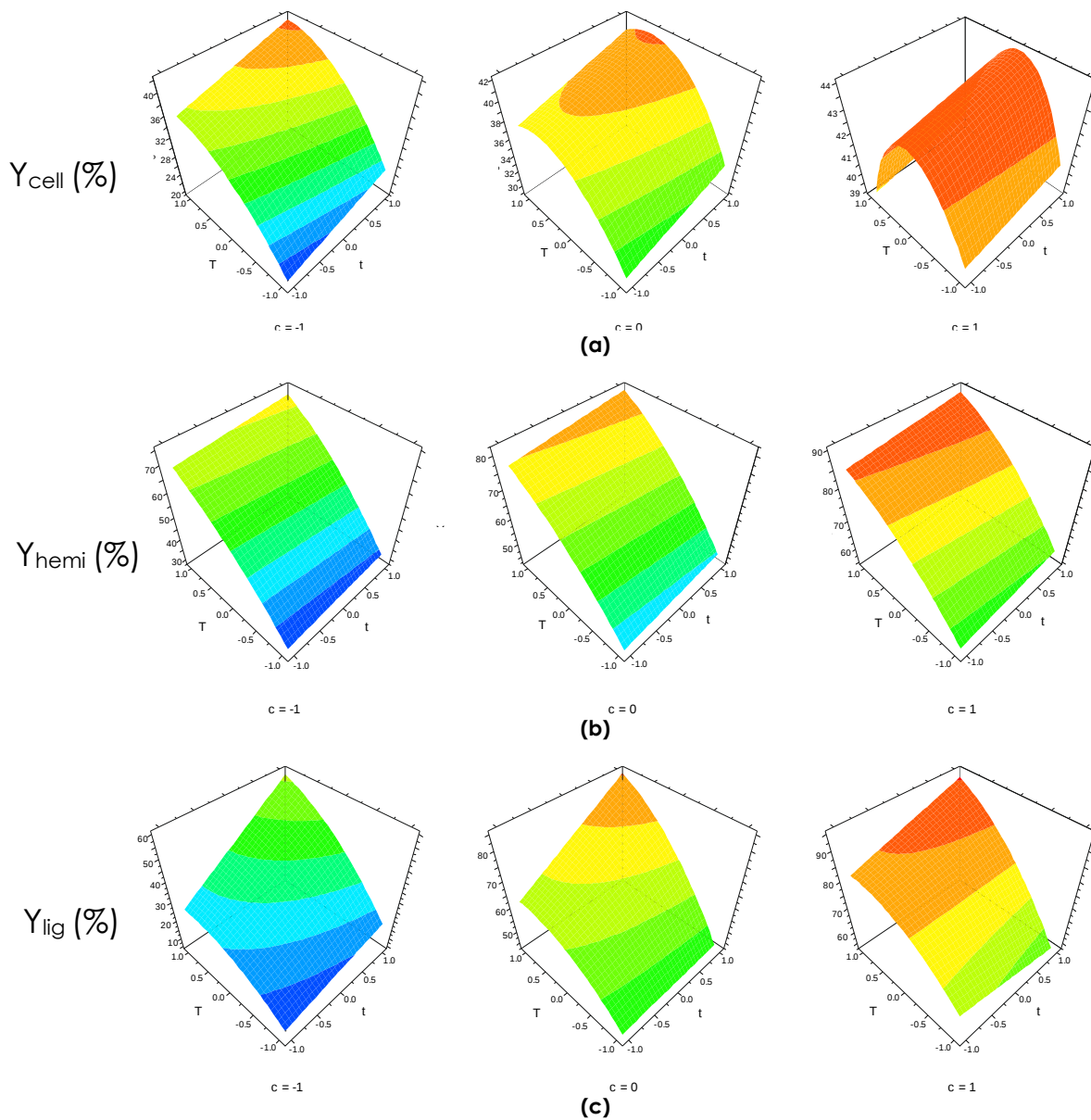


Figura 5.1.5. Superficies de respuesta del diseño experimental que muestran el efecto de interacción de t , T y c sobre: **(a)** Y_{cell} ; **(b)** Y_{hemi} ; **(c)** Y_{lig} .

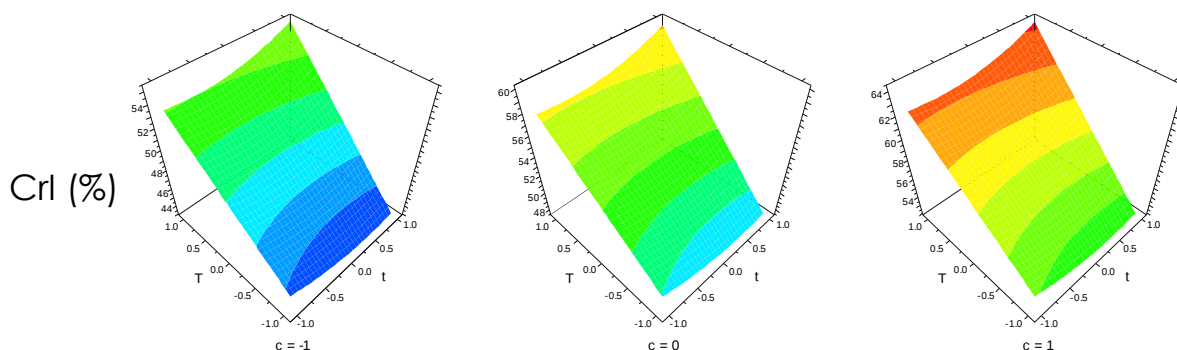


Figura 5.1.6. Superficies de respuesta del diseño experimental que muestran el efecto de interacción de t , T y c sobre CrI .

Hidrólisis alcalina. Una vez optimizadas las condiciones de AH, el sólido resultante del experimento AH_8 se purificó mediante dos reacciones de hidrólisis diferentes con NaOH diluido en las condiciones experimentales descritas en el apartado “Composición química” de este Capítulo 5.1. El tratamiento con NaOH en diferentes condiciones experimentales se menciona con frecuencia en la literatura como el primer paso de la hidrólisis para el aislamiento de la celulosa a partir de biomasa lignocelulósica (Johar *et al.*, 2012; Kassab *et al.*, 2020; Melikoğlu *et al.*, 2019; Neto *et al.*, 2005). La Figura 5.1.7 muestra el residuo tras las dos condiciones del tratamiento con hidrólisis básica.



Figura 5.1.7. Fibras OTP-AH tras los tratamientos alcalinos (BH).

Se obtuvo un rendimiento del 82,75 % para el tratamiento BH_1 , mientras que para las condiciones de BH_2 fue ligeramente inferior (74,11 %) debido al endurecimiento de las

mismas. A su vez, el tratamiento BH_2 consiguió mayores tasas de hidrólisis tanto de hemicelulosa como de lignina, y las fibras OTP resultantes contenían una mayor cantidad de celulosa en comparación con BH_1 (Tabla 5.1.4).

Tabla 5.1.4. Rendimiento de los tratamientos BH y composición química de las fibras OTP obtenidas.

Tratamiento	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)	Rendimiento (%)
BH_1	71,91	6,92	6,98	82,75
BH_2	83,28	0,50	5,00	74,11

El contenido de celulosa tras la reacción BH_2 ascendió a más del 80 % en peso, mientras que el de lignina y, especialmente, el de hemicelulosa pueden considerarse insignificantes. De forma similar, otros autores han informado de la obtención de un 79,8 % en peso de celulosa en fibras OTP tras un procedimiento de blanqueamiento e hidrólisis alcalina (Kian *et al.*, 2020b). Por el contrario, Sánchez-Gutiérrez *et al.* (2020) obtuvieron un contenido de celulosa del 59,7 % en peso a partir de biomasa de OTP tras un proceso de fabricación de pasta de sosa con un rendimiento del 32 %. Como era de esperar, el contenido en celulosa de las fibras de OTP aumentó tras los tratamientos químicos desde el 31,53 % en peso en la OTP hasta el 83,28 % en peso tras ambas reacciones de hidrólisis (Melikoğlu *et al.*, 2019). Además, el procedimiento seguido fue muy eficaz en la hidrólisis de la hemicelulosa y la lignina, que disminuyeron del 21,61 al 0,50 % en peso y del 24,76 al 5,00 % en peso, respectivamente. Por tanto, la combinación de las reacciones de hidrólisis AH_8 y BH_2 en este estudio puede establecerse como un método apropiado para aislar pulpa rica en celulosa a partir de biomasa OTP. Esta purificación se refleja en el cambio de color de la OTP tras los tratamientos consecutivos de AH_8 y BH_2 (Figura 5.1.8).

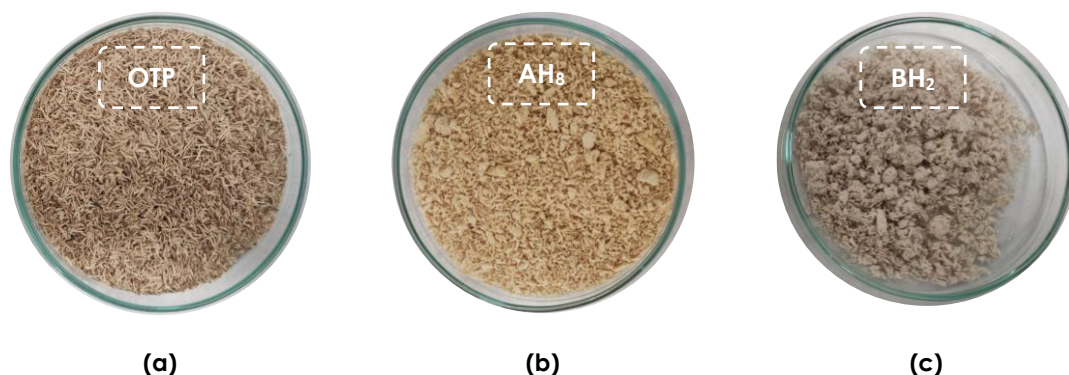


Figura 5.1.8. Fibras: **(a)** OTP; **(b)** OTP-AH₈; **(c)** OTP-BH₂.

Microscopía electrónica de barrido (SEM). Los tratamientos químicos también indujeron cambios estructurales y morfológicos en las fibras de OTP a nivel microscópico. La Figura 5.1.9.a, muestra que el residuo de OTP presenta una superficie compacta con una textura algo rugosa formada por fibras fuertemente unidas, típica de la biomasa lignocelulósica (Johar *et al.*, 2012; Kassab *et al.*, 2020; Tanpichai *et al.*, 2019). El tratamiento AH₈ implica una pérdida de las capas superficiales de las fibras OTP y un aumento de la rugosidad de la superficie separando los haces de fibras (Figura 5.1.9.b). Esto está relacionado con la eliminación parcial de componentes no celulósicos como lignina, hemicelulosa, pectina y ceras de las capas externas. Por último, la reacción BH₂ provocó una eliminación adicional de compuestos no celulósicos, causando así el hinchamiento de los haces de fibras y su separación casi total en fibras individuales de menor diámetro (Figura 5.1.9.c). Este proceso de hinchamiento facilita la desintegración de las fibras en una estructura fibrilar de superficie lisa, lo que indica una mayor eliminación de impurezas (Zhou *et al.*, 2017). Estos resultados respaldan los obtenidos en las caracterizaciones químicas previas, los cuales revelaron una pequeña cantidad de hemicelulosa y lignina remanente en el sólido.

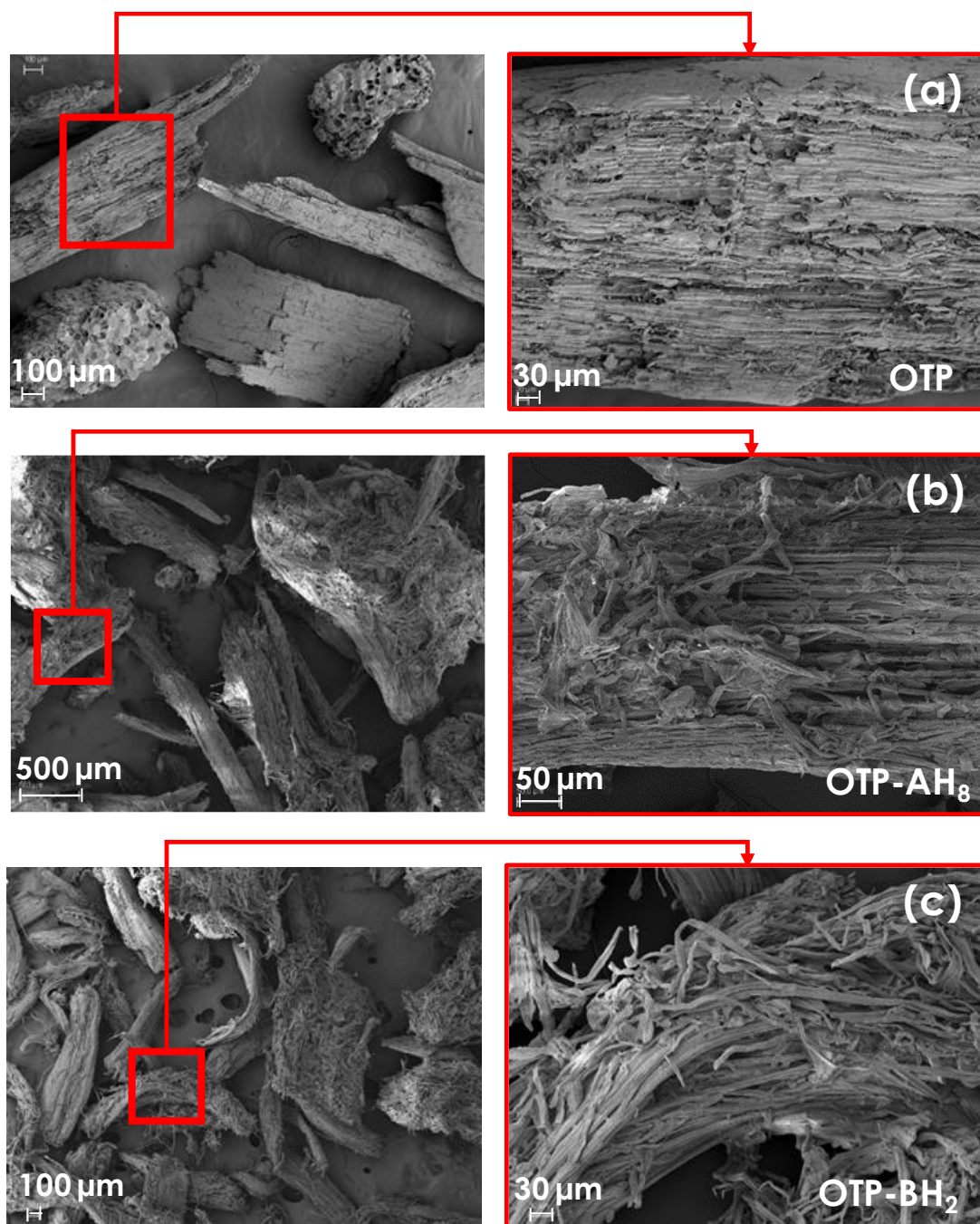


Figura 5.1.9. Imágenes SEM de: **(a)** fibras OTP no tratadas; **(b)** fibras tratadas con AH_8 ; **(c)** fibras tratadas con BH_2 .

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). La caracterización de las fibras de OTP, OTP-AH₈ y OTP-BH₂ mediante espectroscopia FT-IR permitió determinar la influencia de los tratamientos ácidos y alcalinos seleccionados en la estructura química de la OTP. La Figura 5.1.10 muestra los espectros FT-IR de las diferentes muestras de biomasa OTP, en los que se identificaron fácilmente las principales bandas características de la celulosa, la lignina y la hemicelulosa. Además, los tratamientos químicos provocaron cambios en la intensidad de las bandas, lo que indica variaciones en la composición de las fibras. La banda ancha a 3000–3700 cm⁻¹, correspondiente a la vibración de estiramiento de los enlaces -OH en celulosa, hemicelulosa y lignina, refleja el carácter hidrófilo de las fibras (Elyamine *et al.*, 2019; Kassab *et al.*, 2020). Al comparar los espectros, se observa que el área bajo la banda a 3100–3700 cm⁻¹ se intensificó tras la reacción AH₈, lo que indica que las fibras reaccionaron con el ácido. Como consecuencia, se produjo un aumento del porcentaje de grupos hidroxilo, siendo este efecto aún mayor tras el tratamiento alcalino. El pico observado en la región 2800–2900 cm⁻¹ se atribuye al estiramiento C-H en los grupos funcionales -CH₂ y -CH₃ de la lignina y la celulosa (Kassab *et al.*, 2020). Las bandas a 1600–1740 cm⁻¹ se atribuyen al estiramiento de los enlaces C=O en los grupos acetilo y uránico-éster en la hemicelulosa, y a los ácidos ferúlico y p-cumárico en la estructura de la lignina (Elyamine *et al.*, 2019; Luzi *et al.*, 2014). Por ello, la absorción en esta región es menos intensa en los espectros de las muestras OTP-AH₈ y OTP-BH₂, con menor contenido de hemicelulosa y lignina. La aparición de un pico a 1626 cm⁻¹ tras los tratamientos se atribuyó a la presencia de agua adsorbida. Este pico es también un indicio de enriquecimiento de celulosa y carácter hidrófilo más fuerte, ya que se ha relacionado con fuertes interacciones celulosa-agua (Morán *et al.*, 2008).

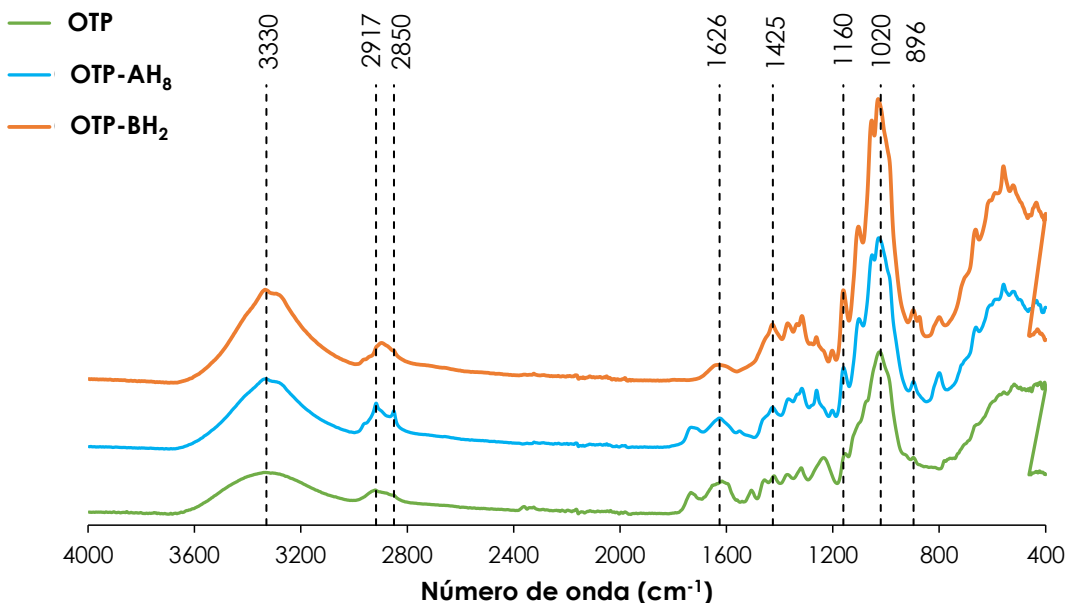


Figura 5.1.10. Espectros FT-IR de fibras OTP sin tratar, fibras tratadas con AH_8 y fibras tratadas con BH_2 .

Un efecto similar se observa en la región $1400\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$, que está relacionada con la vibración de estiramiento de los enlaces $C=C$ en el esqueleto aromático de la lignina (Elyamine *et al.*, 2019). Las bandas en los números de onda $1240\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$ se han relacionado con la vibración del enlace $C-O$ de los grupos aceto presentes en la lignina, y con el estiramiento y la deformación del enlace $C-O$ en la celulosa y la hemicelulosa (Luzi *et al.*, 2014). Esta banda está muy bien definida en las fibras OTP pero, como se ha indicado anteriormente, la intensidad del espectro en esta región disminuye tanto en las fibras OTP- AH_8 como en las OTP- BH_2 . Este fenómeno indica que los componentes no celulósicos presentes inicialmente en la biomasa OTP se eliminaron parcialmente con los tratamientos. Finalmente, los picos observados en la región de aproximadamente $1100\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ están asociados a la vibración $C-O-C$ de los éteres glicosídicos, y a los enlaces glicosídicos entre monosacáridos en el esqueleto de celulosa. La aparición de esta banda tanto en la biomasa original como en la tratada confirmó que los tratamientos químicos no modificaron la estructura de la celulosa (Tanpichai *et al.*, 2019). Además, el pico situado

aproximadamente a 890 cm^{-1} también está relacionado con enlaces β -glicosídicos entre moléculas de glucosa en las cadenas de celulosa (Kassab *et al.*, 2020).

A partir de estos resultados, se puede decir que no hubo variaciones significativas entre los espectros en cuanto a la localización de los picos principales, pero sí se encontraron cambios significativos en su intensidad. Esto indica que la hemicelulosa, la lignina y otras impurezas de la superficie de la fibra se eliminaron parcialmente como resultado de los tratamientos, sin introducir nuevas funcionalidades químicas.

Difracción de rayos X (DRX). La celulosa tiene una estructura semicristalina representada por dominios cristalinos de celulosa tipo I con cadenas adyacentes unidas por enlaces -H incrustadas en una matriz amorfa (Akinjokun *et al.*, 2021). La estructura cristalina de las diferentes muestras de OTP se investigó mediante DRX. Los patrones de DRX de OTP, OTP-AH₈ y OTP-BH₂ mostraron 3 picos típicos de la celulosa I con valores de 2θ de aproximadamente 16° (correspondiente al plano de reflexión (101)), $22,5^\circ$ (atribuido al plano de red (200) de las láminas de celulosa) y $34,5^\circ$ (sensible a la alineación de las cadenas en las fibrillas) (Figura 5.1.11) (Dunlop *et al.*, 2018). La similitud de los difractogramas indica que el polimorfismo de la celulosa I se mantiene tras los tratamientos de hidrólisis (Kassab *et al.*, 2020). Por otro lado, la intensidad de los picos es mayor para las fibras después de los tratamientos químicos, especialmente para la muestra OTP-BH₂ totalmente hidrolizada. Esto es coherente con los valores de *Crl*, que variaron de 40,92 % para OTP a 71,06 % para OTP-BH₂ de acuerdo con la eliminación progresiva de componentes amorfos con los tratamientos (Tanpichai *et al.*, 2019). Un estudio reciente encontró un valor de *Crl* del 60,26 % para la pulpa de NaOH-OTP (Tanpichai *et al.*, 2019), y en el rango del 74,8 a 83,1 % para los nanocristales de celulosa sintetizados a partir de biomasa de OTP (Kian *et al.*, 2020b). Además, el valor de *Crl* de la celulosa obtenido en este trabajo es comparable con el de otras biomásas lignocelulósicas de diversas fuentes (Foo *et al.*, 2020; Kassab *et al.*, 2020; Neto *et al.*, 2005; Sangeetha *et al.*, 2020).

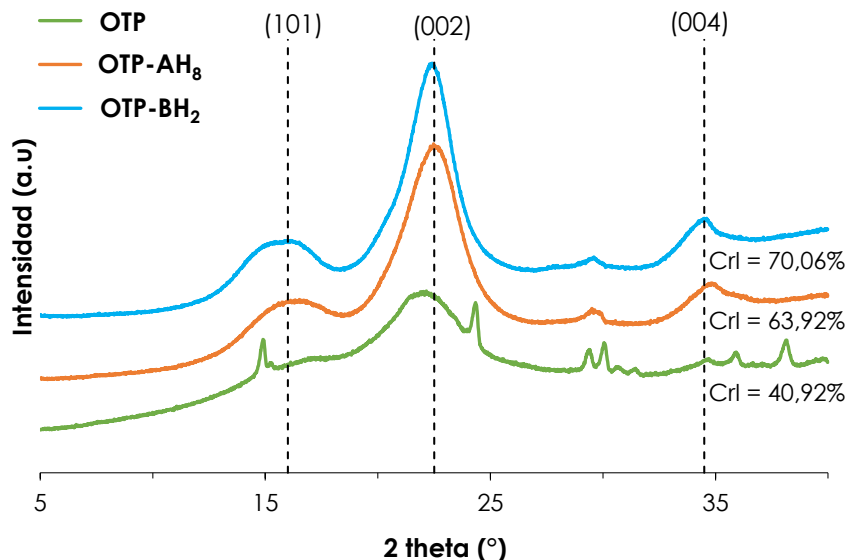


Figura 5.1.11. Patrones de difracción de rayos X de: fibras OTP sin tratamiento, fibras OTP-AH₈ y fibras OTP-BH₂, y sus respectivos índices de cristalinidad (*CrI*).

Análisis termogravimétrico (TGA). Se realizó un TGA para evaluar la estabilidad térmica de la biomasa OTP en cada fase del tratamiento. La pérdida de peso inicial por debajo de 100 °C en la Figura 5.1.12 está relacionada con la evaporación de compuestos volátiles y el agua retenida en las fibras. Este pico es más visible para la OTP no tratada debido a su mayor carácter hidrófilo. Posteriormente, la degradación de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina se produjo entre 200 y 400 °C aproximadamente. En el caso de las fibras OTP sin tratamiento, este evento aparece como una banda ancha debido a su mayor contenido de hemicelulosa, lignina y otros compuestos no celulósicos. Como indican algunos estudios (Akinjokun *et al.*, 2021; Kassab *et al.*, 2020), la degradación de la hemicelulosa y la lignina puede quedar enmascarada por el pico principal de degradación de la celulosa. Por lo tanto, este pico se fue estrechando a medida que avanzaba el tratamiento químico de la fibra.

Como se observa en las curvas DTG, las tres muestras presentaron una temperatura T_{onset} en torno a los 200 °C. Sin embargo, la temperatura máxima de degradación ($T_{máx}$)

depende de la composición química de las fibras. OTP no presentó un valor definido, mientras que T_{max} para OTP-AH₈ y OTP-BH₂ fue de 347 y 353 °C, respectivamente (Figura 5.1.12). Esto es coherente con la eliminación progresiva de componentes no celulósicos con menor estabilidad térmica que la celulosa (Elyamine *et al.*, 2019; Johar *et al.*, 2012; Kassab *et al.*, 2020; Morán *et al.*, 2008; Tanpichai *et al.*, 2019), y concuerda con resultados anteriores observados en FT-IR y DRX. Los resultados de esta Tesis Doctoral, coinciden con los de Sánchez-Gutiérrez *et al.* (2020) quienes obtuvieron valores de T_{max} de 348 °C para una pulpa celulósica extraída de biomasa OTP con 16 % de NaOH a 170 °C (Sánchez-Gutiérrez *et al.*, 2020). Por último, también es destacable la mayor cantidad de residuo de OTP sin hidrolizar, que se ha asociado a un mayor contenido de carbono en las fibras y a la presencia de cenizas y lignina (Johar *et al.*, 2012; Tanpichai *et al.*, 2019).

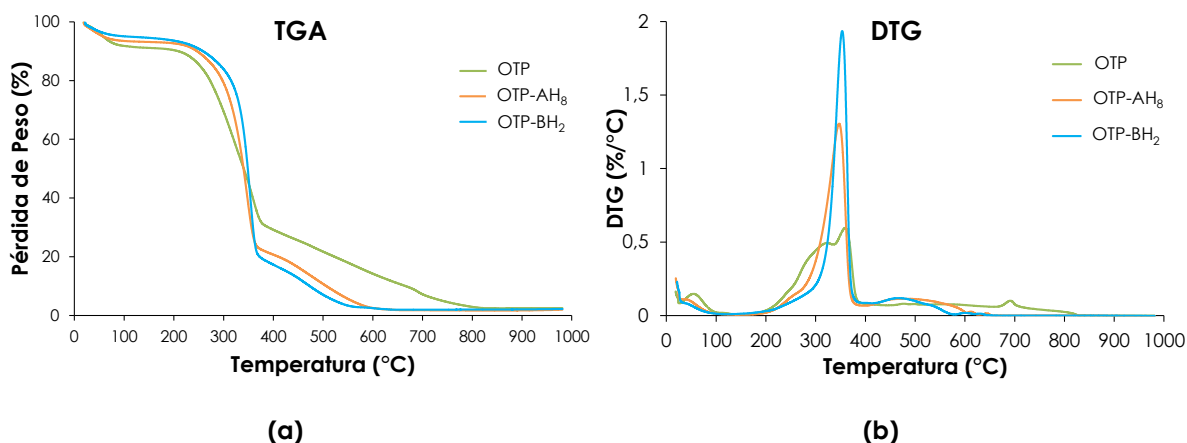


Figura 5.1.12. Curvas (a) TGA y (b) DTG de fibras OTP no tratadas, fibras OTP-AH₈ y fibras OTP-BH₂.

Caracterización del PLA y de los biocomposites

Propiedades mecánicas. La Figura 5.1.13 muestra los parámetros obtenidos de las propiedades mecánicas en los ensayos de tracción e impacto: resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, módulo de Young y resistencia al impacto. La resistencia a la

tracción, mostrada en la Figura 5.1.13.a, aumentó con la adición de 5 % en peso de OTPBH₂ en un 9,4 %, sin embargo, cuando se alcanzó el 15 % en peso de OTPBH₂, se redujo en un 37,7 %. El alargamiento a la rotura (Figura 5.1.13.b) también disminuyó con la adición de OTPBH₂. Esto se debió probablemente al hecho de que un mayor porcentaje de celulosa en el biocomposite indujo la agregación por la formación de enlaces de hidrógeno (Bhasney *et al.*, 2019). Otro motivo es la reducción de la relación L/D de las fibras debido a la fricción que se produce entre ellas durante la extrusión, lo que a su vez conduce a una mala transferencia de tensiones de la fibra a la matriz (Naghmouchi *et al.*, 2015b). Cuando se trata de OTP como relleno, la resistencia a la tracción del PLA permaneció prácticamente inalterada.

El módulo de Young (Figura 5.1.13.c) disminuyó con la incorporación de 5 % en peso de OTPBH₂, y aumentó con 15 % en peso. Sin embargo, en el caso de los materiales con OTP, no se produjo ningún aumento del módulo de Young. Es conocido que la presencia de fibras naturales restringe la movilidad de las cadenas de PLA, la deformación en la matriz y reduce el volumen libre, lo que resulta en una deficiente transferencia de tensiones y un aumento de la rigidez en los biocomposites (Bhasney *et al.*, 2020b). La resistencia al impacto (Figura 5.1.13.d) de los biocomposites disminuyó con la presencia de OTP y OTPBH₂, siendo esta disminución más significativa al aumentar el porcentaje de refuerzo. Esto se debe probablemente a la presencia de concentradores de tensiones en la interfaz fibra-matriz, lo que favorece el inicio de la fractura (Benyahia *et al.*, 2014). El refuerzo con fibras con un mayor contenido de celulosa mejoró la resistencia al impacto de los biocomposites en comparación con las fibras OTP sin tratar. Esta mejora fue mayor para un 15 % en peso de refuerzo, siendo del 67 % con respecto al OTP. Además, el valor de resistencia al impacto se mantiene al aumentar el porcentaje de refuerzo con OTPBH₂. Algunos autores concluyeron que la eliminación de la hemicelulosa y la lignina de las fibras naturales, provoca una mejora en las propiedades mecánicas debido a interacciones más fuertes entre polímero y fibra (Yu *et al.*, 2010). En este trabajo, se puede afirmar que la incorporación de fibras OTP, tanto sin tratar como después de los tratamientos, no mejoró en general las prestaciones mecánicas del PLA. Sin embargo, se observaron algunas diferencias en función del tipo de fibra utilizada,

especialmente en lo que respecta a la resistencia al impacto. Esto está en desacuerdo con trabajos anteriores en los que se observó una mejora general de las propiedades mecánicas del PLA (incluida la resistencia a la tracción y al impacto) mediante la adición de diferentes tipos de fibras naturales, tanto sin tratar como después de tratamientos químicos, debido a la mejora de la adhesión interfacial (Gunti *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2010).

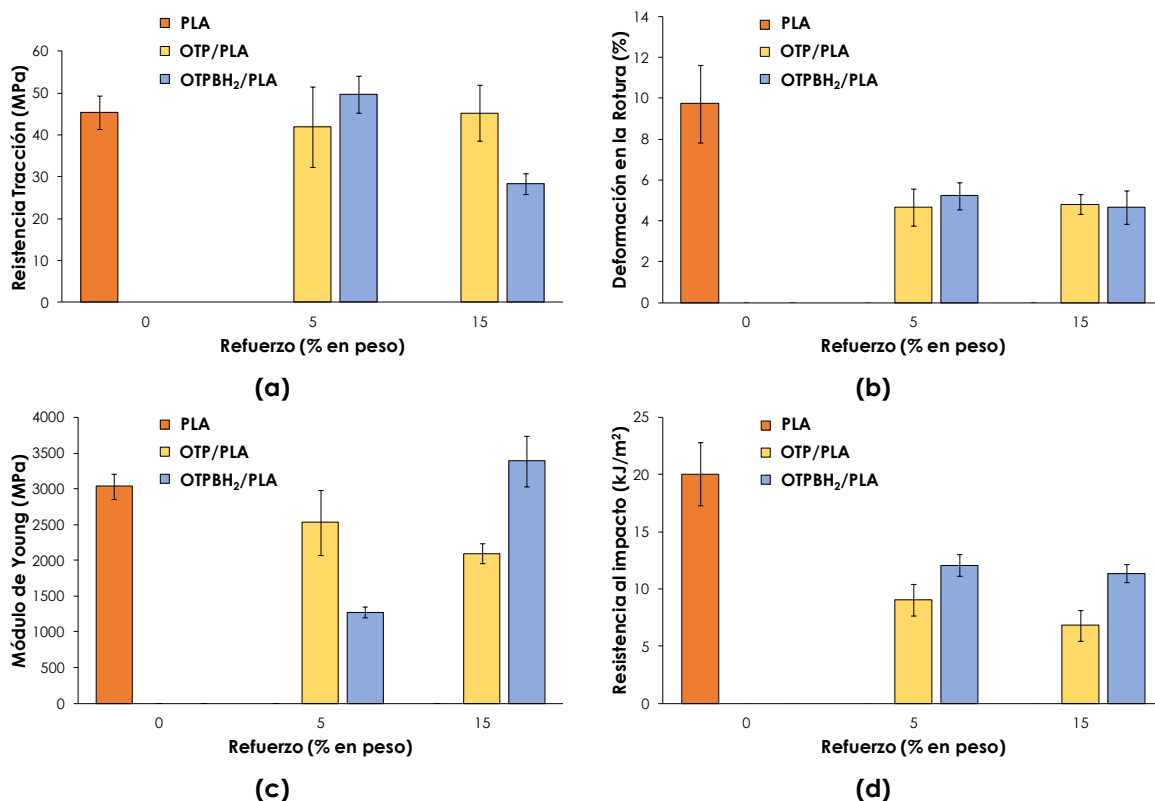


Figura 5.1.13. Propiedades mecánicas del PLA y los biocompuestos con OTP y OTPBH₂: **(a)** Resistencia a la tracción; **(b)** Deformación en la rotura; **(c)** Módulo de Young; **(d)** Resistencia al impacto.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). La Figura 5.1.14 muestra los espectros FT-IR del PLA y de los biocompuestos basados en PLA. Los principales picos atribuidos a la matriz de PLA se identifican en 2945 y 1717 cm⁻¹, correspondientes a los grupos -CH y C=O, respectivamente (Bhiogade & Kannan, 2021). Las bandas atribuidas a la

vibración de los grupos de los grupos -CO , están localizadas en 1160, 1108 y 1063 cm^{-1} (Chieng *et al.*, 2014). Los espectros de todos los biocomposites presentaron una tendencia similar en cuanto a la presencia de picos ya que no aparecieron nuevos picos, lo que demuestra que la incorporación de las fibras no generó un cambio sustancial en la composición química de los biocomposites desarrollados (Komal *et al.*, 2020). Además, se observa ensanchamiento en la región de 3000–3600 cm^{-1} asociado a la presencia de grupos -OH en las fibras, especialmente al 15 % de refuerzo.

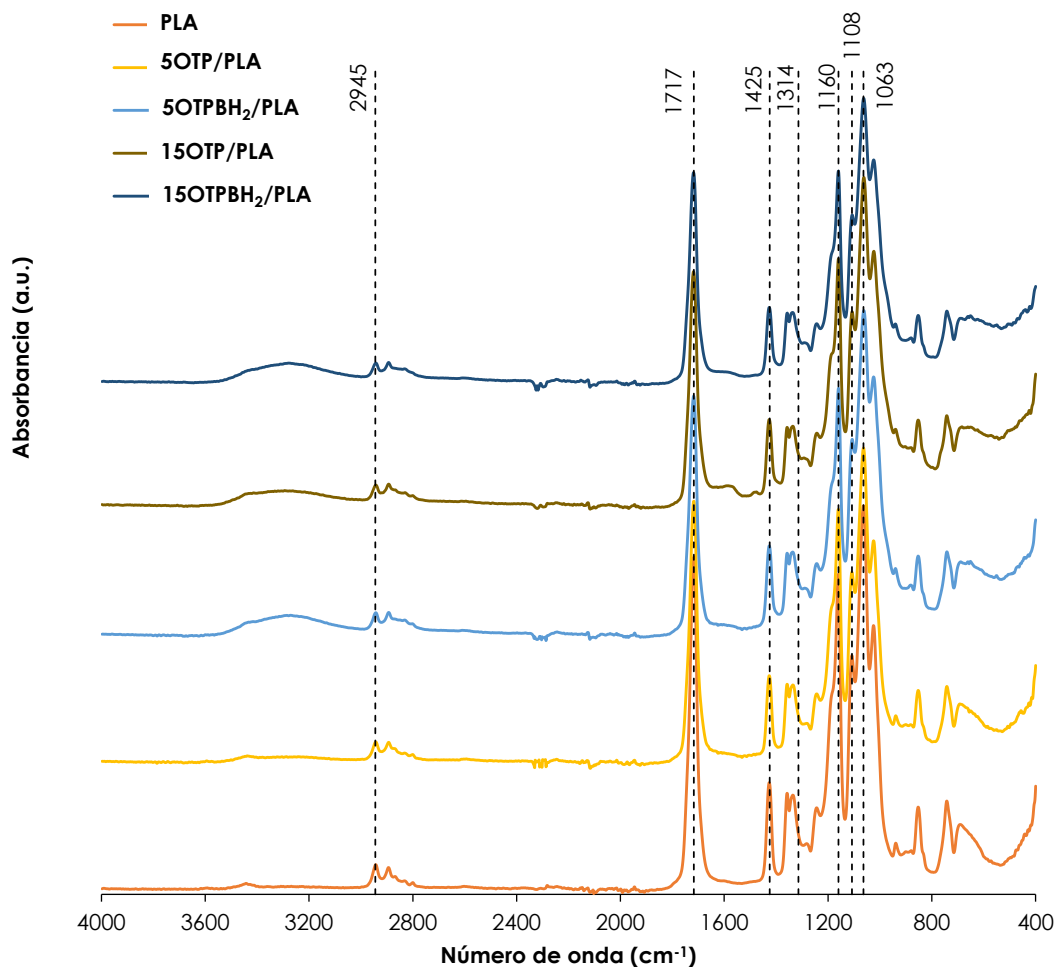


Figura 5.1.14. Espectros FT-IR obtenidos del PLA y los biocomposites con OTP y OTP BH_2 .

Difracción de rayos X (DRX). Los patrones de DRX obtenidos se muestran en la Figura 5.1.15. El patrón de DRX para el PLA reveló una amplia joroba para valores de 2θ alrededor de $16,4^\circ$, sin un pico cristalino discernible, que puede asociarse con el plano cristalográfico (211)/(110), típico de un polímero semicristalino (Bhasney et al., 2020a; Bhasney et al., 2020b). En los espectros de las muestras que contenían OTPBH₂, se observó la aparición de dos picos principales localizados a $16,5^\circ$ y $22,5^\circ$, lo que es indicativo de la presencia de celulosa tipo I, y de una estructura polimórfica en los biocomposites (Elyamine et al., 2019).

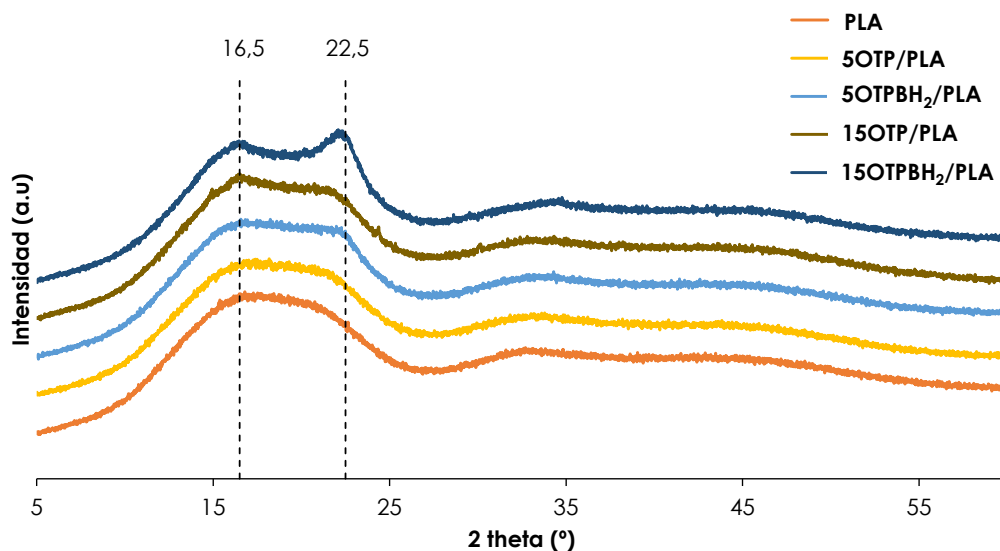


Figura 5.1.15. Patrones DRX realizado al PLA y los biocomposites con OTP y OTPBH₂.

Microscopía electrónica de barrido (SEM). La morfología de las superficies de fractura resultantes tras la realización de los ensayos de impacto Charpy los materiales se muestran en la Figura 5.1.16. Como se puede observar, tanto en el caso de la incorporación de OTP como el OTPBH₂, las fibras estaban envueltas por la matriz polimérica de PLA. Sin embargo, los materiales fabricados con fibra sin tratar (Figuras 5.1.16.b y 5.1.16.d) presentaban una superficie de fractura con una menor continuidad, apreciándose un mayor número de huecos y una peor adhesión entre fibra y matriz que en el caso de los materiales fabricados

con fibra tratada químicamente, de acuerdo con lo investigado en otro estudio (Yu *et al.*, 2010).

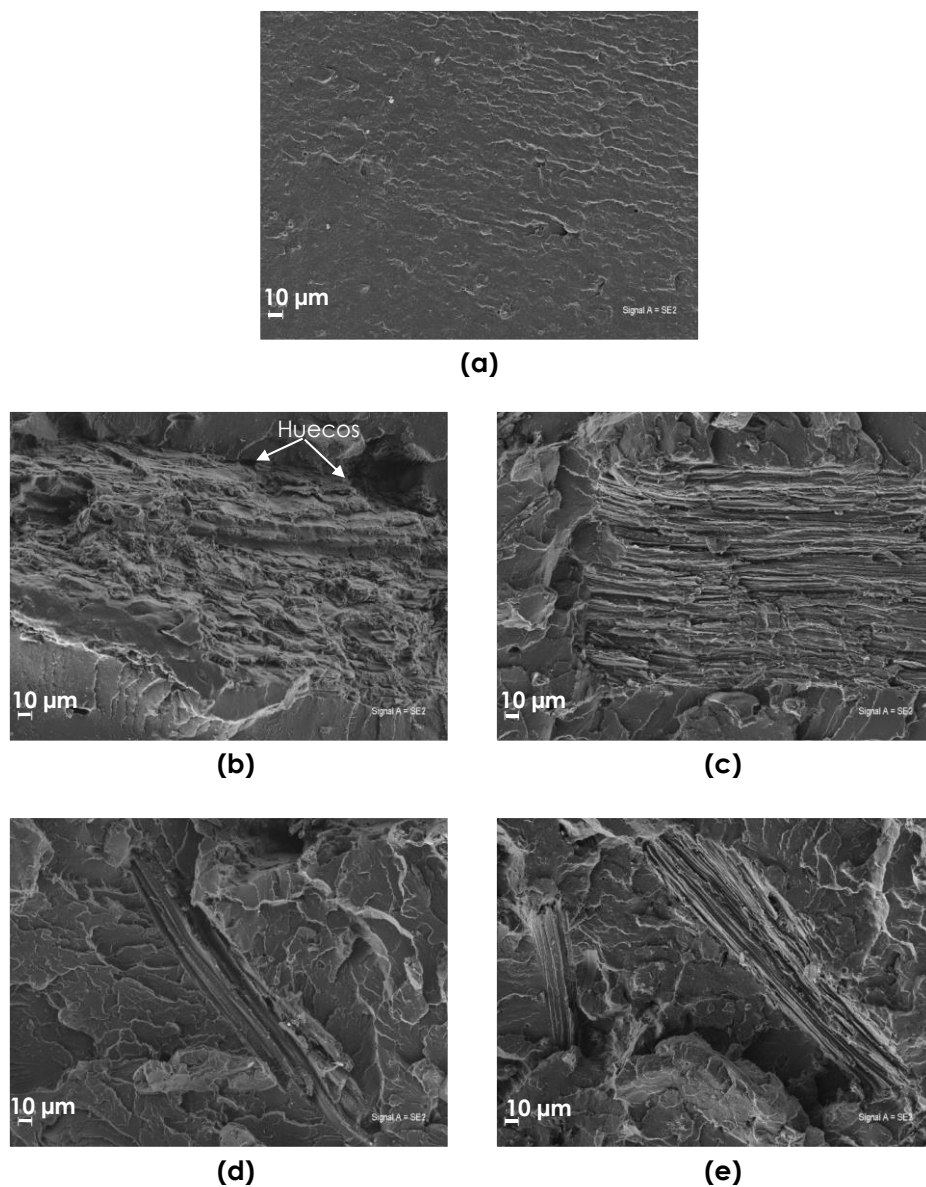


Figura 5.1.16. Imágenes SEM: **(a)** PLA; **(b)** 5OTP/PLA; **(c)** 5OTPBH₂/PLA; **(d)** 15OTP/PLA; **(e)** 5OTPBH₂/PLA.

Propiedades térmicas. Las propiedades térmicas obtenidas a partir de las curvas DSC del PLA y de los biocomposites fabricados (Figura 5.1.17) se recogen en la Tabla 5.1.5.

Tabla 5.1.5. Propiedades térmicas del PLA y biocomposites con OTP y OTPBH₂ obtenidas del DSC.

Referencia	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	W_c (%)
PLA	94,63	172,00	35,48	21,08	38,44
5OTP/PLA	-	171,96	47,73	-	54,48
5OTPBH ₂ /PLA	92,74	171,05	35,43	20,45	40,44
15OTP	92,05	173,54	34,67	16,77	44,32
15OTPBH ₂ /PLA	92,08	171,00	30,68	18,59	39,21

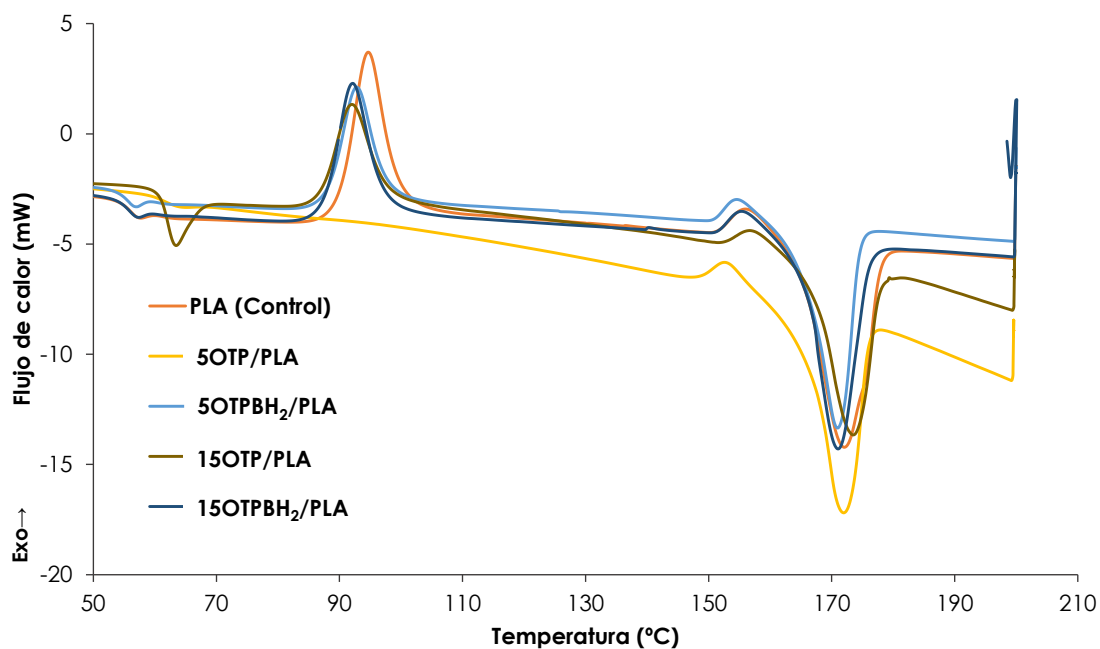


Figura 5.1.17. Termogramas resultantes del DSC realizado al PLA y los biocomposites con OTP y OTPBH₂.

La adición de OTPBH₂ al PLA provocó una reducción de ΔH_m del 13,5 % respecto al PLA puro. Esta reducción se debe, principalmente, a que la incorporación de fibras acorta las cadenas poliméricas del PLA y disminuye su movilidad (Bhasney *et al.*, 2020b). En general, los picos correspondientes a los procesos de fusión y cristalización se desplazaron a temperaturas más bajas tras la incorporación de OTP con y sin tratamiento. Para el caso de la adición del 15 % en peso de OTPBH₂, la T_c y T_m , disminuyeron de 94,63 a 92,08 °C y de 172,00 a 171,00 °C, respectivamente. Esta reducción indica que ambos tipos de OTP, con y sin tratamiento, presentaron un efecto de nucleación en el crecimiento de las esferulitas de PLA (Naghmouchi *et al.*, 2015b). Además, también actuaron como puntos de partida para el crecimiento cristalino, dando lugar a una cristalización más temprana de los biocomposites, como consecuencia de la disminución de T_c . El efecto de nucleación se produce en la interfase entre la matriz y el refuerzo, dicho efecto e interacción puede observarse en las imágenes obtenidas por SEM (Figura 5.1.16). La cristalinidad del PLA aumentó del 38,44 al 40,44 % con la adición de OTPBH₂, confirmando el papel de la celulosa como agente nucleante que promueve la cristalización del PLA (Nur-Diyana *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2020). Asimismo, el proceso de extrusión y el posterior moldeo por inyección, generaron una mejora en la orientación de las fibras y en la orientación molecular de las cadenas poliméricas, resultando en un incremento de la cristalinidad (Elyamine *et al.*, 2019).

Se realizaron ensayos TGA para analizar la degradación térmica del PLA y de los biocomposites fabricados. Tanto el PLA de control como el biocomposite 5OTP/PLA no mostraron pérdida de peso por debajo de los 200 °C. Además, esta pérdida de peso inicial fue prácticamente insignificante (<1 %) para los otros tres biocomposites (Figura 5.1.18). El principal fenómeno de degradación observado en la Figura 5.1.18 tuvo lugar en el rango 300–400 °C, y correspondió principalmente a la degradación de la matriz polimérica (Bajpai *et al.*, 2013; Gunti *et al.*, 2018; Nur-Diyana *et al.*, 2022; Yu *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2020). La estabilidad térmica de los materiales representada por las temperaturas de inicio, máxima y final de degradación (T_{onset} , T_{max} y T_{endset} , respectivamente) disminuyó con la incorporación de las fibras, siendo dicha disminución mayor en el caso de un 15 % en peso de refuerzo (Tabla 5.1.6). Algunos autores han relacionado esta reducción con la disminución del peso

molecular del PLA durante el procesado del composite y a la incorporación de las fibras (Gunti *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2010). Dado que, en esta investigación, el PLA control fue sometido al mismo procesado térmico que los composites, se asume que los cambios en la estabilidad térmica están exclusivamente asociados con la composición de las fibras. Cabe destacar que los biocomposites fabricados con fibras OTP no tratadas presentaron una estabilidad térmica ligeramente superior a los fabricados con fibras OTPBH₂ tratadas. Los resultados de esta Tesis Doctoral, coinciden con los comunicados anteriormente para biocomposites fabricados con ortiga/PLA y sisal/PLA (Bajpai *et al.*, 2013) y para biocompuestos de hierba de elefante/PLA (Gunti *et al.*, 2018). Sin embargo, contradice el hallazgo de Yu *et al.* (2010) que observaron una mayor estabilidad térmica del PLA tras la incorporación de fibras de ramio sin tratar y tratadas con álcali, respectivamente. Esto se explica por una mejora de la adhesión interfacial fibra/PLA tras el tratamiento de las fibras (Yu *et al.*, 2010). No obstante, también debe tenerse en cuenta que el PLA utilizado por Yu *et al.* (2010) tenía una ($T_{máx} = 328$ °C) que el utilizado en esta investigación (Tabla 5.1.6). Por último, no se observó ninguna otra pérdida de masa por encima de 500 °C en ninguna de las muestras, lo que indica que los materiales compuestos se transformaron en carbón en este punto.

Tabla 5.1.6. Estabilidad térmica del PLA y los biocomposites con OTP y OTPBH₂ obtenida del TGA.

Referencia	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	T_{endset} (°C)	Residuo sólido (% en peso)
PLA	331,21	363,46	380,41	0,12
5OTP/PLA	325,56	363,16	378,11	1,86
5OTPBH ₂ /PLA	325,74	356,32	374,50	0,91
15OTP	312,79	354,17	371,67	3,16
15OTPBH ₂ /PLA	299,73	340,06	361,19	3,29

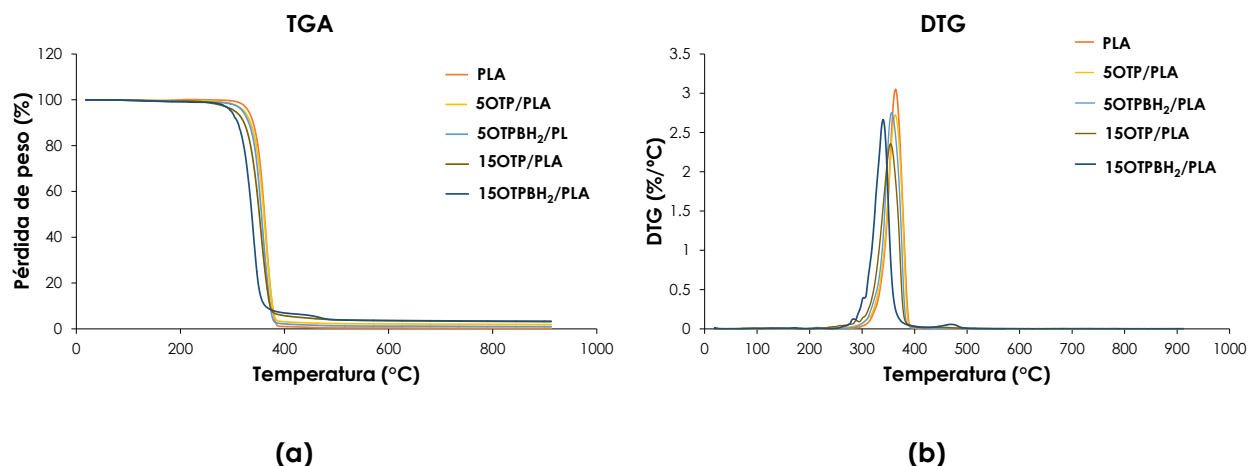


Figura 5.1.18. Curvas **(a)** TGA y **(b)** DTG del PLA y los biocomposites con OTP y OTPBH₂.

Absorción de agua. Como se muestra en la Figura 5.1.19, la cantidad de agua absorbida aumentó continuamente para el PLA y los biocomposites. Aunque aparentemente no se alcanzó una estabilización, las tasas de absorción parecieron ralentizarse tras 72 h de inmersión. Al final del experimento, el PLA absorbió sólo un $0,75 \pm 0,02$ % de agua. Esta baja absorción de agua está en consonancia con trabajos anteriores que informaban de 0,88 % de absorción tras 48 h (Gunti *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2010) y 0,32% tras 24 h (Awad *et al.*, 2023), y es indicativo del carácter hidrófobo del polímero. Al igual que en estos informes, el mayor contenido de fibra produjo un aumento de la absorción de agua debido al carácter hidrófilo de las fibras naturales debido a su porosidad y la gran cantidad de grupos -OH.

En relación con el tipo de fibras, la absorción total de agua de los biocomposites osciló entre $1,05 \pm 0,02$ % para 5OTPBH₂/PLA y $2,32 \pm 0,23$ % para 15OTP/PLA. En otras palabras, los biocomposites con fibras no tratadas tenían mayor tendencia a absorber agua. Este hallazgo se apoya en la adhesión fibra/matriz y el mayor número de huecos de tamaño microscópico observados en las micrografías SEM de los composites OTP/PLA (Figura 5.1.16),

que probablemente sirvieron de poros para la absorción de agua. Un comportamiento similar fue observado Gunti *et al.* (2018) informando que un tratamiento con álcali de las fibras de hierba dio lugar a una naturaleza hidrófoba de las fibras y, a su vez, de los PLA/compuestos.

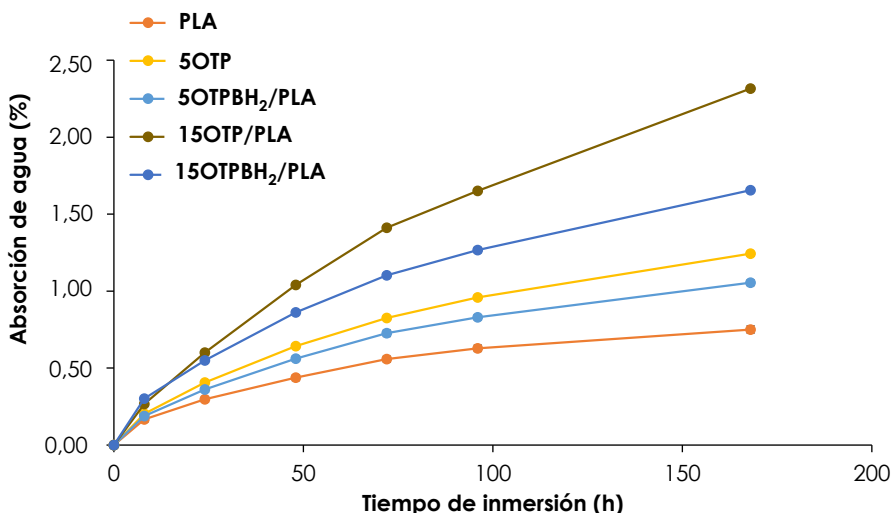


Figura 5.1.15. Capacidad de absorción de agua (%) de los biocomposites con OTP y OTPBH₂.

5.1.5. Conclusiones

De acuerdo con los resultados presentados anteriormente, se puede concluir que la biomasa de OTP presenta unas características sobresalientes en cuanto a composición para ser considerada como una fuente adecuada para la obtención de celulosa. Se ha desarrollado con éxito un procedimiento eficaz para la extracción y purificación de celulosa a partir de OTP, basado en la hidrólisis con HNO₃ seguida de un tratamiento posterior con NaOH. El tiempo de reacción, la temperatura y la concentración de HNO₃ en la reacción de hidrólisis ácida se optimizaron mediante metodología MSR para la maximización de la eliminación de hemicelulosa y lignina, y la minimización de la celulosa. El posterior tratamiento alcalino en condiciones específicas permitió obtener un sólido final con una elevada pureza en celulosa (83,28 % en peso) y un porcentaje muy bajo de lignina (5,00 %

en peso), mientras que el contenido en hemicelulosa fue prácticamente despreciable (0,5 % en peso).

La caracterización de las fibras OTP antes y después de cada tratamiento mediante diferentes técnicas analíticas, concretamente SEM, FT-IR, DRX y TGA, confirmó los cambios producidos en la composición química y estructura de las fibras OTP como consecuencia del procedimiento de hidrólisis. La fracción celulósica aislada presentaba una elevada cristalinidad y estabilidad térmica, por lo que puede considerarse para su posterior conversión en derivados celulósicos con aplicación en diversos sectores industriales, como la fabricación de papel o las industrias relacionadas con los plásticos.

La introducción de porcentajes elevados (15 % en peso) de esta fibra tratada dentro de una matriz de PLA para obtener biocomposites implica una reducción significativa de la resistencia a la tracción, mientras que con porcentajes menores de incorporación (5 % en peso), se puede conseguir un ligero incremento de esta propiedad. En el caso de la fibra no tratada, los valores de alargamiento a la rotura y resistencia al impacto se redujeron significativamente, lo que se debió a la presencia de concentradores de tensiones en la interfase fibra-matriz. Sin embargo, los valores de resistencia a la tracción se mantuvieron. El valor del módulo de Young se redujo significativamente para porcentajes bajos de fibra y aumentó para porcentajes altos de fibra tratada. En general, el refuerzo con OTP no produjo ningún aumento significativo de las propiedades mecánicas para ninguno de los porcentajes de refuerzo. La única mejora de las propiedades mecánicas de los biocomposites basados en PLA ensayados se produjo cuando se eliminaron previamente los compuestos no celulósicos del OTP, como consecuencia de una mejor interacción entre la fibra y la matriz polimérica. Los análisis FT-IR no muestran cambios significativos en la composición química de los biocomposites tras la incorporación de los refuerzos. Los análisis DRX muestran la presencia de celulosa tipo I en el biocomposite con fibra tratada. Las imágenes SEM obtenidas de las superficies de fractura de las probetas ensayadas, muestran una buena cohesión fibra-PLA, siendo aún mayor cuando se utiliza el OTPBH₂.

Las curvas DSC obtenidas indican que la incorporación de OTPBH₂ favorece el acortamiento y la reducción de la movilidad de las cadenas de PLA, lo que se traduce en una reducción de hasta el 13,5 % del ΔH_m . Además, se produce una ligera disminución de T_c y T_m como consecuencia de que el OTP, tanto tratado químicamente como sin tratar, lo cual indica que la incorporación de estos refuerzos tiene un efecto nucleante sobre el crecimiento de las esferulitas de PLA. Dicho efecto nucleante también da lugar a un aumento de los valores de cristalinidad del material, que también se ven favorecidos por la orientación de las moléculas de polímero que se produce durante el proceso de extrusión. Las curvas TGA obtenidas reflejaron una ligera disminución de la estabilidad térmica de los biocomposites debido a la presencia de fibras, siendo esta disminución más significativa en el caso del OTPBH₂. En cuanto a la capacidad de absorción de agua, los biocomposites que contenían fibra no tratada presentaron valores superiores. Por tanto, la incorporación de fibras con alto contenido en celulosa mejora el carácter hidrofóbico de los biocomposites en comparación con los fabricados con OTP sin tratar.

5.2. Obtención de nanocristales de celulosa a partir de residuos de poda de olivo y evaluación de su influencia como refuerzo en biocomposites

El contenido de este capítulo ha sido publicado en la revista Polymers. El trabajo se muestra en el Anexo de Publicaciones.

Abstract

The objective of this work is to improve the mechanical properties of polylactic acid (PLA) by incorporating cellulose nanocrystals (CNC) previously obtained from a cellulose pulp extracted from olive tree pruning (OTP) waste. Composites were manufactured by melt processing and injection moulding, to evaluating the effect of the introduction of CNC with conventional manufacturing methods. This OTP-cellulose pulp was subjected to a further purification process by bleaching, thus bringing the cellulose content up to 86.1 %wt. This highly purified cellulose was hydrolysed with sulfuric acid to obtain CNC with an average length of 267 nm and a degradation temperature of 300 °C. The CNC obtained were used in different percentages (1, 3 and 5 %wt.) as reinforcement in the manufacture of PLA-based bionanocomposites. The effect of incorporating CNC into PLA matrix on the mechanical, water absorption, thermal, structural and morphological properties was studied. Maximum tensile stress and Young's modulus improved by 87 and 58 %, respectively, by incorporating 3 and 5 %wt. CNC. Charpy impact strength increased by 21 % with 3 %wt. These results were attributed to the good dispersion of CNC in the matrix, which was corroborated by SEM images. Crystallinity index, glass transition and melting temperatures were maintained.

Keywords: *polylactic acid; bionanocomposites; nanocellulose; olive tree pruning.*

5.2.1. Resumen

El objetivo de este trabajo es mejorar las propiedades mecánicas del ácido poliláctico (PLA) mediante la incorporación de nanocristales de celulosa (CNC) previamente obtenidos a partir de una pulpa de celulosa extraída de residuos de poda de

olivo (OTP). Los composites se fabricaron mediante extrusión y moldeo por inyección, para evaluar el efecto de la introducción de CNC utilizando los métodos de fabricación convencionales. Esta pulpa de OTP-celulosa se sometió a un proceso de purificación adicional mediante blanqueamiento, con lo que el contenido de celulosa alcanzó el 86,1 % en peso. Esta celulosa altamente purificada se hidrolizó con ácido sulfúrico para obtener CNC con una longitud media de 267 nm y una temperatura de degradación de 300 °C. Los CNC obtenidos se incorporaron como refuerzo, en diferentes porcentajes (1, 3 y 5 % en peso), en la fabricación de bionanocomposites basados en PLA. Se estudió el efecto de esta incorporación de CNC en la matriz de PLA sobre las propiedades mecánicas, de absorción de agua, térmicas, estructurales y morfológicas. La tensión máxima de tracción y el módulo de Young mejoraron en un 87 y 58 %, respectivamente, al incorporar 3 y 5 % en peso de CNC. La resistencia al impacto Charpy aumentó un 21 % con un 3 % en peso. Estos resultados se atribuyeron a la buena dispersión de los CNC en la matriz, lo que fue corroborado por imágenes SEM. Los composites mantuvieron los valores de índice de cristalinidad, temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión.

Palabras clave: ácido poliláctico; bionanocompuestos; nanocelulosa; poda del olivo.

5.2.2. Introducción

Uno de los principales inconvenientes de la utilización de materiales poliméricos derivados del petróleo es la acumulación de residuos tras su uso. La escasa biodegradabilidad de estos materiales produce graves desequilibrios ecológicos y riesgos para la salud (Hassan *et al.*, 2020; Lendvai, 2023). Además, estos plásticos convencionales no son renovables (Kothavade & Shanmuganathan, 2022). En la actualidad, se están llevando a cabo una gran cantidad de investigaciones para mitigar estos problemas, principalmente, de dos formas principales: i) reutilización y reciclaje de plásticos convencionales; ii) fabricación de nuevos materiales poliméricos biodegradables (composites verdes) (Jurado-Contreras *et al.*, 2023; Lendvai, 2023). Los bionanocomposites son materiales híbridos que combinan una matriz polimérica, procedente de recursos

biológicos, con un porcentaje adecuado de nanopartículas para obtener un material con propiedades mejoradas. Recientemente, han recibido cada vez más interés debido a su buena biocompatibilidad, bajo coste, densidad, toxicidad y biodegradabilidad (Arora *et al.*, 2018; Kargarzadeh *et al.*, 2018). Entre las matrices poliméricas de base biológica más utilizadas se encuentran el almidón, el ácido poliláctico (PLA) y el acetato de celulosa (Arora *et al.*, 2018; Sung *et al.*, 2017).

El PLA es un poliéster alifático termoplástico producido a partir de recursos renovables que presenta algunas ventajas, como su alta disponibilidad industrial, su fácil procesamiento y su biodegradabilidad (Fortunati *et al.*, 2015; Jonoobi *et al.*, 2010). Entre las aplicaciones típicas del PLA se incluyen bolsas de plástico, vasos y platos desechables (Fortunati *et al.*, 2015). Por otro lado, el PLA presenta algunas desventajas importantes, como fragilidad, bajas propiedades de barrera y escasa resistencia al calor. Sin embargo, la adición de cargas celulósicas a la matriz de PLA proporciona un aumento de sus propiedades como una alta cristalinidad y estabilidad térmica (Aydemir & Gardner, 2020). Además, la celulosa es una materia prima renovable y abundante cuyo uso en plásticos puede contribuir a reducir las emisiones de CO₂ y, de esta forma, la contaminación atmosférica (Isikgor & Becer, 2015; Xu *et al.*, 2022b). Los dominios amorfos de la celulosa pueden eliminarse mediante tratamientos químicos y físicos, dando lugar a cristales conocidos como nanocristales de celulosa (CNC) (Sung *et al.*, 2017). Los CNC son un tipo de biomaterial que puede extraerse de una gran variedad de residuos lignocelulósicos como la madera, el sisal, el algodón, el kenaf, los cultivos de bambú, el cáñamo, el lino, la paja de trigo, la corteza de mora, el ramio, algas y las bacterias (Jawaid *et al.*, 2021; Kaur *et al.*, 2021; Klemm *et al.*, 2011; Zinge & Kandasubramanian, 2020). Los CNC se identifican como uno de los refuerzos poliméricos más prometedores debido a su elevada relación de aspecto y a la gran cantidad de grupos -OH libres en su superficie, lo cual favorece su biocompatibilidad (Dufresne & Belgacem, 2010). Por el contrario, la naturaleza hidrófila de la celulosa a escala nanométrica dificulta su correcta dispersión en matrices poliméricas hidrofóbicas, lo que implica una disminución de las propiedades mecánicas del bionanocomposite resultante (Abdul-Khalil *et al.*, 2014; Jonoobi *et al.*, 2010). Cuando se utilizan como refuerzo, la estructura geométrica de los CNC

y el porcentaje de incorporación en la matriz polimérica son los factores más importantes que determinan la resistencia y rigidez de los bionanocompuestos finales (Garavand *et al.*, 2023). La incorporación de CNC no sólo produce compuestos con propiedades muy deseables, sino que también contribuye a reducir el precio global de los compuestos resultantes. Estos materiales son útiles en una amplia gama de aplicaciones debido a las estrictas legislaciones medioambientales vigentes en varios países (Teboho *et al.*, 2018). Entre sus posibles aplicaciones se encuentran la industria del automóvil (paneles de puertas, revestimientos de maleteros, carcasas de ruedas, paneles de almacenamiento, etc.), el envasado (envases de alimentos, botellas), la construcción (paneles de puertas, marcos, muebles, etc.) (Trivedi *et al.*, 2023) y aplicaciones biomédicas (andamios de tejidos inyectables, regeneración de tejidos óseos, injertos vasculares, mejora de la adhesión de implantes óseos y administración de fármacos) (Grishkewich *et al.*, 2017).

El cultivo del olivo ocupa 11,6 millones de hectáreas en todo el mundo. La gran cantidad de biomasa generada como consecuencia de las tareas relacionadas con la poda del olivo, generalmente realizada cada dos años, puede considerarse uno de los recursos renovables más relevantes (Fonseca *et al.*, 2020). La eliminación de estos residuos de la poda del olivo (OTP) para mantener limpios los campos y evitar la propagación de enfermedades, se realiza habitualmente mediante la quema en los propios cultivos, lo que incrementa la contaminación atmosférica (Mamaní *et al.*, 2021). El OTP tiene una composición aproximada en peso de 39 % de celulosa, 14 % de lignina y 22 % de hemicelulosa. El contenido en celulosa de OTP es superior al indicado por otros autores para diversos residuos como residuos de té (Zhao *et al.*, 2018), sorgo dulce (Ren *et al.*, 2019), cascarilla de arroz (Islam *et al.*, 2018), poda de manzano y tallos de guisantes (García *et al.*, 2017), entre otros. La composición del OTP lo convierte en un material adecuado para la producción de diversos productos como celulosa microcristalina y nanocelulosa (Kian *et al.*, 2020b). Ibarra *et al.* (2021) obtuvieron celulosa microfibrilada a partir de OTP mediante pretratamiento físico. El material final presentaba alta cristalinidad y tiene propiedades similares a las de la celulosa microfibrilada obtenida a partir de pulpa de eucalipto.

Existen varios trabajos de investigación que han estudiado el refuerzo de una matriz de PLA con nanocelulosa para el envasado de alimentos a escala de laboratorio (Narayanan *et al.*, 2023; Özdemir & Nofar, 2021; Yan *et al.*, 2023). Sin embargo, no se han encontrado muchos estudios sobre el procesado por extrusión de bionanocomposites de PLA con nanocelulosa, a pesar de que se trata de un método de procesado clave para llevar estos materiales al mercado de productos de gran volumen, principalmente debido a su bajo coste (Kargarzadeh *et al.*, 2018). Jonoobi *et al.* (2010) reforzaron una matriz de PLA con nanofibras de celulosa (CNF), aisladas de pulpa de kenaf mediante procedimientos mecánicos, al 1, 3 y 5 % en peso. Eyholzer *et al.* (2012) informaron de un aumento de las propiedades mecánicas mediante la fabricación de bionanocomposites de PLA reforzados con CNF. Del mismo modo, Okubo *et al.* (2009) estudiaron la incorporación de CNF (1–2 % en peso) procedente de bambú como refuerzo de una matriz de PLA.

La novedad de este estudio reside en el uso de un producto de valor añadido basado en biomasa celulósica, obtenida a partir de residuos de OTP, como refuerzo del PLA. Además, este estudio presenta una innovadora y extensa caracterización en términos de propiedades morfológicas, mecánicas y térmicas de los bionanocomposites, que fueron fabricados por extrusión y posteriormente procesados en una máquina de moldeo por inyección para obtener las probetas de ensayo. Los objetivos principales son: a) aumentar las propiedades mecánicas de una matriz de PLA; b) ampliar la gama de aplicaciones industriales del material; c) hacer que los productos fabricados con estos bionanocompuestos sean más sostenibles desde el punto de vista medioambiental; y d) proporcionar información a la comunidad científica para futuras aplicaciones potenciales.

5.2.3. Experimental

Aislamiento del contenido de celulosa

La OTP utilizada como materia prima para la síntesis de CNC fue previamente acondicionada y tratada como se describe en el Capítulo 5.1 de esta Tesis Doctoral, así como en trabajos previos (Rodríguez-Liébana *et al.*, 2023). Brevemente, la OTP fue sometida

en primer lugar a un proceso de acondicionamiento (molienda y tamizado), y posteriormente a un tratamiento químico en dos pasos (hidrólisis ácida + alcalina) para obtener una materia prima con un elevado contenido de celulosa denominada como OTP-BH. El tratamiento ácido se realizó con HNO_3 al 8 % v/v, a 90 °C durante 240 min. La biomasa resultante, con un bajo contenido en hemicelulosa y lignina, se sometió a un tratamiento alcalino con NaOH 6 % p/v, a 75 °C durante 105 min. A continuación, se realizó un tratamiento de blanqueamiento para eliminar los componentes no celulósicos restantes (hemicelulosa y lignina) y aumentar aún más el contenido de celulosa de la muestra de OTP-BH. La reacción de blanqueamiento se realizó en una proporción sólido-líquido de 1:20 con una disolución de H_2O_2 al 2 %v/v a 70 °C durante 1 h. Antes del blanqueamiento, el pH de la disolución se ajustó a valores de 11–12 mediante la adición de NaOH. Por último, la muestra blanqueada resultante (OTP-BL) se lavó hasta alcanzar un pH neutro y se secó a temperatura ambiente.

El rendimiento del tratamiento de blanqueamiento (Rendimiento_{BL}) se obtuvo mediante la Ecuación 5.2.1:

$$\text{Rendimiento}_{BL} (\%) = \frac{m_{OTP-BL}}{m_{OTP-BH}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 5.2.1}$$

Donde m_{OTP-BL} es la masa seca de la muestra resultante tras la etapa de blanqueamiento y m_{OTP-BH} es la masa seca del OTP-BH inicial procedente del residuo de poda de olivo.

Para comprobar el efecto del tratamiento de blanqueamiento, se caracterizaron las fibras OTP-BH y OTP-BL en términos de humedad, cenizas y composición química. Los contenidos de humedad y cenizas se determinaron mediante las metodologías TAPPI T 12 os-75 y TAPPI T 15 os-58, respectivamente. El contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina se calculó utilizando la metodología propuesta por Browning (1967), con algunas modificaciones, en un sistema de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), como se describe en Rodríguez-Liébaña *et al.* (2023).

Obtención de CNC

La síntesis de los CNC se llevó a cabo mediante hidrólisis ácida con ácido sulfúrico al 64 %v/v de concentración, con una relación sólido/líquido de 1:20 a 40 °C con agitación constante durante 40 min. Transcurrido el tiempo de reacción, se añadió agua ultrapura fría (3 °C) para finalizar el proceso de hidrólisis. Posteriormente, se llevó a cabo la neutralización mediante ciclos sucesivos de centrifugación de 15 minutos a 8000 rpm, hasta alcanzar valores de pH ≥ 6 . Por último, se utilizó un liofilizador Module D (Thermo Savant, Massachusetts, EE.UU.) para obtener los CNC en forma sólida.

El cálculo del rendimiento del proceso de síntesis CNC ($Rendimiento_{CNC}$) se realizó mediante la Ecuación 5.2.2:

$$Rendimiento_{CNC} (\%) = \frac{m_{CNC}}{m_{OTP-BL}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 5.2.2}$$

Donde m_{CNC} es el peso de la nanocelulosa obtenida tras el proceso de liofilización, para cada uno de los procesos, y m_{OTP-BL} es el peso inicial de OTP-BL sometido al mismo proceso de liofilización.

Para calcular el rendimiento global de la producción de CNC ($Rendimiento_{OTP-CNC}$) a partir del residuo bruto OTP se utilizó la Ecuación 5.2.3:

$$Rendimiento_{OTP-CNC} (\%) = (Rendimiento_{BH} \cdot Rendimiento_{BL} \cdot Rendimiento_{CNC}) \cdot 100 \quad \text{Ec. 5.2.3}$$

Donde $Rendimiento_{BH}$, $Rendimiento_{BL}$ y $Rendimiento_{CNC}$ son los rendimientos de la primera etapa de purificación de celulosa, blanqueamiento y producción de CNC, respectivamente.

Caracterización de OTP-BL y CNC

La caracterización morfológica de los CNC se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEM-1010 (JEOL, Tokio, Japón) a un voltaje de 80 kV. Se utilizó el software ImageJ para determinar

el tamaño medio de las partículas y su distribución, midiendo aproximadamente 50 nanocristales.

La composición estructural de OTP-BH, OTP-BL y CNC se determinó mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y difracción de rayos X (DRX). Se utilizó un espectrómetro FT-IR Tensor 27 (Bruker, Massachusetts, EE.UU.) para el análisis FT-IR en el rango espectral de 400–4000 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ utilizando el método de reflectancia total atenuada (ATR). Para el análisis DRX, se utilizó un equipo Empyrean con detector PIXcel-3D de PANalytical (Malvern, Reino Unido) en el rango 2 theta de 10 a 60 ° con un tamaño de paso de 0,02. El índice de cristalinidad (CrI) del OTP-BL y del CNC se determinó utilizando las intensidades de difracción de las regiones cristalina y amorfa mediante la Ecuación 5.2.4:

$$CrI (\%) = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 5.2.4}$$

Donde I_{200} se refiere a la intensidad máxima del pico de difracción de la del plano (200) asociado a la fase cristalina, situado alrededor de 22 °, y I_{am} corresponde a la intensidad del pico asociado a la fase amorfa y se encuentra alrededor de 18 ° (Segal *et al.*, 1959).

Para el análisis de la estabilidad térmica de las muestras, se realizó un análisis termogravimétrico utilizando un analizador termogravimétrico TGA Q500 (TA Instruments, New Castle, EEUU) bajo las siguientes condiciones: calentamiento de 10–1.000 °C, utilizando un flujo de N₂ de 50 mL/min. También se obtuvieron las curvas correspondientes a la derivada (DTG) y se calcularon las temperaturas de degradación utilizando los datos de las curvas TG y DTG.

Fabricación de los bionanocomposites

Como matriz polimérica se seleccionó Ingeo™ Biopolymer 3251D PLA (NatureWorks, Minnetonka, EE.UU.) con un peso molecular medio (Mw) de 5,5·10⁴ g/mol, un índice de polidispersidad (PI) de 1,62, una densidad de 1,24 g/cm³ y un índice de flujo de fusión de 35

g/10 min a 190 °C. Además, para fabricar todos los materiales se utilizó un aditivo de proceso (PA), BYK P-MAX suministrado por BYK-Chemie GmbH (Offenbach am Main, Alemania). BYK-MAX P 4101 es un aditivo de proceso combinado basado en un éster de ácido graso para su uso en poliolefinas con el fin de optimizar el control del proceso (por ejemplo, viscosidad, torsión, acumulación y rendimiento).

Para determinar la influencia del CNC en la matriz de PLA, se fabricaron bionanocomposites con diferentes porcentajes de refuerzo (0, 1, 3 y 5 % en peso), todos ellos conteniendo un 1,5 % en peso de PA. Se eligió el 5 % en peso como máximo debido a que, en base a la literatura analizada, concentraciones de adición mayores producían un aumento de la aglomeración de CNC. Además, la incorporación de partículas a escala nanométrica se realiza en cantidades muy pequeñas (<10 % en peso) obteniéndose una mejora considerable de las propiedades (Dufresne & Belgacem, 2010). La Tabla 5.2.1 muestra la composición y denominación de los bionanocomposites fabricados.

Tabla 5.2.1. Composición en peso de los bionanocomposites fabricados.

Referencia	PLA (%)	CNC (%)	PA (%)
PLA-0CNC	98,5	0,0	1,5
PLA-1CNC	97,5	1,0	1,5
PLA-3CNC	95,5	3,0	1,5
PLA-5CNC	93,5	5,0	1,5

Antes de la fabricación de los bionanocomposites, se eliminó la humedad del PLA utilizando un secador KKT 75 (KOCH, Leopoldshöhe, Alemania) a 60 °C durante 10 h. El proceso de fabricación se llevó a cabo mediante compounding en una mezcladora interna Rheóscam (Scamex, Crosne, Francia). Los gránulos de PLA, el CNC en polvo y el PA se mezclaron manualmente durante 2 minutos antes de introducirlos en la cámara de la mezcladora interna. El proceso de composición se realizó en las siguientes condiciones: las temperaturas de las tres zonas de calentamiento se mantuvieron en 185 °C, la velocidad de

rotación de los husillos en 60 rpm y un tiempo de proceso de 8 min. Como resultado de cada lote, se obtuvo finalmente, tras un breve proceso de enfriamiento, una masa sólida homogénea. Para obtener el material en forma de granza, se trituyó utilizando un molino de cuchillas WSGM-250 (J. Purchades, Madrid, España).

Caracterización de los bionanocomposites

Los bionanocompuestos obtenidos se caracterizaron en términos de propiedades mecánicas (tracción e impacto). Las probetas necesarias para la caracterización mecánica se fabricaron mediante tecnología de moldeo por inyección en una inyectora Engel Victory 28 (Engel Holding GmbH, Schwertberg, Austria). Antes del proceso de moldeo por inyección, se eliminó la humedad de la granza de los bionanocomposites utilizando un desecador KOCH KKT 75 a 60 °C durante 10 h. Las propiedades de tracción se determinaron utilizando una máquina de ensayo universal 10KS (Tinius Olsen, Redhill, Reino Unido), de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 527-2. Para determinar la resistencia al impacto se utilizó un medidor de impacto Charpy Izod IMPats 2281 (Metrotec, Lezo, España), de acuerdo con lo establecido en la norma UNE-EN ISO 179-1.

Las propiedades de absorción de agua se determinaron utilizando probetas de dimensiones 80 x 10 x 4 mm. El método utilizado para determinar la capacidad de absorción de agua (WA) por inmersión en agua destilada a 23 °C se describe en la norma UNE-EN ISO 62. Los valores de c se calcularon haciendo uso de la Ecuación 5.2.5:

$$WA(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad \text{Ec. 5.2.5}$$

Donde m_1 es la masa inicial de la probeta antes de la inmersión (mg), y m_2 es la masa de la probeta después de ser sometida al proceso de inmersión (mg) definido en la norma UNE-EN ISO 62.

La superficie de fractura de las probetas utilizadas previamente en los ensayos de impacto se analizó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) acoplado a un

equipo de espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS) JSM 840 (JEOL, Tokio, Japón).

Los bionanocompuestos se analizaron en términos de propiedades estructurales mediante técnicas de FT-IR y DRX utilizando el equipo y los procedimientos de recogida de datos descritos previamente en la sección de *Caracterización de OTP-BL y CNC* de este Capítulo 5.2.

Las propiedades térmicas de los materiales se analizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC), utilizando un equipo Mettler Toledo 1 Stare (Mettler Toledo, Barcelona, España). Las muestras (de unos 10 mg cada una) se calentaron de 25 a 300 °C, después se enfriaron a 25 °C y finalmente se calentaron de nuevo a 300 °C. Todas las curvas DSC se realizaron a una velocidad de 10 °C/min con un flujo de N₂ de 50 mL/min. También se calculó la cristalinidad (W_c) de los bionanocomposites con la Ecuación 5.2.6:

$$W_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{mc}} \times \frac{1}{f} \times 100 \quad \text{Ec. 5.2.6}$$

Donde ΔH_m (J/g) es la entalpía de fusión del material analizado, calculada como el área contenida bajo la sección de la curva correspondiente al pico del proceso de fusión; ΔH_{mc} (J/g) corresponde a la entalpía de fusión de un PLA 100 % cristalino (93,7 J/g) (Fehri *et al.*, 2016); y f es la fracción en peso del PLA en el bionanocomposite analizado.

5.2.4. Resultados y discusión

Caracterización del material de partida y de los CNC

Composición química. La Figura 5.2.1 muestra el aspecto del OTP-BH (material de partida), del OTP-BL y de los CNC obtenidos. El color marrón claro inicial de la muestra de OTP-BH se convirtió en blanco puro tras el tratamiento de blanqueamiento con H₂O₂, debido a la eliminación de componentes no celulósicos como la hemicelulosa y la lignina (Sung *et al.*, 2017).



Figura 5.2.1. Imágenes de las muestras: **(a)** OTP-BH; **(b)** OTP-BL y **(c)** CNC.

La composición química de OTP, OTP-BH y OTP-BL se muestra en la Tabla 5.2.2. Como se muestra, la fracción de hemicelulosa se eliminó completamente tras el tratamiento con H_2O_2 , mientras que el contenido de lignina se redujo a sólo un 3,8 % en peso. Como consecuencia, el blanqueamiento condujo a la obtención de materia prima con contenido de celulosa altamente purificado (86 % en peso) para la síntesis de CNC. Los restantes 11,20 y 10,1 % en peso, de OTP-BH y OTP-BL, respectivamente, hasta completar la composición total de la muestra, están formados por diferentes compuestos químicos como grasas, proteínas, azúcares libres, entre otros (Valvez *et al.*, 2021). La Tabla 5.2.2 muestra los rendimientos de los procesos realizados para la purificación del contenido de celulosa. El rendimiento correspondiente a OTP-BH se ha calculado como el rendimiento global de los tratamientos incluyendo los definidos en el Capítulo 5.1.

Tabla 5.2.2. Composición (% en peso) de las muestras OTP-BH y OTP-BL y rendimiento (%) de los procesos de purificación de la celulosa.

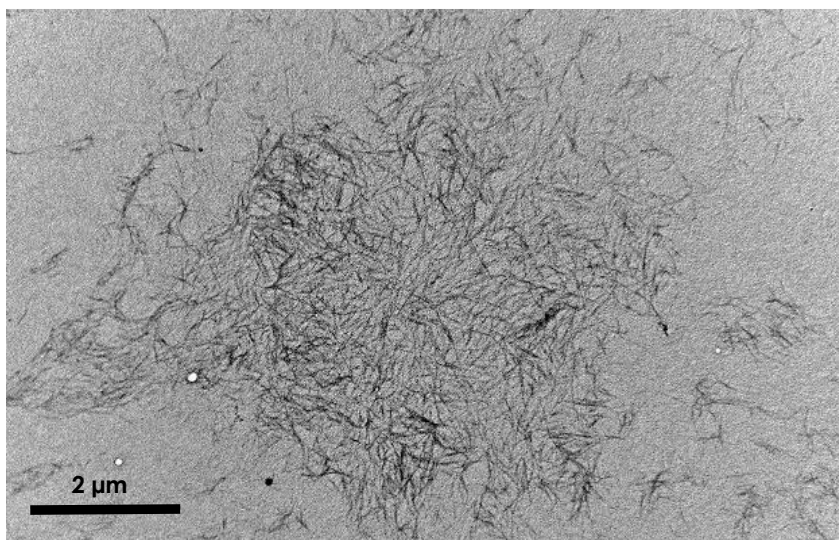
Referencia	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Humedad	Cenizas	Rendimiento
OTP	31,50	21,60	24,80	7,00	0,18	–
OTP-BH	83,30	0,50	5,0,	3,98	0,03	22,9
OTP-BL	86,10	No detectado	3,8,	5,62	0,00	79,5

Rendimiento de la producción CNC y caracterización morfológica. El rendimiento de la síntesis de CNC fue del 63,92 %, que es similar al obtenido previamente por otros autores en la obtención de CNC en condiciones similares. Guo *et al.* (2020) obtuvieron un rendimiento máximo del 51 % utilizando H_2SO_4 al 62 %v/v tras obtener CNC utilizando como residuo de partida tallos de té.

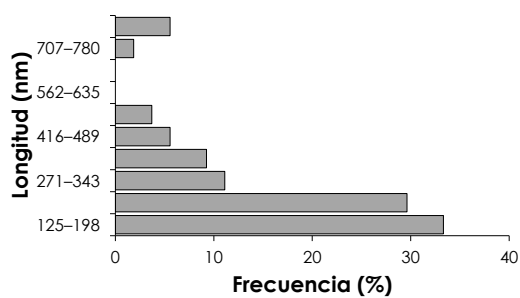
Durante el tratamiento ácido, el dominio amorfo de las fibras de celulosa es atacado resultando en la generación de CNC que pueden aparecer como aglomerados en mayor o menor medida. A medida que avanza la hidrólisis, incluso los pequeños cristallitos pueden degradarse, lo que conduce a un mayor aislamiento de cristales singulares. El alcance de este proceso y la aparición de los CNC dependerán, en gran medida, no sólo de las condiciones de tratamiento, sino también de la fuente lignocelulósica y de los tratamientos previos realizados a las fibras lignocelulósicas. El rendimiento de la producción de CNC a partir del residuo bruto (OTP) fue del 13,13 %. Kian *et al.* (2020) obtuvieron rendimientos de (16,4–18,9 %) para CNC sintetizados a partir de fibras de olivo (Kian *et al.*, 2020a).

La Figura 5.2.2.a muestra la morfología de los CNC obtenidos. Las imágenes TEM revelaron una forma de varilla corta o bigotes para los CNC y algunos agregados (Luzi *et al.*, 2019). Estos agregados aparecieron debido a los fuertes enlaces de hidrógeno intermoleculares entre las partículas de CNC (Sung *et al.*, 2017). Como se ilustra en la Figura 5.2.2.b, se obtuvo un tamaño medio de partícula de 267 nm, con casi el 90 % de las partículas por debajo de los 500 nm de longitud. Estos resultados son similares a los obtenidos por Kumar *et al.*, 2014. Por otro lado, el diámetro de los nanocristales obtenidos se sitúa entre 25–50 nm. Consiguiéndose una relación L/D muy elevada. El tamaño de los CNC obtenidos es superior al obtenido por Kian *et al.* (2020). Estos autores redujeron gradualmente el tamaño de partícula de los CNC de OTP de 11,35 nm de ancho, 168,28 nm de largo a 6,92 nm de ancho, 124,16 nm de largo variando el tiempo de los tratamientos de la hidrólisis (Kian *et al.*, 2020b).

Estos resultados pueden compararse con los datos de bibliografía mostrados en la Tabla 5.2.3.



(a)



(b)

Figura 5.2.2. Resultados de la caracterización morfológica de los CNC: **(a)** imagen TEM y **(b)** distribución del tamaño de las partículas.

Tabla 5.2.3. Principales propiedades de CNC obtenidos de otros residuos

Residuo	Longitud (nm)	Diámetro (nm)	Cristalinidad (%)	Temperatura de Degradación (°C)	Referencias
Semillas de girasol	450,0 ± 50,0	50,0 ± 15,0	82,0	200	(Akatan <i>et al.</i> , 2022)
Algodón	177,0	12,0	90,5	–	(Morais <i>et al.</i> , 2013)
Paja de maíz	287,3 ± 75,5	4,9 ± 1,3	79,8	200	(Silvério <i>et al.</i> , 2013)
	356,3 ± 98,0	7,0 ± 1,9	55,0	–	(Costa <i>et al.</i> , 2015)
Paja de trigo	37,0 – 220,0	18,0 – 32,0	–	–	(Mandal & Chakrabarty, 2011)
Bagazo de la caña de azúcar	250,0 – 480,0	20,0 – 60,0	72,5	236	(Kumar <i>et al.</i> , 2014)
Semillas de Ciruela	100,0 – 800,0	14,0	54,0	196	(Frone <i>et al.</i> , 2017)
Paja de arroz	116,6 – 166,0	3,9 – 6,7	90,7	–	(Jiang & Hsieh, 2013)

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Se realizó un análisis FT-IR para controlar el proceso de purificación de la celulosa tras el blanqueamiento y estudiar los cambios en la estructura química de las muestras tras el proceso de obtención de CNC. La Figura 5.2.3 muestra los espectros FT-IR obtenidos para OTP-BH, OTP-BL y CNC. En todos los espectros, los grupos funcionales típicos de la molécula de celulosa se identificaron en 3334, 2896 y 1034 cm⁻¹, asociados con el estiramiento del grupo hidroxilo -OH, la vibración del enlace C-H y los enlaces C-O-C (enlaces glicosídicos D-glucosa), respectivamente (Dhali *et al.*, 2021; Garavand *et al.*, 2023; Singh *et al.*, 2023). Tras el blanqueamiento, se observó un ligero aumento de la intensidad de los picos asociados a la celulosa. La disminución del pico debido a la vibración del estiramiento C=O asociado a los grupos acetilo y éster de la hemicelulosa y la lignina, localizado en la longitud de onda de 1385 cm⁻¹, destaca en la muestra OTP-BH en comparación con OTP-BL (Singh *et al.*, 2023). Además, las bandas a 1731

cm^{-1} (vibración de los grupos acetilo de la lignina) y $1649\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ (anillo aromático de la lignina y absorción de agua) se atenuaron en las muestras CNC y OTP-BL, con respecto a la muestra OTP-BH (Chirayil *et al.*, 2014). Esta disminución, representa la eliminación de pectina y lignina (Sung *et al.*, 2017). La señal localizada en 895 cm^{-1} , asociada a enlaces β -glucosídicos celulósicos, fue más evidente en el caso de OTP-BL y CNC, confirmando la presencia de celulosa tipo I de los CNC producidos (Chirayil *et al.*, 2014; Fortunati *et al.*, 2015).

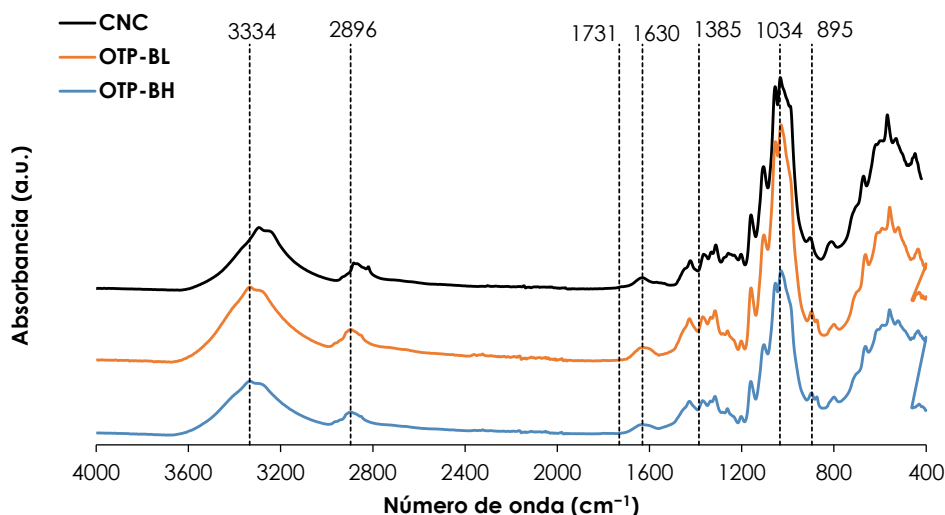


Figura 5.2.3. Espectros FT-IR de OTP-BH, OTP-BL y CNC.

Difracción de rayos X (DRX). La Figura 5.2.4 presenta los patrones de DRX obtenidos para OTP-BH, OTP-BL y CNC. Los patrones de difracción eran muy similares, sin embargo, se observaron picos cristalinos ligeramente más nítidos para la muestra CNC (Sung *et al.*, 2017). El pico de mayor intensidad se observó alrededor de $22,6^\circ$ debido a la difracción correspondiente al plano (200). Además, el pico asociado al plano (101) se observó en torno a los 16° . Ambos se identifican con la celulosa de tipo I (Gao *et al.*, 2020). Dado que la posición de estos picos se mantuvo tras la hidrólisis, se confirmó que el tratamiento con ácido sulfúrico no modificó la estructura cristalina del material (Wang *et al.*, 2022b). El ligero

aumento de la intensidad del pico a $22,6^\circ$ para los CNC respecto a OTP-BL, reflejaba una mayor perfección de la estructura cristalina (Garavand *et al.*, 2023). Además, el pico a $34,5^\circ$, correspondiente al plano cristalográfico (400) de la celulosa tipo I (Dhali *et al.*, 2021; Garavand *et al.*, 2023), estaba más definido tras la síntesis de CNC.

El valor de *Crl* calculado según la Ecuación 5.2.4 fue del 70,59 % para OTP-BL, mientras que aumentó al 74,17 % para CNC. Esto confirma la degradación parcial del dominio amorfo de la celulosa durante el proceso de síntesis (Garavand *et al.*, 2023; Theivasanthi *et al.*, 2018). En trabajos anteriores se obtuvo un aumento del valor de *Crl* del 40,92 % para las fibras OTP al 71,06 % para las fibras OTP después de una hidrólisis básica, lo que está de acuerdo con la eliminación de los componentes amorfos (Rodríguez-Liébaña *et al.*, 2023). En línea con esto, Kian *et al.* (2020) obtuvieron valores de cristalinidad de 74,8, 79,8 y 83,1 % para CNC sintetizados a partir de biomasa de OTP variando las condiciones del tratamiento ácido. La tendencia al aumento de la cristalinidad estaba en consonancia con la disminución del tamaño de los cristalitas (Kian *et al.*, 2020b). El valor de *Crl* de CNC obtenido en este trabajo es comparable con los de otras biomásas lignocelulósicas de distintas fuentes (Dhali *et al.*, 2021; Foo *et al.*, 2020; Kassab *et al.*, 2020) (Tabla 5.2.3).

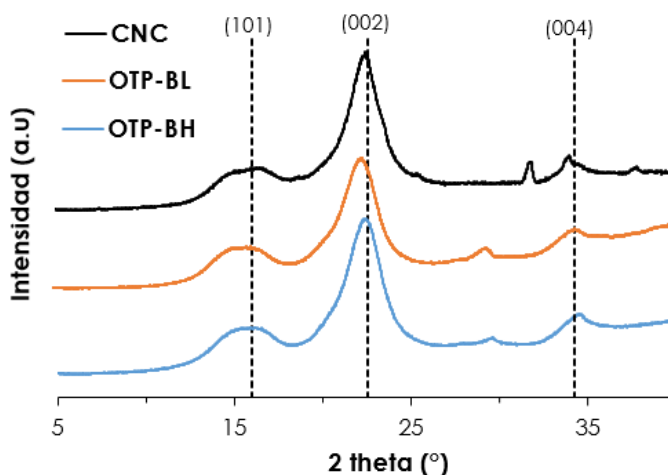
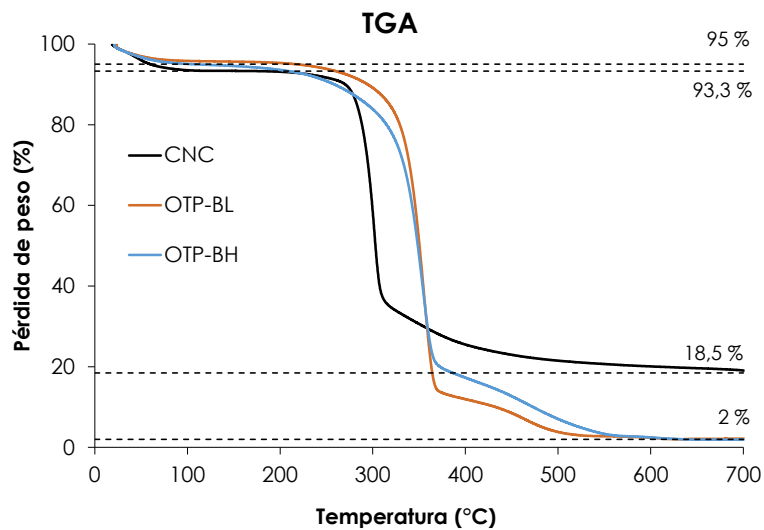


Figura 5.2.4. Patrones de DRX de OTP-BH, OTP-BL y CNC.

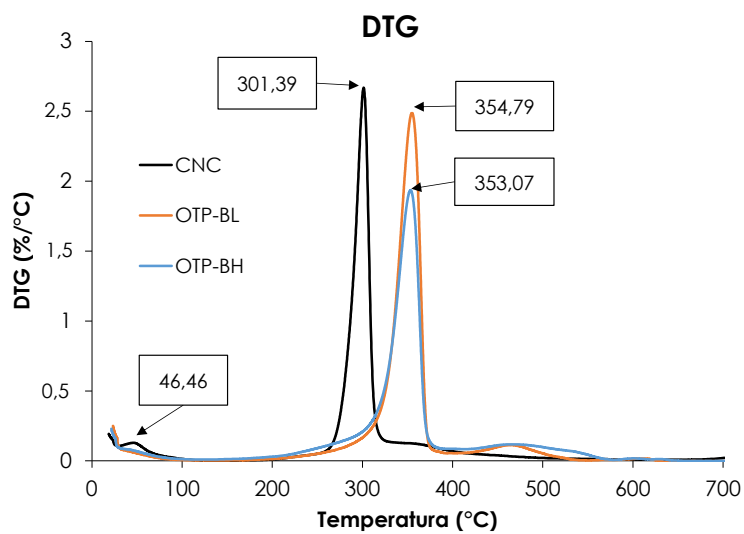
Análisis termogravimétrico (TGA). La Figura 5.2.5 muestra la caracterización térmica de CNC, así como la de las muestras OTP-BH y OTP-BL. Ambos materiales (OTP-BH y OTP-BL) presentan un comportamiento térmico similar. La estabilidad térmica de OTP-BL aumentó ligeramente debido a la eliminación de componentes no celulósicos (hemicelulosa y lignina) tras el blanqueamiento. Esto se refleja en la mayor pérdida de masa de OTP-BH antes de 300 °C y después de 400 °C (Figura 5.2.5.a), y en la mayor intensidad del pico correspondiente a la celulosa, que pasó de 353 °C en OTP-BH a 355 °C en OTP-BL (Figura 5.2.5.b) (Luzi *et al.*, 2019).

La degradación térmica de la nanocelulosa consistió en dos fases. La primera, hasta los 100 °C, correspondiente a la eliminación del agua absorbida, así como a la eliminación de los grupos sulfato que se adhirieron a la superficie de los CNC durante el proceso de síntesis con ácido sulfúrico. Este proceso supuso una pérdida de peso de aproximadamente el 6,7 %. La segunda fase corresponde a la degradación de la nanocelulosa y se localizó entre 250–350 °C. La máxima degradación de las CNC se produjo a 301 °C. Generalmente, la degradación térmica de la nanocelulosa se produce a temperaturas más bajas, en comparación con la materia prima, debido a la disminución del tamaño de partícula y del peso molecular (Luzi *et al.*, 2019). Además, tras el tratamiento con H₂SO₄, se produce un aumento de las cadenas más cortas y de la superficie específica, generando el extremo de cadena libre de los CNC obtenidos por hidrólisis (Fortunati *et al.*, 2015). La temperatura de degradación reportada en este trabajo es comparable con los CNC obtenidos de otros residuos que se muestran en la Tabla 5.2.3. Fortunati *et al.* (2015) llevaron a cabo el aislamiento de CNC obtenidos por hidrólisis con ácido sulfúrico de residuos de Posidonia oceánica, detectando una temperatura máxima de 294 °C. Sin embargo, la temperatura de degradación es inferior a la obtenida por Kian *et al.* (2020) para CNC sintetizados a partir de biomasa OTP variando las condiciones del tratamiento ácido. En este estudio, se obtuvieron valores entre 329,1 y 363 °C, asociando que los valores más bajos podrían deberse a la presencia de compuestos con características amorfas después de los tratamientos (Kian *et al.*, 2020b).

La pérdida de masa inicial, correspondiente a la humedad y a la materia volátil, fue mayor en el caso de CNC que en OTP-BL, probablemente debido a su mayor capacidad para retener moléculas de agua. El valor de masa residual obtenido por encima de 600 °C también aumenta del 2 al 18,5 %, para OTP-BL y CNC, respectivamente. Esto podría atribuirse al comportamiento ignífugo de la estructura altamente cristalina (Kian *et al.*, 2020b).



(a)



(b)

Figura 5.2.5. (a) Curvas TGA ; **(b)** Curvas DTG de las muestras OTP-BH, OTP-BL y CNC.

Caracterización de los bionanocomposites fabricados

Propiedades mecánicas. Las propiedades de tracción obtenidas para el PLA y los biocomposites fabricados se muestran en la Tabla 5.2.4, indicando los valores de los principales parámetros: tensión de tracción máxima (σ_m), tensión de tracción a la rotura (σ_b), deformación de tracción máxima (ϵ_m), deformación a la rotura (ϵ_b) y módulo de Young (E_t).

Tabla 5.2.4. Propiedades de tracción de los bionanocomposites fabricados

Referencia	σ_m (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_b (%)	E_t (MPa)
PLA-0CNC	45,42 ± 4,00	35,52 ± 4,65	4,84 ± 0,38	9,75 ± 1,90	3033,25 ± 174,26
PLA-1CNC	39,10 ± 2,97	31,17 ± 2,82	3,66 ± 0,28	10,52 ± 1,18	3770,15 ± 244,96
PLA-3CNC	41,04 ± 1,14	34,14 ± 1,18	3,48 ± 0,27	5,44 ± 1,03	4734,97 ± 229,29
PLA-5CNC	85,07 ± 5,19	63,97 ± 6,78	3,75 ± 0,34	8,23 ± 2,07	4812,18 ± 282,70

Como se ha observado anteriormente, σ_m disminuyó respecto a PLA con la adición de 1 y 3 % en peso de CNC en un 14 y 10 %, respectivamente. No obstante, se consiguió un aumento de hasta el 87 % al aumentar el porcentaje de CNC al 5 % en peso. La adición de CNC en pequeños porcentajes no parece tener un efecto significativo en las propiedades del material final, que tienden a mantenerse. El aumento de la resistencia con mayores cantidades de CNC se debe principalmente a la mayor superficie específica del CNC (Lee *et al.*, 2009). Una tendencia similar se observó para σ_b . Por otro lado, E_t aumentó con la incorporación de CNC, alcanzando valores 24, 56 y 58 % superiores para 1, 3 y 5 % en peso respectivamente, en comparación con PLA-0CNC. Jonoobi *et al.* (2010) observaron una mejora en E_t del 24 % al incorporar nanofibras de celulosa obtenidas de pulpa de kenaf al 5 % en peso. También observaron una mejora del 21 % en la resistencia a la tracción en comparación con el PLA puro (Jonoobi *et al.*, 2010). El aumento de las propiedades mecánicas indicaba que los CNC utilizados tenían buenas propiedades y que había una buena interacción entre el refuerzo y la matriz polimérica (Lee *et al.*, 2009). Una buena

adhesión entre las dos fases provoca una transferencia de esfuerzos eficiente, lo que se traduce en un aumento de la resistencia (Jonoobi *et al.*, 2010; Oksman *et al.*, 2003). Como era de esperar, la incorporación de CNC tuvo un efecto negativo sobre ε_m , principalmente debido al aumento de la rigidez del composite con la adición de CNC, que es un comportamiento típico de los nanocomposites poliméricos reforzados (Robles *et al.*, 2015; Sung *et al.*, 2017). El aumento de la rigidez puede deberse a que los enlaces celulósicos altamente cristalinos de los CNC inhiben la elongación del refuerzo, afectando al comportamiento del composite final al someterlo a carga uniaxial (Robles *et al.*, 2015). En cuanto a ε_b , no se registró una tendencia clara debido a la alta dispersión de los resultados obtenidos. En concordancia con los resultados de esta Tesis Doctoral, Narayanan *et al.* (2023) observaron una disminución del 24,6 % en la elongación al incorporar 3 y 5 % en peso de celulosa microcristalina en una matriz de PLA. Jonoobi *et al.* (2010) fabricaron bionanocomposites PLA/CNF por extrusión, informando de una mejora del 24 y 21 % en el módulo de tracción y la resistencia a la tracción, respectivamente, con un 5 % en peso de CNF a la matriz polimérica de PLA. Sin embargo, el alargamiento a la rotura del compuesto disminuyó significativamente.

La Figura 5.2.6 muestra una comparación de los valores obtenidos en los ensayos Charpy de resistencia al impacto realizados con los distintos materiales. Se observó un aumento de hasta el 21 % en la resistencia al impacto al añadir un 1 % en peso de CNC. Este aumento puede atribuirse a las propiedades de los CNC, principalmente a su elevado módulo elástico y relación de aspecto. En comparación con el PLA control, la resistencia al impacto del composite se mantuvo prácticamente para una carga de CNC del 3 % en peso, mientras que se redujo hasta un 8 % para un 5 % de CNC. Esto puede estar relacionado con el hecho de que el aumento en el contenido de CNC conduce a fenómenos de aglomeración, lo que causó la disminución de las propiedades de impacto, y por tanto actúan como concentradores de tensión (Mulinari *et al.*, 2010).

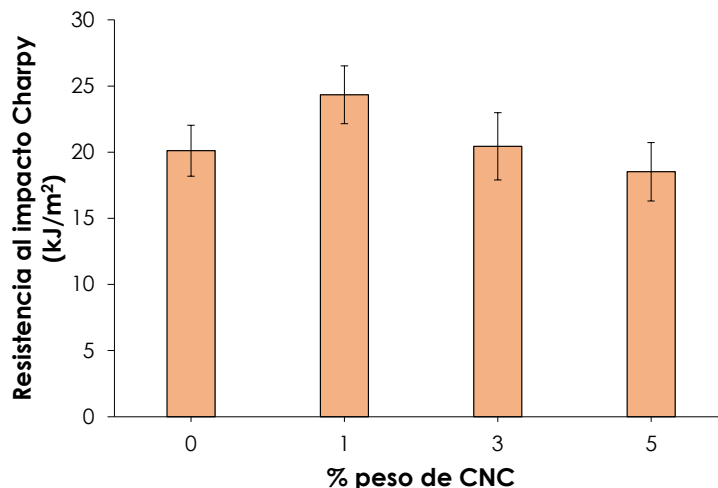


Figura 5.2.6. Propiedades de resistencia al impacto Charpy de los compuestos de PLA y CNC.

Absorción de agua. La evolución de la absorción de agua del PLA puro y de los bionanocompuestos se representa en la Figura 5.2.7. Se observa que, tras 384 h de inmersión, la introducción de CNC incrementó los valores de WA de 0,643 (PLA-0CNC) a un 4,290 % (PLA-5CNC), lo que supone un aumento del 122 % en la capacidad de absorción de los bionanocomposites fabricados. Los CNC son hidrofílicos debido a la gran cantidad de grupos -OH en su estructura, lo que les confiere una mayor capacidad para absorber el agua (Mulinari *et al.*, 2010). La capacidad de absorción de agua de los biocomposites aumentó rápidamente después de 96 h (Xu *et al.*, 2022a). El aumento de los valores WA se atribuye a que los refuerzos lignocelulósicos cambian las dimensiones de sus partículas a medida que incorporan agua (Mulinari *et al.*, 2010). Por tanto, es lógico que al aumentar el porcentaje de refuerzo se produzca un aumento de la capacidad de los bionanocomposites de PLA para formar interacciones con moléculas de agua. De hecho, el aumento de WA al incorporar refuerzos lignocelulósicos en PLA ha sido también observado en estudios previos (Jurado-Contreras *et al.*, 2023; Rodríguez-Liébana *et al.*, 2023).

Actualmente, se están desarrollando varias técnicas de modificación de superficies para mejorar la compatibilidad interfacial y la miscibilidad de la nanocelulosa. Algunas de

ellas, como la esterificación/acetilación o la modificación con oxiclورو de circonio, podrían mejorar la hidrofobicidad de los CNC (Garavand *et al.*, 2023; Mulinari *et al.*, 2010).

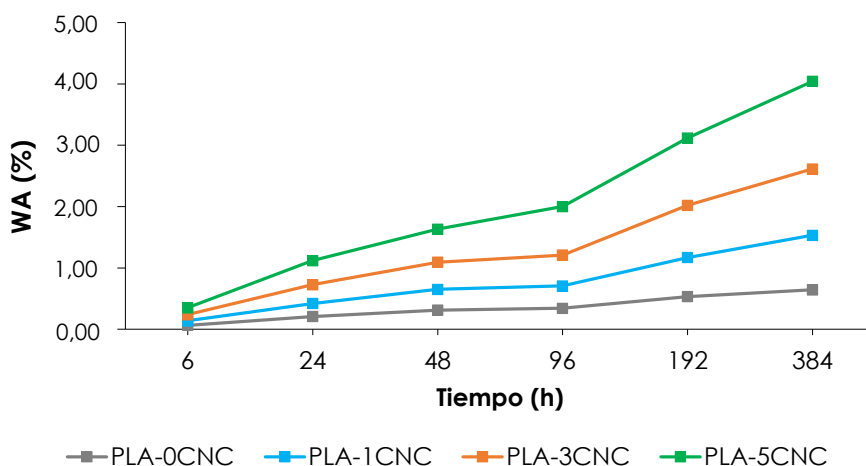


Figura 5.2.7. Valores de WA para los composites de PLA y CNC.

Microscopía electrónica de barrido (SEM). Para el estudio de la superficie de fractura se obtuvieron imágenes SEM con el fin de corroborar la presencia de CNC. Los aspectos microscópicos de la superficie de fractura de las muestras de composite pueden proporcionar una buena explicación de la mejora de las propiedades mecánicas. La Figura 5.2.8.a muestra la superficie de fractura en forma de capas de la muestra de PLA-0CNC. La superficie de los bionanocomposites (Figuras 5.2.8.b y 5.2.8.c), no mostró diferencias significativas con el PLA-0CNC (Jonoobi *et al.*, 2010). En todas las muestras de bionanocomposites se observó una distribución homogénea de los CNC en la matriz polimérica, lo cual es muy positivo en términos de propiedades mecánicas, ya que cuando se produce una buena dispersión de cargas, los CNC vecinos evitan la propagación de grietas (Meng *et al.*, 2023). Según la Figura 5.2.8.d, parece existir una buena interacción entre los CNC y la matriz de PLA. Esta buena interacción es la responsable de la mejora de las propiedades mecánicas descrita anteriormente, debido a la transferencia efectiva de

tensiones que se produce en la carga óptima (5 % en peso de CNC) (Meng *et al.*, 2023). La figura 5.2.8.e muestra un detalle de los CNC aglomerados en forma de haces.

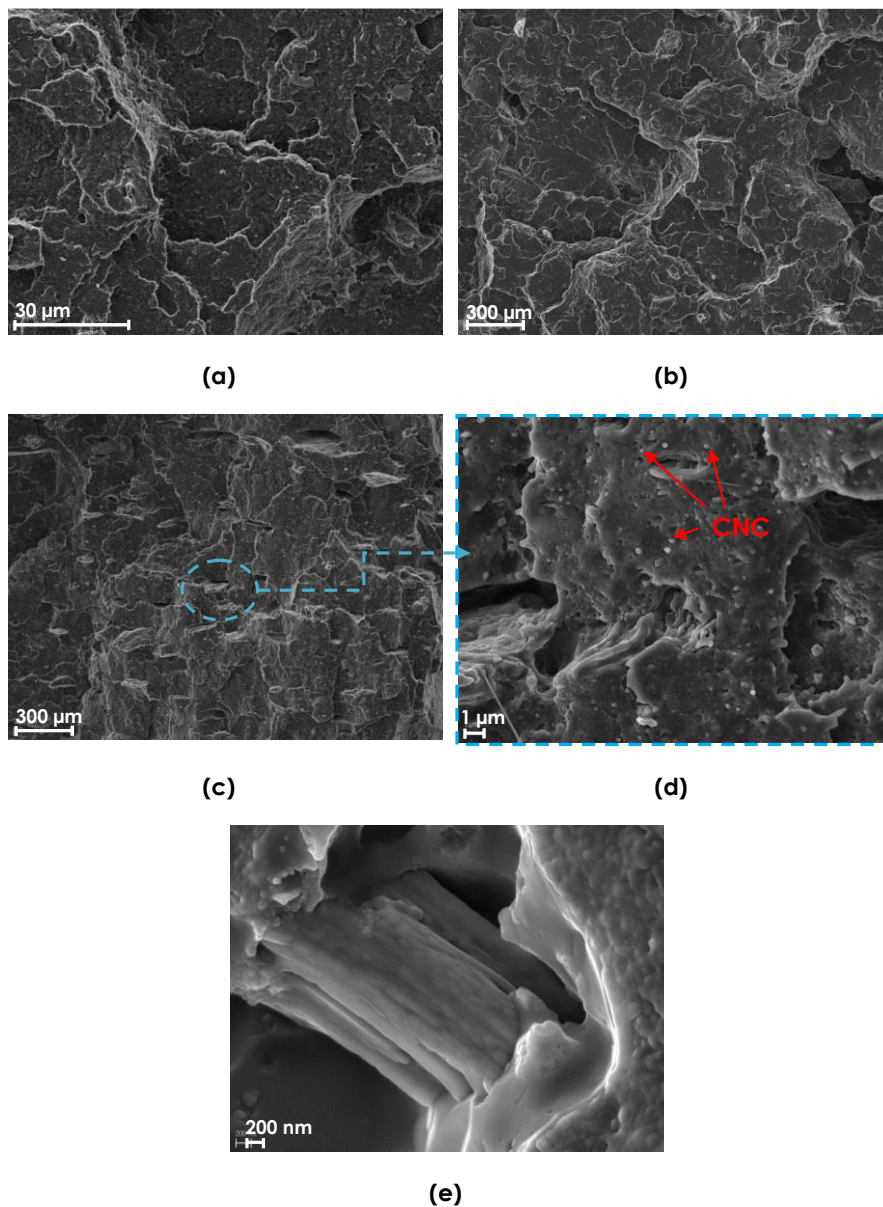


Figura 5.2.8. Imágenes SEM de **(a)** PLA-0CNC; **(b)** PLA-3CNC; **(c)** PLA-5CNC; **(d)** detalle de PLA-5CNC; **(e)** detalle de CNC.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). La naturaleza química del PLA puro y de los bionanocompuestos se exploró mediante análisis FT-IR. Los espectros resultantes se muestran en la Figura 5.2.9, donde pueden apreciarse fácilmente los picos característicos del PLA. La flexión -OH se localiza en el rango 3330–3600 cm^{-1} (Haafiz *et al.*, 2013). La banda característica con alto pico de absorción en la región del carbonilo (1747 cm^{-1}) se atribuye al enlace éster en el esqueleto del PLA (Narayanan *et al.*, 2023; Ruz-Cruz *et al.*, 2022). Los picos entre 2946 y 2999 cm^{-1} se deben al estiramiento asimétrico C-H (Voronova *et al.*, 2020) y, los presentes a 1181 y 1130 cm^{-1} , corresponden a la vibración de estiramiento C-O-C y C-C, respectivamente (Ruz-Cruz *et al.*, 2022). Los picos a 1450 cm^{-1} se atribuyen a la deformación del enlace sencillo CH en CH_3 , asignado al ácido láctico, y el pico correspondiente al enlace sencillo C-C presente a 871 y 757 cm^{-1} (Jurado-Contreras *et al.*, 2023; Mulinari *et al.*, 2010; Narayanan *et al.*, 2023).

Debido a los pequeños porcentajes de carga de CNC en la matriz, los espectros de los bionanocomposites no difirieron significativamente de los del PLA puro, produciéndose una superposición de los espectros del PLA y de los biocomposites con CNC (Meng *et al.*, 2023). Además, tras la adición de CNC, se mantuvo la posición de todos aquellos picos correspondientes al PLA, indicando que la adición de CNC no cambiaba la estructura del PLA; sin embargo, se observó un incremento en la banda asociada al enlace -OH atribuido a la celulosa alrededor de 3300 cm^{-1} (Haafiz *et al.*, 2013; Ruz-Cruz *et al.*, 2022). La ausencia de cualquier pico adicional sugería que la interacción entre el refuerzo y la matriz se producía en términos físicos y no químicos, y que el porcentaje de CNC no era lo suficientemente alta como para observar diferencias significativas (Xu *et al.*, 2022a).

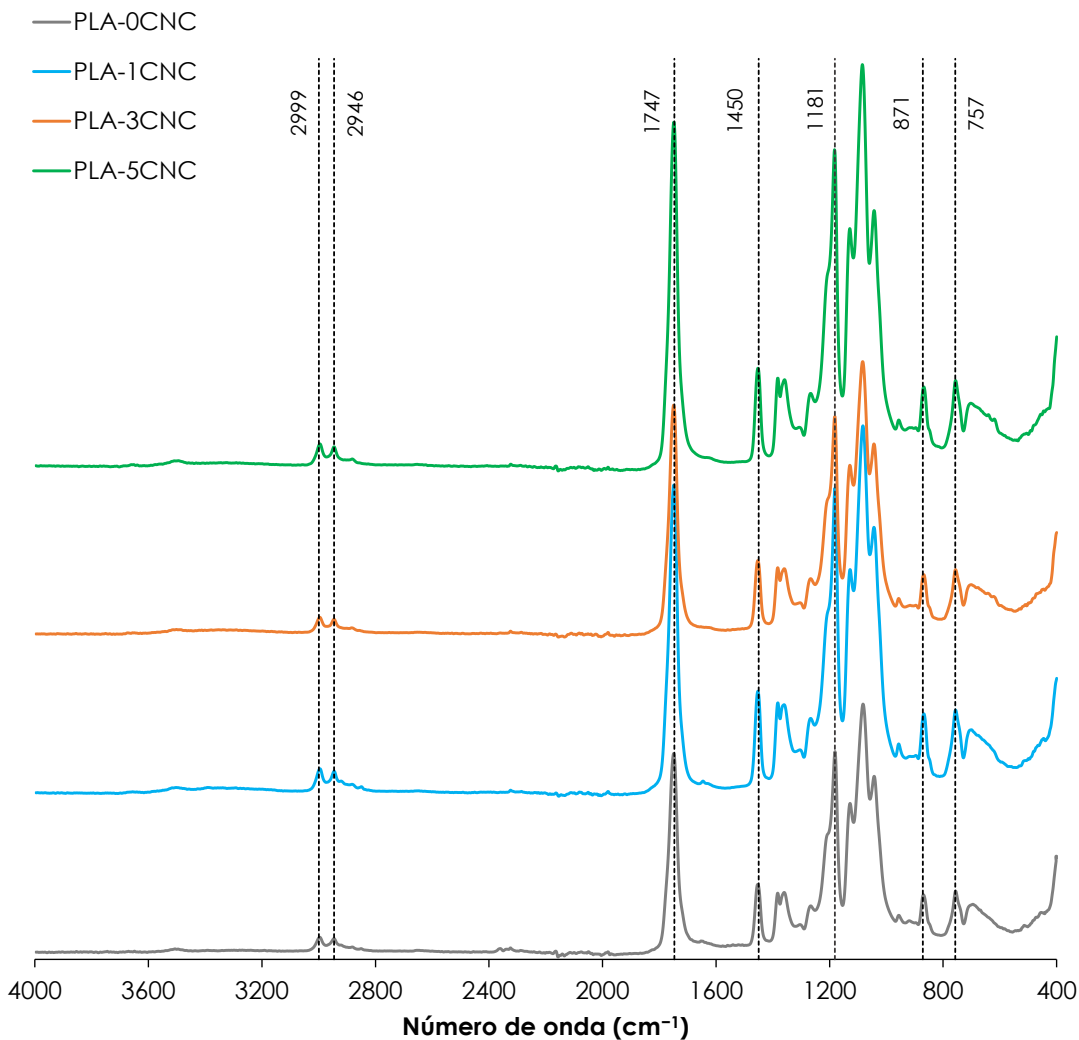


Figura 5.2.9. Espectros FT-IR para los composites de PLA y CNC.

Difracción de rayos X (DRX). Las características cristalinas de los bionanocompuestos de PLA reforzados con CNC se observaron con patrones de DRX (Figura 5.2.10). En todos los patrones se identificó una joroba entre 15–23 ° y un valle centrado en 28 °, lo que es indicativo de una estructura semicristalina (Hassan *et al.*, 2020; Narayanan *et al.*, 2023). Esta estructura es típica del PLA (Bitinis *et al.*, 2013). También se identificaron los típicos picos

agudos a 16,55, 19,00 y 32,10 ° (Narayanan *et al.*, 2023). El pico de difracción a 19,00 ° corresponde a la fase de cristalización del PLA α' (Jurado-Contreras *et al.*, 2023). Por otra parte, el plano de difracción que aparece alrededor de 22,90 ° se atribuyó al plano (200) de la celulosa. La intensidad de este pico se hizo más pronunciada, lo que indica que esta señal implica, conjuntamente, al PLA y al CNC (Bitinis *et al.*, 2013; Voronova *et al.*, 2020).

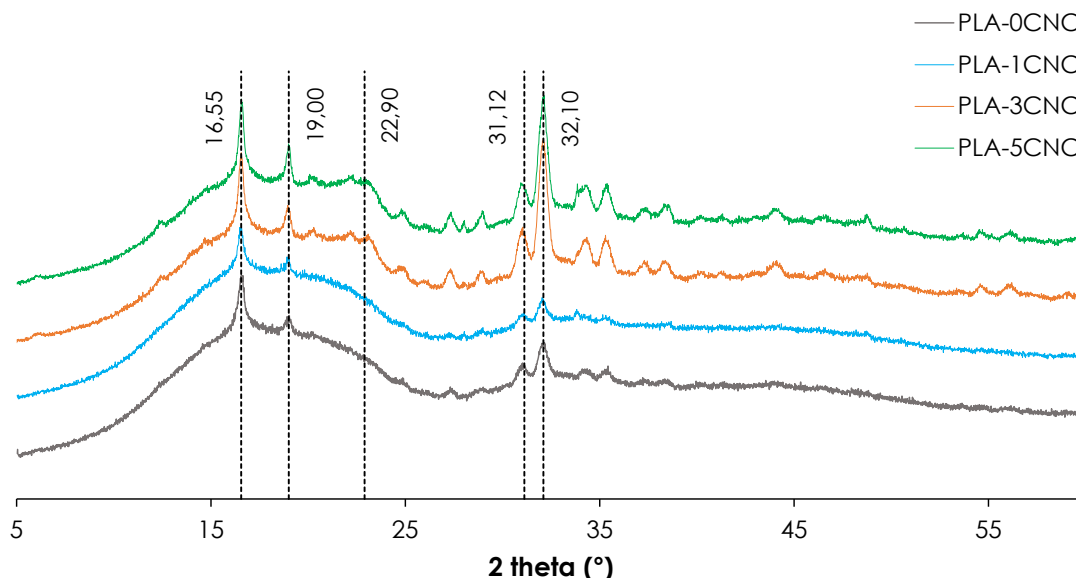


Figura 5.2.10. Patrones DRX para los composites de PLA y CNC.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC). La Figura 5.2.11 muestra las curvas obtenidas del segundo calentamiento de los ensayos DSC. En comparación con el PLA, las curvas de calentamiento de los bionanocomposites no cambiaron significativamente, lo que indica que el refuerzo no afectó al proceso de cristalización del PLA (Meng *et al.*, 2023).

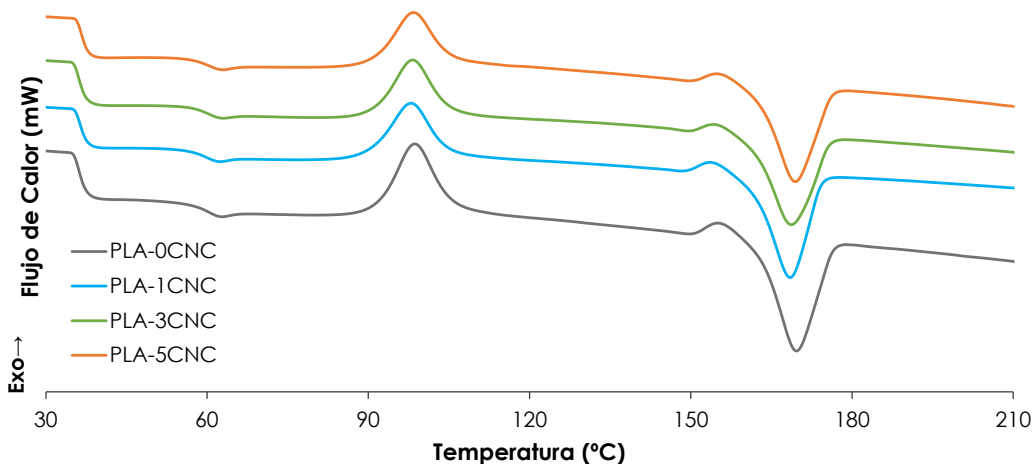


Figura 5.2.11. Patrones DRX para los composites de PLA y CNC.

Los principales parámetros térmicos determinados a partir de las curvas DSC, la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización (T_c), la temperatura de fusión (T_m), el calor de fusión (ΔH_f) y el porcentaje de cristalinidad (W_c), se resumen en la Tabla 5.2.5. No se encontraron diferencias significativas cuando se incorporaron los CNC hasta un 5 % en peso con respecto al PLA-0CNC. Esto puede atribuirse a la baja influencia de las interacciones CNC-PLA en la movilidad de las cadenas poliméricas durante la transición vítrea (Fortunati *et al.*, 2015; Lee *et al.*, 2009). Se puede observar una pequeña fase exotérmica alrededor de 150 °C, correspondiente a la transformación cristalina de la forma α' a la forma α del PLA (Silvério *et al.*, 2013). Robles *et al.* (2015) informaron de resultados similares a los obtenidos en este estudio, indicando que la adición de CNC y CNF a la matriz de PLA no cambió significativamente T_g , T_c y T_m . En comparación con el PLA sin refuerzo, la cristalinidad del bionanocomposite se mantuvo o incluso disminuyó ligeramente, con la excepción del PLA-1CNC. Esta disminución no sigue la tendencia registrada para el resto bionanocomposites, pero representa una variación muy pequeña (menos del 2 %). Según lo informado por Sung *et al.* (2017), los CNC pueden actuar como agentes de nucleación en una matriz de PLA cuando se consigue una buena dispersión de las partículas. Por lo tanto, la ligera disminución de W_c y ΔH_c observada en esta Tesis Doctoral puede indicar un cierto

nivel de aglomeración de CNC con una concentración de CNC superior al 1 % en peso, lo que les impide actuar como agentes de nucleación (Meng *et al.*, 2023; Narayanan *et al.*, 2023).

Tabla 5.2.5. Propiedades térmicas del PLA y los biocomposites obtenidas del DSC.

Referencia	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	W_c (%)
PLA-0CNC	62,51	98,59	170,60	25,13	36,18	39,20
PLA-1CNC	62,31	97,94	169,13	22,35	37,35	40,89
PLA-3CNC	62,65	98,28	169,42	22,25	31,99	35,75
PLA-5CNC	62,81	98,67	170,27	20,92	32,85	37,50

5.2.5. Conclusiones

Los CNC se aislaron mediante hidrólisis con ácido sulfúrico a partir de residuos de OTP. Los procesos iniciales de purificación y blanqueamiento condujeron a un contenido en celulosa de hasta el 86 % en peso, sin detectarse hemicelulosa y con una disminución significativa del contenido en lignina (del 5 al 3,8 % en peso). Los CNC finales obtenidos mostraron una longitud media de 267 nm, una elevada estabilidad térmica (temperatura de degradación superior a 300 °C) y cristalinidad (74 %). Se fabricaron con éxito los compuestos basados en PLA incorporando hasta un 5 % en peso de CNC como refuerzo en la matriz polimérica de PLA. La incorporación de CNC influyó significativamente en las propiedades del material. El módulo de Young y la resistencia a tracción máxima aumentaron un 58 y un 87 %, respectivamente, cuando se añadió un 5 % en peso de CNC, debido principalmente a una buena interacción entre el refuerzo y la matriz, favoreciendo la transmisión de tensiones. La resistencia al impacto Charpy mejoró en un 21 % con la carga de un 1 % en peso de CNC. Las imágenes SEM mostraron una distribución homogénea del refuerzo en la matriz polimérica. En general, se mantuvieron las propiedades térmicas de los bionanocomposites. Sin embargo, se observó una ligera disminución de la cristalinidad al

añadir los porcentajes más altos de refuerzo (3 y 5 % en peso), lo que se atribuyó a la aglomeración de los nanocristales en paquetes, lo que les impidió actuar como agentes de nucleación. Todos los resultados obtenidos sugieren que los bionanocomposites fabricados tienen un alto potencial como nuevo biomaterial. Estos bionanocomposites se fabricaron utilizando métodos de fabricación habituales en la industria (procesado por extrusión y moldeo por inyección), lo que muestra a estos bionanocomposites como un posible sustituto de los plásticos convencionales.

5.3. Fabricación y caracterización de biocomposites de polipropileno reciclado y huesos de aceituna

El contenido de este capítulo ha sido publicado en la revista Polymers. El trabajo se muestra en el Anexo de Publicaciones.

Abstract

The present work studies the use of olive pit (OP) as a reinforcement in the manufacture of composites based on a post-consumer recycled polypropylene (rPP). In this way, it is feasible to provide added value from olive pits, a by-product resulting from the olive industry operations, while promoting the circular economy and reducing the use of fossil-based polymers. For this purpose, suitable samples were manufactured using 25 wt% and 40 wt% of OP. Additionally, the effect of incorporating additives was studied: (a) a process control additive (PA), and (b) a coupling agent of maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP). The results showed an improvement in Young's and flexural modulus with the OP addition. The incorporation of PA did not present any significant improvement in the properties of the materials, nevertheless it facilitated the biocomposite manufacturing process. As for the coupling agent, it significantly improved the mechanical properties, achieving the best results with the addition of the two types of additives and 40 wt% of OP. Moreover, the thermal properties were maintained, and there was an increase in crystallinity in all composites compared to rPP. According to the results of the fracture surface analysis, the coupling agent improves reinforcement-polymer matrix cohesion

Keywords: *olive pits; biocomposites; recycled polypropylene; MAPP; mechanical properties.*

5.3.1. Resumen

El presente trabajo estudia el uso del hueso de aceituna (OP) como refuerzo en la fabricación de composites basados en un polipropileno reciclado posconsumo (rPP). De esta forma, es factible aportar valor añadido al hueso de aceituna, subproducto resultante

de las operaciones de la industria olivarera, a la vez que se fomenta la economía circular y se reduce el uso de polímeros de origen fósil. Para ello, se fabricaron materiales compuestos utilizando un 25 y 40 % en peso de OP. Además, se estudió el efecto de la incorporación de dos aditivos: (a) aditivo de control de proceso (PA), y (b) un agente de acoplamiento de polipropileno injertado con anhídrido maleico (MAPP). Los resultados mostraron una mejora del módulo de Young y de flexión con la adición de PA. La incorporación de PA no presentó ninguna mejora significativa en las propiedades de los materiales, sin embargo, facilitó el proceso de fabricación del biocomposite. En cuanto al agente de acoplamiento, mejoró significativamente las propiedades mecánicas, alcanzando los mejores resultados con la adición de los dos tipos de aditivos y el 40 % en peso de OP. Además, se mantuvieron las propiedades térmicas y se produjo un aumento de la cristalinidad en todos los composites en comparación con el rPP. Según los resultados del análisis de la superficie de fractura, el agente de acoplamiento mejora la cohesión refuerzo-matriz polimérica.

Palabras clave: *huesos de aceituna; biocomposites; polipropileno reciclado; MAPP; propiedades mecánicas.*

5.3.2. Introducción

La economía circular surge como una herramienta eficaz para hacer frente a los mecanismos económicos y los procesos de desarrollo aplicados hasta ahora, que han conducido al agotamiento ecológico del planeta (Bonnenfant *et al.*, 2022). Los materiales poliméricos han supuesto un gran avance para la sociedad, permitiendo la fabricación de un sinnúmero de productos de bajo coste y gran utilidad. Sin embargo, su naturaleza inerte y su resistencia a la biodegradación pueden generar un grave problema medioambiental derivado de la gestión de sus residuos. En la actualidad, la eliminación de residuos poliméricos en vertederos controlados no garantiza un procedimiento adecuado desde el punto de vista de la sostenibilidad. Además, otras alternativas para la gestión de estos residuos, como el reciclado mecánico y la incineración, no siempre son soluciones adecuadas para los problemas que plantean. Por ello, el desarrollo de materiales biocompuestos representa una opción eficaz para gestionar adecuadamente estos

residuos plásticos (Moriana Torró, 2010). Entre las acciones contempladas, en la economía circular, se encuentra la capacidad de reutilización de materiales poliméricos y la fabricación de biocomposites para reducir el impacto ambiental (Bonnenfant *et al.*, 2022). El Plan de Acción de Economía Circular adoptado en 2020 por el Comité Económico y Social Europeo, destaca el uso de plásticos biodegradables o con materias primas de origen biológico como uno de los nuevos retos en materia de sostenibilidad (Commission European, 2020).

Actualmente, los materiales compuestos reforzados con subproductos del sector agrícola se consideran un sustituto potencial de los materiales poliméricos convencionales. Mediante la valorización de estos agro-residuos, se convierten en recursos de alto valor añadido, que cumplen con el concepto de economía circular (Ferri *et al.*, 2020). Existen numerosos estudios basados en la incorporación de fibras naturales de este sector en matriz polimérica: lino (Arbelaiz *et al.*, 2006), cáñamo (Bhowmik *et al.*, 2022), yute (Kumar & Allamraju, 2021) y sisal (Badyankal *et al.*, 2021; Kumar *et al.*, 2021), entre otros.

Otra posible vía de refuerzo de la matriz polimérica es la incorporación de residuos de la industria frutícola, como cáscaras de avellana (Balart *et al.*, 2016), nuez y almendra (Pirayesh *et al.*, 2013) o cacahuete (Güler & Büyüksarı, 2011). Núñez-Decap *et al.* (2021) estudiaron el uso de polvo de huesos de melocotón y cereza para fabricar materiales compuestos a base de polipropileno. Sus resultados mostraron que la incorporación de partículas de hueso de melocotón, respecto a otros estudios realizados con fibras de madera, conlleva una mejora significativa de las propiedades mecánicas y físicas. Wechsler *et al.* (2019) llevaron a cabo la incorporación de hueso de melocotón al 50 y 60 % en peso para la fabricación de materiales compuestos a base de polipropileno, y compararon sus propiedades con las de un material compuesto formado con un 60 % en peso de fibra de madera de pino en la misma matriz polimérica. Observaron una disminución de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos a base de huesos de melocotón. Esta tendencia puede atribuirse a la escasa cohesión entre el refuerzo y la matriz polimérica.

A escala internacional, los olivares ocupan un total de 11,6 millones de hectáreas, lo que representa el 1 % de la tierra cultivable del planeta. Este cultivo genera una gran cantidad de residuos, el 69,2 % de los cuales no se utiliza en la actualidad (Marquina *et al.*, 2021). En cuanto a los huesos de aceituna (OP), la producción en Europa ronda las 6.800.000 toneladas anuales (Espadas-Aldana *et al.*, 2021). Hasta el momento, su principal vía de valorización es su uso como biocombustible, debido a su alto contenido energético, generando cenizas tras su combustión como residuo (González *et al.*, 2004; Mami *et al.*, 2018). Actualmente, se están investigando otras vías de valorización: (a) en biorrefinería, debido a su alto contenido en carbohidratos (Mami *et al.*, 2018), y (b) su incorporación como parte de materiales compuestos, como los materiales con los que se fabrican los paneles de aglomerado (Calvano & Tamborrino, 2022). La Figura 5.3.1 muestra una visión general de los procesos implicados en la obtención de OP, así como algunas de las formas factibles de valorizarlos.

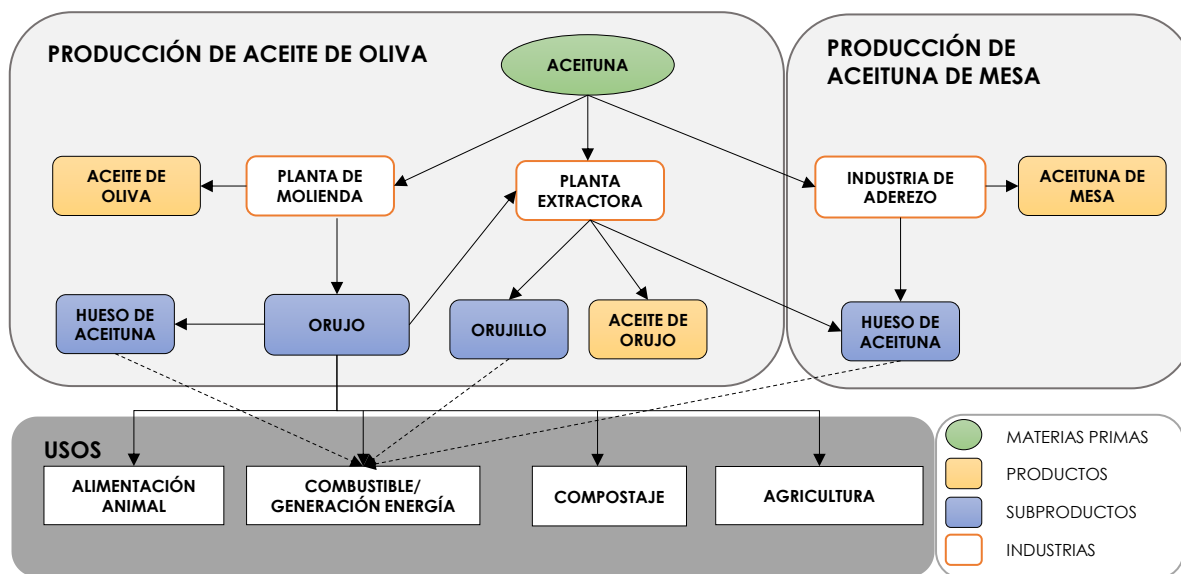


Figura 5.3.1. Esquema simplificado de los procesos que intervienen en la producción de aceite de oliva y sus subproductos.

En los últimos años, se han realizado estudios para la incorporación del hueso de aceituna para la fabricación de materiales compuestos utilizando diferentes tipos de matrices poliméricas. Hamida *et al.* (2015) estudiaron la incorporación de diferentes proporciones en peso de polvo de OP para el refuerzo de una matriz de poliestireno, observando una disminución de las propiedades mecánicas con el porcentaje de refuerzo, debido a la naturaleza hidrofílica del hueso, que provoca el hinchamiento de la matriz de poliestireno. Koutsomitopoulou *et al.* (2014), realizaron el estudio de la influencia de la adición de OP, de diferentes tamaños de partícula, en una matriz polimérica de ácido poliláctico (PLA). Observaron que con cualquier porcentaje de incorporación se producía un aumento del módulo de Young, registrando una disminución de la resistencia a la flexión. Naghmouchi *et al.* (2015), realizaron dos estudios sobre la incorporación de OP y fibras de madera en una matriz polimérica. Concretamente, analizaron la influencia de incorporar uno o ambos refuerzos en una matriz de polipropileno, así como el efecto de añadir un agente de acoplamiento. Los materiales compuestos fabricados con este agente de acoplamiento mostraron una mejora considerable, en términos de propiedades mecánicas, en comparación con las mezclas que no contenían este aditivo. Del mismo modo, se encontró que la adición de fibras implicaba una mejora de las propiedades mecánicas con respecto a aquellos composites basados en polvo de hueso de aceituna (Naghmouchi *et al.*, 2015a; Naghmouchi *et al.*, 2015b).

En este capítulo se estudió, por un lado, el efecto de la proporción de sustitución de la matriz rPP por OP (25 y 40 % en peso) y, por otro, el efecto de la incorporación de dos aditivos (PA y MAPP) con el objetivo de analizar la viabilidad de incorporar OP para la fabricación de biocomposites como potencial solución para la gestión sostenible de este residuo agro-industrial (Valvez *et al.*, 2021), ya que al ser orgánico y biodegradable contribuye a mejorar el impacto ambiental (La Mantia *et al.*, 2004).

5.3.3. Experimental

Acondicionamiento y caracterización de los huesos de aceituna

Los OP obtenidos de los sistemas de molienda de aceitunas se utilizaron como refuerzo de la matriz polimérica. Se acondicionaron previamente para su adecuada incorporación en la matriz polimérica. Se realizaron varios ciclos de lavado para eliminar los restos de tierra y orujo. Tras los ciclos de lavado, el OP se secó a 40 °C en estufa durante 24 h para eliminar la humedad. Una vez eliminada la humedad del OP, se trituroó utilizando un sistema de molienda ultra-centrífugo (RETSCH Ultra-Centrifugal Mill ZM 200, Haan; Alemania), obteniendo la muestra de OP con un tamaño de partícula deseado. A continuación, los OP molidos se volvieron a introducir en la estufa a 30 °C hasta su utilización para evitar que adquirieran humedad. La distribución granulométrica final de la OP resultante se determinó utilizando un equipo Malvern Mastersizer 2000. Obteniéndose los valores de d_{10} , d_{50} y d_{90} , representando, que el 10, 50 y 90 % de la muestra es menor que este valor de tamaño, respectivamente. El contenido de humedad y cenizas del OP se determinó después del proceso de molienda, utilizando los métodos de la Technical Association of Pulp and Paper Industry, TAPPI T 12 os-75 y TAPPI T 15 os-58, respectivamente. La determinación de la composición química en términos de contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina se realizó siguiendo la metodología propuesta por Browning (1967), obteniéndose el contenido en carbohidratos (D-glucosa, D-xilosa y L-arabinosa) en un sistema de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y mediante difracción de rayos X (DRX) (equipo Empyrean con detector PIXcel-3D de PANalytical, Malvern, Reino Unido) en el intervalo 2 theta de 10 a 60 ° con un tamaño de paso de 0,02. La identificación de los enlaces químicos de los distintos componentes de la muestra de OP se realizó mediante espectroscopia de reflectancia total atenuada-infrarrojo con transformada de Fourier ATR-FT-IR (equipo Vertex 70 Bruker, Billerica, Massachusetts, Estados Unidos). Los barridos se registraron en el intervalo de frecuencias 4000–400 cm^{-1} . La morfología de la OP antes y después del proceso de trituración se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) de emisión JEOL SM 840 (Tokio, Japón).

Fabricación de los biocomposites

Como matriz polimérica se utilizó polipropileno reciclado (ACTECO, Alicante, España) en forma de escamas de diferentes tonalidades (Figura 5.3.2). Se utilizó un PA basado en un éster de ácido graso (BYK-Chemie GmbH, Offenbach am Main, Alemania) en forma de polvo. El MAPP utilizado estaba inicialmente en forma de gránulos y se basa en un copolímero de polipropileno con un alto nivel de injerto de anhídrido maleico (Exxon, Irving, Texas, EE.UU.).

La incorporación de los aditivos, (PA) al 1,5 % en peso y (MAPP) al 4 % en peso, se llevó a cabo en dos etapas. En primer lugar, se estudió el efecto producido por la adición de PA y, en segundo lugar, se añadieron ambos aditivos (PA y MAPP) en el proceso de fabricación de los composites. Previamente a la preparación de los composites, se eliminó la humedad de la muestra de OP mediante secado en estufa durante 24 h a 40 °C. Los detalles de las diferentes muestras obtenidas se presentan en la Tabla 5.3.1. Para la preparación de los compuestos se utilizó un sistema mezclador interno Rheóscam (Scamex, Crosne, Francia). Se prepararon cuatro lotes de 150 g cada uno. Tras el procedimiento de composición, la masa sólida resultante se trituró utilizando un molino de cuchillas WSGM-250 (J. Purchades, Madrid, España) para obtener el material final en forma de granza.



Figura 5.3.2. Polipropileno reciclado.

Tabla 5.3.1. Composición de los diferentes composites preparados (% en peso).

Referencia	rPP (%)	OP (%)	PA (%)	MAPP (%)
rPP	100,0	-	-	-
25OP-rPP	75,0	25,0	-	-
40OP-rPP	60,0	40,0	-	-
PA-rPP	100,0	-	1,5	-
25OP/PA-rPP	73,5	25,0	1,5	-
40OP/PA-rPP	58,5	40,0	1,5	-
PA/MAPP-rPP	100,0	-	1,5	4,0
25OP/PA/MAPP-rPP	69,5	25,0	1,5	4,0
40OP/PA/MAPP-rPP	54,5	40,0	1,5	4,0

Una vez obtenidos los gránulos de cada compuesto, se fabricaron las muestras de ensayo necesarias mediante tecnología de moldeo por inyección con el objetivo de caracterizar los materiales. Antes del proceso de moldeo por inyección, se eliminó la humedad del material plástico utilizando un equipo deshumidificador KKT 75 (KOCH, Leopoldshöhe, Alemania) a 60 °C durante 2 h. El equipo utilizado para el proceso de moldeo por inyección fue una inyectora ENGEL Victory 28 (Engel Holding GmbH, Schwertberg, Austria). Las probetas fabricadas fueron aquellas cuyas dimensiones cumplían las normas UNE-EN ISO 527-2, ISO 178 y 179-1.

Caracterización de los biocompuestos poliméricos resultantes

La composición de los biocompuestos se determinó mediante DRX (equipo Empyrean con un detector PIXcel-3D de PANalytical) registrándose en el rango 2 θ de 10 a 60 ° con un tamaño de paso de 0,02. Además de la posición de los picos, también se determinó su anchura. Se calcularon los valores de la anchura media máxima (FWHM) de

las muestras para evaluar el tamaño del cristal. Para el cálculo se utilizó el software OriginPro 8.5.1 (Panigrahi *et al.*, 2019).

Los diferentes enlaces químicos de las muestras de biocompuestos se determinaron mediante ATR-FT-IR (equipo Vertex 70 Bruker, Billerica, Massachusetts, Estados Unidos). Los barridos se registraron en el rango de frecuencias 4000–400 cm⁻¹. Las propiedades de tracción y flexión se determinaron utilizando una máquina universal de ensayos 10KS (Tinius Olsen, Redhill, Reino Unido), de acuerdo con las normas UNE-EN ISO 527-2 y 178, respectivamente. Se utilizó un medidor de impacto Charpy Izod IMPats 2281 (Metrotec, Lezo, España) para determinar la resistencia al impacto Charpy de cada biocomposite acorde con lo descrito en la norma UNE-EN ISO 179-1. Se utilizó un SEM acoplado a Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) (JEOL SM 840, Tokio, Japón) para realizar observaciones de la microestructura de la superficie de fractura de las muestras de composite ensayadas.

Para el análisis del comportamiento térmico, se llevó a cabo la técnica DSC en un equipo DSC 822e (Mettler Toledo, Barcelona, España). La velocidad de calentamiento utilizada fue de 5 °C/min, durante el modo de calentamiento, en el rango de 30 a 200 °C, manteniendo esta temperatura final durante tres horas antes del posterior enfriamiento a 30 °C. Tras el análisis, se calculó el porcentaje de cristalinidad con la Ecuación 5.3.1.

$$W_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{mc}} \cdot \frac{1}{f_{PP}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 5.3.1}$$

Donde ΔH_m (J/g) corresponde a la entalpía de fusión, ΔH_{mc} (J/g) es la entalpía de fusión correspondiente a una muestra de polipropileno 100% cristalino, 207 (J/g), (Kilic *et al.*, 2016) y f_{PP} corresponde a la fracción de rPP en el compuesto.

5.3.4. Resultados y discusión

Caracterización del hueso de aceituna (OP)

En la Figura 5.3.3 se muestra la distribución del tamaño de las partículas de OP tras el proceso de trituración. Los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} se muestran en la Tabla 5.3.2.

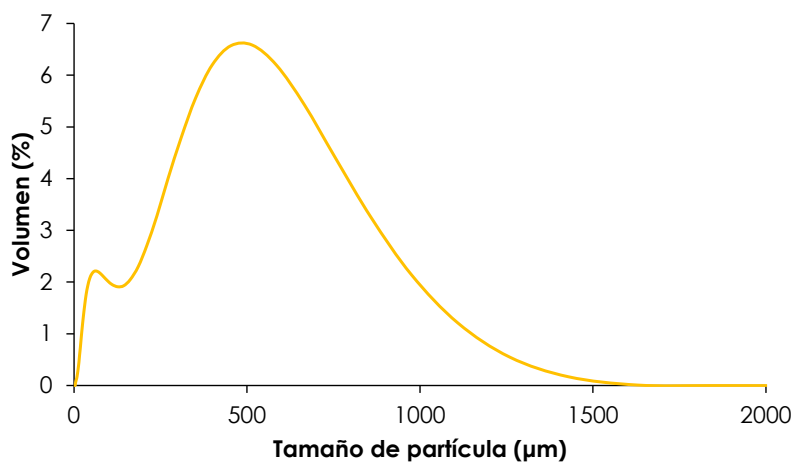


Figura 5.3.3. Distribución granulométrica de la muestra molida OP.

Tabla 5.3.2. Valores d_{10} , d_{50} y d_{90} obtenidos de la muestra de OP triturado.

<i>Materia Prima</i>	<i>d_{10} (μm)</i>	<i>d_{50} (μm)</i>	<i>d_{90} (μm)</i>
OP	40,3	336	795

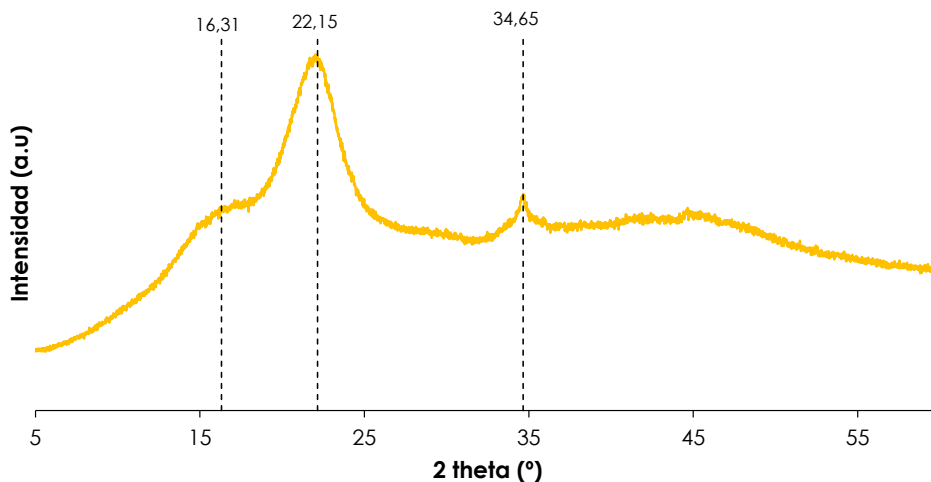
Los valores de la Tabla 5.3.2 indican que el 10 % de la muestra de OP tiene un tamaño inferior a 40,3 μm , y el tamaño medio de las partículas es de 336 μm .

Los resultados obtenidos, en términos de humedad, cenizas y composición de OP, se muestran en la Tabla 5.3.3.

Tabla 5.3.3. Propiedades fisicoquímicas del OP (% en peso).

Materia Prima	Humedad	Cenizas	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
OP	5,11	0,00	21,79	23,60	33,78

La Figura 5.3.4 muestra el espectro obtenido del análisis DRX del OP. El gráfico presenta tres picos principales a aproximadamente 16, 22 y 34,5 °, que corresponden a los picos característicos relacionados con los materiales lignocelulósicos (Reichert *et al.*, 2020). Estos picos provienen de los planos de difracción (110), (200) y (004) de los cristales de celulosa, respectivamente (Correia *et al.*, 2017). El pico de reflexión a 22 ° corresponde al patrón típico de la celulosa I, lo que indica la presencia de celulosa (Benyahia *et al.*, 2014).

**Figura 5.3.4.** Patrón DRX de OP.

El espectro FT-IR obtenido de la muestra OP se muestra en la Figura 5.3.5, donde pueden observarse fácilmente los grupos funcionales típicos de los materiales lignocelulósicos. Las bandas indican la presencia de estructuras con enlaces C=C correspondientes a las olefinas ($1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) y estructuras aromáticas ($1650\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$),

C-H ($1480\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$) y grupos oxigenados: hidroxilo ($1160\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$), carbonilo ($1770\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$) y éster ($1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) (Belalia *et al.*, 2018; Corzo, 2004; Hasanin *et al.*, 2023).

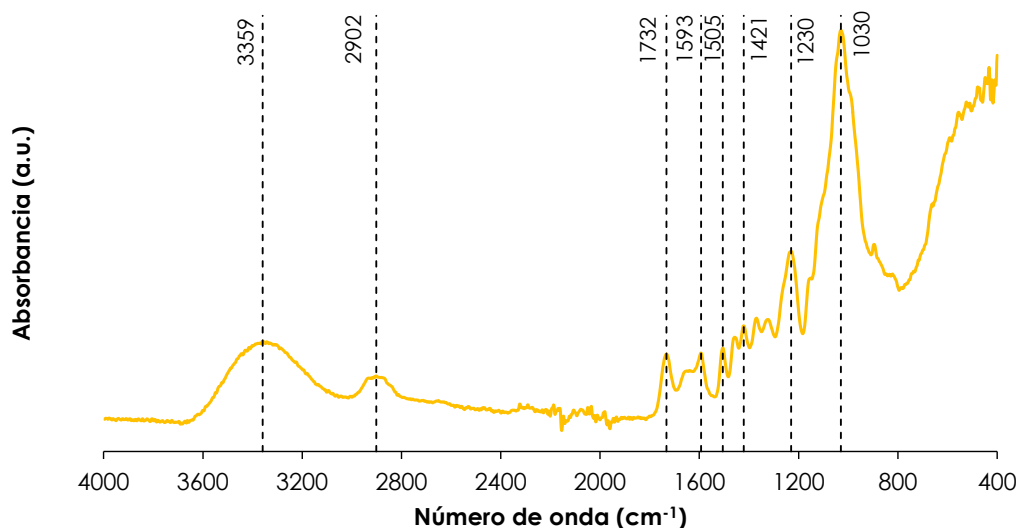


Figura 5.3.5. FT-IR realizado en la muestra OP.

La Figura 5.3.6 muestra la morfología de las muestras de OP antes y después del proceso de trituración a 100 y 500 aumentos. Antes de reducir el tamaño de partícula, la superficie de la OP muestra varios poros y tubos conductores, característicos de las estructuras lignocelulósicas (Figuras 5.3.6a y 5.3.6.b). Tras el proceso de molienda, las partículas resultantes presentaban formas esféricas. Las Figuras 5.3.6.c y 5.3.6.d muestran la diferencia significativa en términos de distribución de tamaños en la muestra de OP después de ser procesada en el sistema de molienda. Esto indica que este proceso afecta a las propiedades dimensionales y topológicas del polvo de OP resultante, y por lo tanto también afecta a la distribución del tamaño de partícula, que a su vez afecta a las propiedades de los composites rPP/OP, tal y como se ha observado en otros estudios (Koutsomitopoulou *et al.*, 2014).

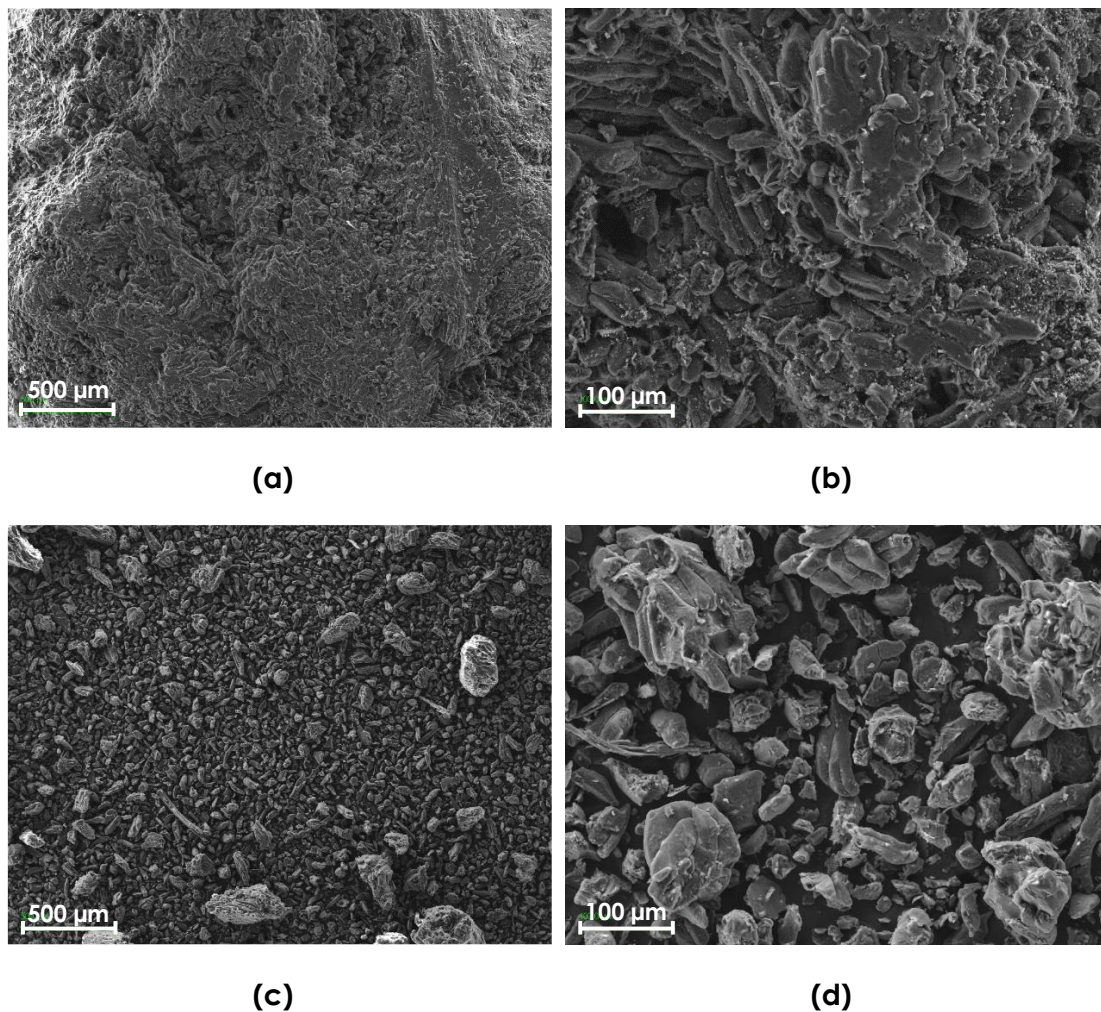


Figura 5.3.6. Imágenes SEM de muestras de OP: **(a)** muestra de OP a 100X; **(b)** muestra de OP a 500X; **(c)** muestra de OP triturado a 100X; **(d)** muestra de OP triturado a 500X.

Caracterización de los biocomposites fabricados

Propiedades mecánicas. La Tabla 5.3.4 muestra los parámetros obtenidos en los ensayos de tracción: tensión de tracción máxima (σ_m), tensión de tracción en el momento de la rotura (σ_b), deformación de tracción máxima (ε_m), deformación en el momento de la

rotura (ϵ_b) y módulo de Young (E_t). La resistencia a la tracción y el módulo de Young se muestran en la Figura 5.3.7.

Tabla 5.3.4. Propiedades de tracción de los biocomposites y rPP

Referencia	σ_m (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_b (%)	E_t (MPa)
rPP	25,39 $\pm$ 0,56	18,87 $\pm$ 1,32	10,10 $\pm$ 0,40	17,25 $\pm$ 1,57	935,09 $\pm$ 18,77
25OP-rPP	17,95 $\pm$ 0,16	16,97 $\pm$ 0,34	6,32 $\pm$ 0,24	7,56 $\pm$ 0,19	1375,99 $\pm$ 26,35
40OP-rPP	14,88 $\pm$ 0,36	13,92 $\pm$ 0,33	4,95 $\pm$ 0,36	6,34 $\pm$ 0,49	1547,03 $\pm$ 50,02
PA-rPP	25,28 $\pm$ 0,65	19,72 $\pm$ 0,68	8,30 $\pm$ 0,15	30,86 $\pm$ 5,99	1012,54 $\pm$ 126,01
25OP/PA-rPP	17,31 $\pm$ 0,57	16,34 $\pm$ 0,52	6,24 $\pm$ 0,67	7,82 $\pm$ 0,75	1147,38 $\pm$ 16,62
40OP/PA-rPP	15,25 $\pm$ 0,91	14,63 $\pm$ 1,09	4,65 $\pm$ 0,16	5,42 $\pm$ 0,44	1508,91 $\pm$ 36,88
PA/MAPP-rPP	26,07 $\pm$ 0,25	20,70 $\pm$ 0,31	8,32 $\pm$ 0,28	24,36 $\pm$ 2,37	1115,53 $\pm$ 150,14
25OP/PA/MAPP-rPP	22,98 $\pm$ 0,41	22,43 $\pm$ 0,44	7,37 $\pm$ 0,28	8,18 $\pm$ 0,36	1542,78 $\pm$ 20,45
40OP/PA/MAPP-rPP	23,13 $\pm$ 0,28	22,72 $\pm$ 0,34	6,70 $\pm$ 0,20	7,55 $\pm$ 0,33	1890,81 $\pm$ 72,62

La resistencia a la tracción (σ_m) de los biocomposites disminuyó un 29,3 y un 41,4 % respecto a la del rPP con la adición de un 25 y un 40 % de OP, respectivamente. Esta disminución junto con la que se produce en términos de alargamiento a la rotura del composite es el resultado de una ineficiente transferencia de la matriz polimérica al refuerzo, debido a la falta de unión interfacial (Koutsomitopoulou *et al.*, 2014). Otros factores que pueden afectar al proceso son la incompatibilidad entre el refuerzo polar y el polímero no polar (Taşdemir, 2017), así como la pobre dispersión del refuerzo en la matriz rPP, debido a las interacciones resultantes del enlace de hidrógeno entre las partículas OP (Woodhams *et al.*, 1984). En cuanto al efecto de la adición del PA, la σ_m disminuyó un 31,5 y un 39,7 % respecto a la del PA-rPP con la incorporación de un 25 y un 40 % en peso de OP, respectivamente. Esta disminución de las propiedades es similar a la observada con los composites de rPP, por lo que no se observa una influencia significativa con la adición de

PA en ninguno de los dos porcentajes de OP utilizados para la fabricación del biocomposite. Sin embargo, este aditivo es esencial para el buen procesado de los composites, ya que la introducción de refuerzos aumenta la viscosidad del material resultante (La Mantia *et al.*, 2004). Por el contrario, la adición de MAPP sí tiene un efecto significativo. La resistencia a la tracción de los biocomposites disminuyó un 10,8 y un 10,2 % respecto a PA/MAPP-rPP cuando se añade un 25 y un 40 % en peso de OP, respectivamente. Los biocomposites rPP/OP con aditivos alcanzan valores de resistencia a la tracción superior a los obtenidos para rPP/OP. Además, esta mejora es más significativa, alcanzando 14,88 MPa, cuando se introduce hasta un 40 % en peso de OP a la matriz de rPP, y hasta 23,13 MPa, cuando se añaden ambos aditivos. El uso de MAPP como agente de acoplamiento ha recibido una gran atención por su eficacia en la mejora de las propiedades mecánicas, especialmente la resistencia a la tracción y flexión, de los materiales compuestos de fibra de madera-polipropileno (Sanadi *et al.*, 1994; Woodhams *et al.*, 1984). La eficacia del MAPP se ha atribuido a su capacidad para humedecer y dispersar eficazmente el refuerzo. Más concretamente, se han postulado dos tipos de mecanismos para este efecto: (a) la formación de enlaces éster entre los grupos hidroxilo del refuerzo y los grupos anhídrido carbonilo del MAPP (Felix & Gatenholm, 1991; Kazayawoko *et al.*, 1999; Kishi, 1989); (b) la formación de un puente adhesivo entre el OP y la matriz de polipropileno, aumentando la adhesión interfacial entre el refuerzo y la matriz de polipropileno (Felix & Gatenholm, 1991).

En el caso del Módulo de Young, la adición del OP conduce a una mejora de esta propiedad respecto a la rPP, incrementándose hasta un 47,15 y 65,44 %, con un 25 y 40 % de OP, respectivamente. Un comportamiento similar se observa con respecto a PA-rPP y PA/MAPP-rPP con incrementos del 13,32 y 38,30 % con 25 % de OP y, 49,02 y 69,49 % con 40 % de OP. El uso de partículas de relleno pequeñas y rígidas en la matriz polimérica puede mejorar el módulo de Young. Este efecto puede deberse al aumento del área disponible para que las partículas de OP interactúen con la matriz (Essabir *et al.*, 2015). En cuanto al efecto de la adición del PA, en el caso de añadir 40 % de OP, no se observó ningún cambio significativo con respecto al 40OP-rPP. Sin embargo, al añadir 25 % OP y PA, el valor disminuyó respecto al mismo material sin PA, aunque se mantuvo por encima de los valores

rPP y PA-rPP. La adición de MAPP incrementó el módulo de Young, siendo este incremento más significativo a mayor porcentaje de OP, pasando de 1.116,56 MPa, para PA/MAPP-rPP, a 1.890,81 MPa, al añadir los aditivos y 40 % OP, lo que supone una mejora del 69,49 % respecto a PA/MAPP-rPP, pero del 102,21 % respecto a rPP. Los composites con aditivos muestran valores de E_f entre 12,12 y 22,22 % superiores a los sin aditivos cuando se añade 25 y 40 % en peso de OP, respectivamente. Por lo tanto, se puede concluir que la adición de hueso de aceituna puede reforzar la matriz rPP, aumentando la rigidez del composite; y la adición de MAPP puede mejorar la adhesión entre el refuerzo y la matriz polimérica. Estos resultados concuerdan con lo obtenido por Taşdemir (2017), quien estudió el efecto de la adición de hueso de aceituna y cáscara de almendra a una matriz polimérica en términos de propiedades mecánicas, obteniendo el máximo incremento con un contenido de refuerzo de 40 % en peso.

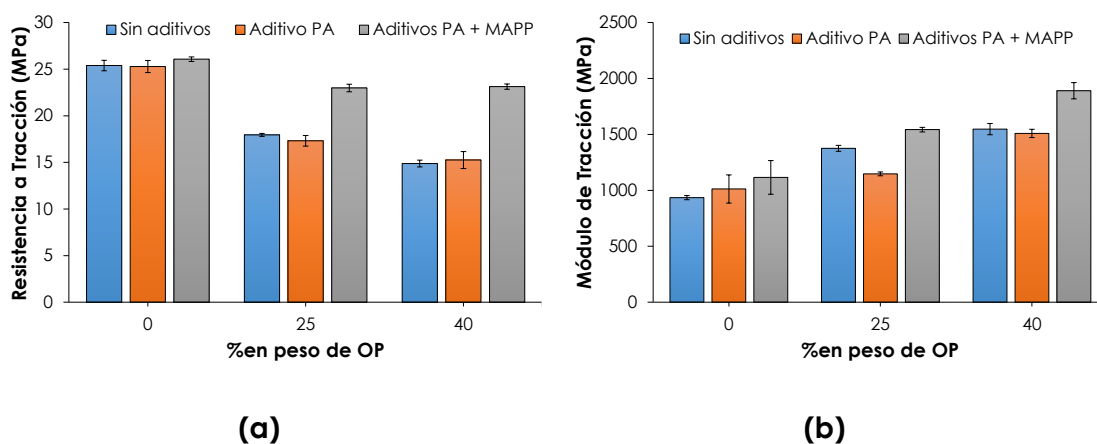


Figura 5.3.7. (a) Resistencia a la tracción; **(b)** módulo de tracción de los biocomposites en función del porcentaje en peso de OP, considerando los materiales sin aditivos, añadiendo PA y añadiendo PA y MAPP, respectivamente.

La Tabla 5.3.5 muestra los resultados obtenidos en el ensayo de flexión: resistencia máxima a la flexión (σ_{fm}), resistencia a la flexión en el momento de la rotura (σ_{fb}), deformación máxima a la flexión (ε_{fm}), deformación a la flexión en el momento de la rotura (ε_{fb}) y módulo de flexión (E_f).

Tabla 5.3.5. Propiedades de flexión de los biocomposites y rPP.

Referencia	σ_{fm} (MPa)	σ_{fb} (MPa)	ϵ_{fm} (%)	ϵ_{fb} (%)	E_f (MPa)
rPP	29,50 ± 0,30	25,60 ± 0,30	5,00 ± 0,00	5,00 ± 0,00	960,00 ± 30,00
25OP-rPP	28,90 ± 1,50	28,90 ± 1,50	5,00 ± 0,00	5,00 ± 0,00	1150,00 ± 10,00
40OP-rPP	25,20 ± 0,20	24,20 ± 0,20	4,00 ± 0,10	4,90 ± 0,10	1410,00 ± 20,00
PA-rPP	31,60 ± 0,20	31,60 ± 0,20	4,90 ± 0,00	5,00 ± 0,10	1070,00 ± 40,00
25OP/PA-rPP	28,10 ± 0,70	28,10 ± 0,70	5,00 ± 0,00	5,00 ± 0,00	1210,00 ± 50,00
40OP/PA-rPP	22,90 ± 0,20	22,60 ± 0,30	4,20 ± 0,10	5,00 ± 0,00	1350,00 ± 20,00
PA/MAPP-rPP	32,90 ± 0,20	33,00 ± 0,30	4,90 ± 0,00	5,00 ± 0,10	1110,00 ± 40,00
25OP/PA/MAPP-rPP	32,30 ± 0,20	32,30 ± 0,20	5,00 ± 0,00	5,00 ± 0,00	1210,00 ± 20,00
40OP/PA/MAPP-rPP	35,90 ± 0,20	35,90 ± 0,20	5,00 ± 0,00	5,00 ± 0,00	1540,00 ± 10,00

La Figura 5.3.8 presenta los resultados de la resistencia y el módulo de flexión. En cuanto a σ_{fb} , aumenta con la introducción de 25 % en peso de OP, pasando de un valor de 25,6 MPa de rPP a 28,9 MPa. Sin embargo, disminuye cuando se añade hasta un 40 % en peso de refuerzo. Esto también se debe, al igual que que en el caso de las propiedades de tracción, a la falta de transferencia de tensiones entre la matriz polimérica y el refuerzo (Naghmouchi *et al.*, 2014). La adición de PA disminuye la resistencia a flexión de los biocomposites en comparación con la matriz PA-rPP, lo que puede deberse al bajo peso molecular de la PA en comparación con la matriz rPP y provocar un efecto plastificante (Khalid *et al.*, 2006). La adición de MAPP mejora significativamente la σ_{fb} , siendo aún mayor cuando se añade un 40 % de OP, alcanzando una mejora de hasta el 9,45 y 40,23 % en comparación con PA/MAPP-rPP y rPP, respectivamente.

Analizando los valores de E_f mostrados en la Figura 5.3.8, al igual que ocurría con los valores del módulo de Young, éste aumenta con la introducción del refuerzo, pasando de 960 MPa para rPP, hasta 1.150 MPa y 1.410 MPa cuando se alcanza el 25 y 40 % en peso de

refuerzo, respectivamente. Estos incrementos representan una mejora del 19,79 y el 46,9 % con respecto al rPP. Cuando se añade un 25 % en peso de OP, los aditivos no proporcionan una mejora significativa. Sin embargo, al añadir 40 % OP, la introducción de MAPP supuso un incremento del 9,2 % respecto al mismo material sin aditivos, con mejoras del 43,93 y 60,4 % respecto a PA/MAPP-rPP y rPP, respectivamente.

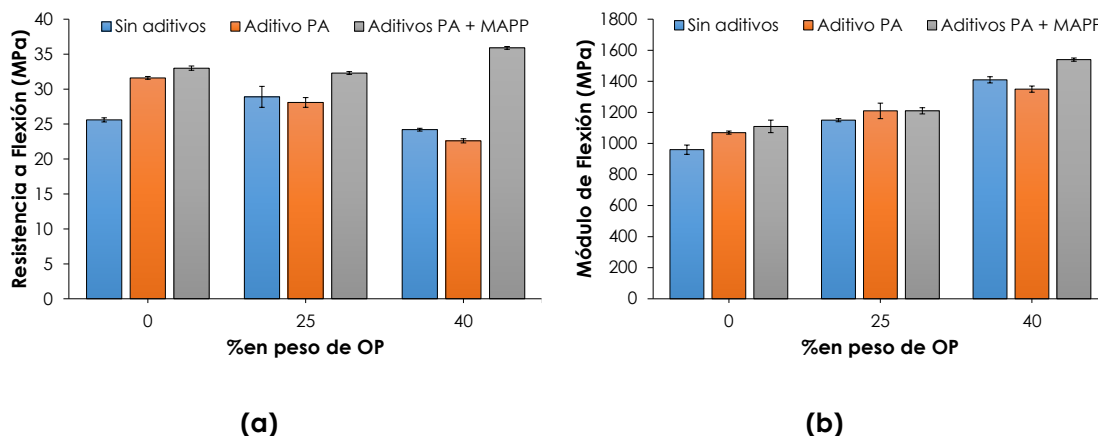


Figura 5.3.8. (a) Resistencia a la flexión; **(b)** módulo de flexión de los biocomposites en función del porcentaje en peso de OP, considerando los materiales sin aditivos, añadiendo PA y añadiendo PA y MAPP, respectivamente.

La Figura 5.3.9 muestra cómo la resistencia al impacto Charpy de los materiales compuestos disminuye con la introducción de OP, siendo esta disminución mayor a medida que aumenta el porcentaje en peso de OP. El mecanismo habitual de absorción de energía, al realizar el ensayo de impacto Charpy, consiste en la propagación de grietas. La fractura se inicia en las zonas donde se localiza la concentración de tensiones, probablemente en la interfase entre el OP y la matriz polimérica. La reducción de la resistencia al impacto con el refuerzo también fue reportada por otros autores (Naghmouchi *et al.*, 2015b). No obstante, los valores de resistencia al impacto obtenidos en aquellos composites que contenían MAPP resultaron ser los más elevados, por lo que este aditivo contribuyó claramente a mejorar la unión entre matriz y refuerzo.

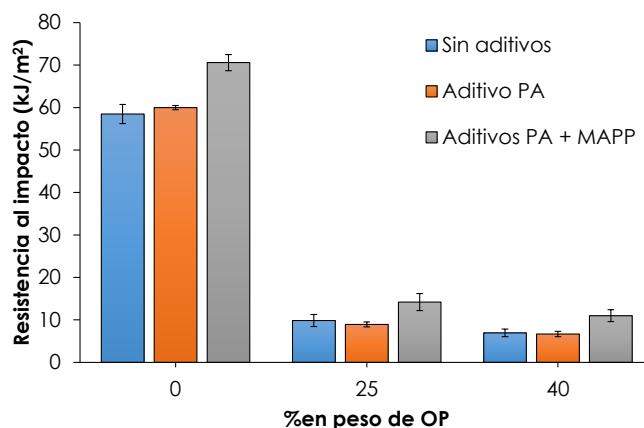


Figura 5.3.9. Resultados del ensayo de impacto Charpy de los biocomposites en función del porcentaje en peso de OP, considerando los materiales sin aditivos, añadiendo PA y añadiendo PA y MAPP, respectivamente.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se obtuvieron curvas de DSC para estudiar el comportamiento de la capacidad térmica de los biocomposites OP-rPP. La influencia del porcentaje de OP en las propiedades térmicas se muestra en la Figura 5.3.10, donde se representan los termogramas resultantes del DSC realizado a rPP y a los biocomposites sin aditivos. La Figura 5.3.11 muestra los termogramas resultantes del DSC realizado en los diferentes composites con aditivos que contienen un 40 % en peso de OP. Las Figuras 5.3.10 y 5.3.11 muestran dos picos exotérmicos: (a) entre 160 y 180 °C, que indican la temperatura de fusión (T_m); y (b) entre 120 y 140 °C, correspondiente a la temperatura de recristalización (T_r) (Caldas *et al.*, 1994).

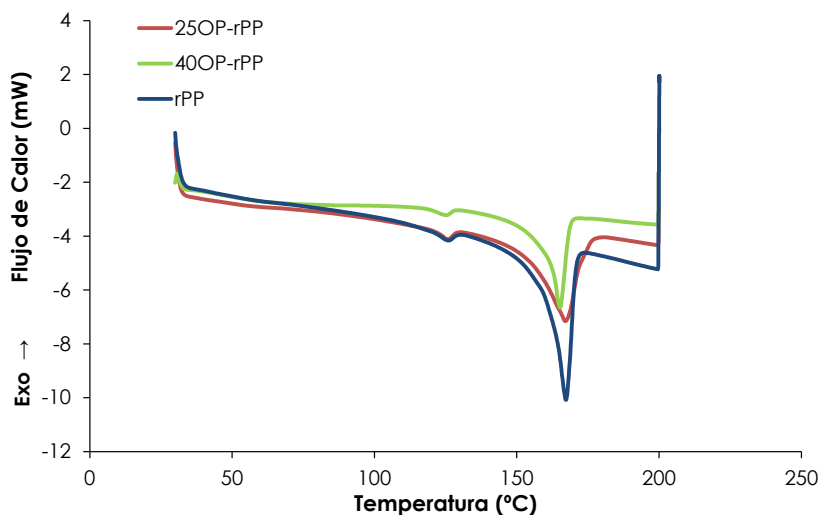


Figura 5.3.10. Termogramas resultantes de DSC realizado en rPP y los biocomposites con 25 y 40 % en peso de OP sin aditivos.

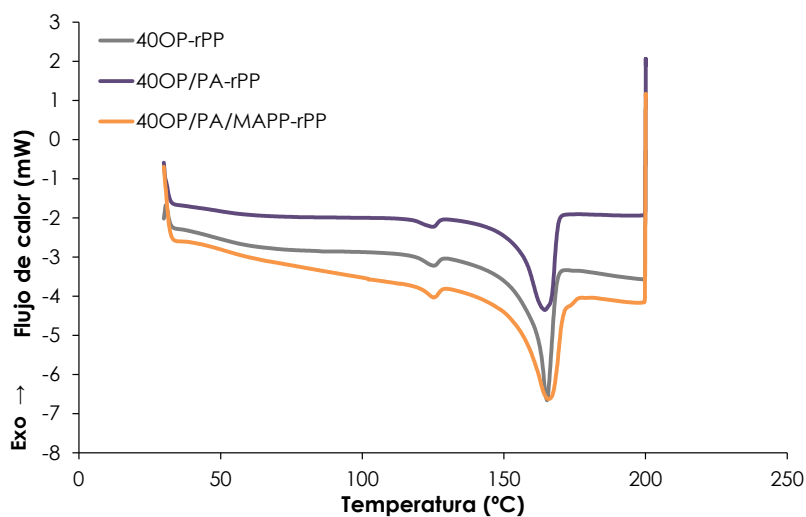


Figura 5.3.11. Termogramas resultantes del DSC realizado en los biocomposites reforzados con 40 % en peso de OP con y sin aditivos.

La Tabla 5.3.6 muestra los resultados obtenidos para la T_r , T_m , entalpía de fusión (ΔH_m) y cristalinidad (W_c) de la matriz polimérica y los biocomposite. Los valores de temperatura

de fusión resultaron ser muy similares para todos los materiales, por lo que la incorporación de OP no provocó cambios significativos en su comportamiento térmico. Resultados similares también fueron obtenidos por Techawinyutham *et al.* (2016), quienes no observaron cambios en las temperaturas de fusión cuando se añadió residuo lignocelulósico y aditivo MAPP a una matriz polimérica. En cuanto a la cristalinidad, todos los composites presentaron un grado superior al rPP, lo que concuerda con aquellos resultados obtenidos en cuanto a propiedades mecánicas e indica la posibilidad de formación de enlaces entre el rPP y el OP. De acuerdo con los resultados, la adición de un 25 % de OP supuso una mejora del 18,62 % en términos de W_c en comparación con el rPP. La incorporación de PA disminuyó, cuando se añade OP, la cristalinidad, siendo esta disminución aún más significativa cuando se añade 40 % OP. En cuanto a la incorporación del aditivo MAPP, la cristalinidad aumenta al incorporar 40 % OP debido al efecto de nucleación heterogénea, ya que actúa como agente nucleante (Wu *et al.*, 2020). Finalmente, la incorporación de ambos aditivos mejora la cristalinidad del biocomposite que contiene 40 % OP en un 12 %, en comparación con la matriz rPP con PA y MAPP.

Tabla 5.3.6. Valores de los diferentes parámetros térmicos obtenidos a partir de las curvas DSC del rPP, PA-rPP, PA/MAPP-rPP y los diferentes biocompositos.

Referencia	W_c (%)	T_r (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
rPP	$22,72 \pm 0,07$	$126,22 \pm 0,23$	$168,41 \pm 1,22$	$47,18 \pm 0,15$
25OP-rPP	$27,92 \pm 0,37$	$125,92 \pm 0,09$	$167,74 \pm 0,57$	$43,93 \pm 0,57$
40OP-rPP	$26,20 \pm 2,42$	$125,13 \pm 0,07$	$165,44 \pm 0,25$	$35,55 \pm 3,00$
PA-rPP	$26,08 \pm 0,91$	$125,68 \pm 0,15$	$170,46 \pm 0,73$	$55,87 \pm 1,88$
25OP/PA-rPP	$26,73 \pm 2,66$	$125,32 \pm 0,02$	$166,69 \pm 0,92$	$36,62 \pm 4,06$
40OP/PA-rPP	$24,22 \pm 0,09$	$125,29 \pm 0,38$	$166,21 \pm 1,75$	$29,44 \pm 0,10$
PA/MAPP-rPP	$24,20 \pm 0,76$	$125,80 \pm 0,39$	$171,03 \pm 1,06$	$48,54 \pm 1,57$
25OP/PA/MAPP-rPP	$24,76 \pm 0,36$	$126,21 \pm 0,45$	$167,44 \pm 0,17$	$36,14 \pm 0,52$
40OP/PA/MAPP-rPP	$27,10 \pm 1,84$	$125,98 \pm 0,82$	$166,81 \pm 0,94$	$28,5 \pm 0,28$

Difracción de rayos X (DRX). En la Figura 5.3.12 se presenta el patrón de DRX de rPP, PA-rPP y PA/MAPP-rPP. La Figura 5.3.13 muestra el patrón de DRX de la rPP y de los materiales compuestos obtenidos añadiendo un 40 % en peso de OP con y sin aditivos. La Figura 5.3.14, muestra la superposición del patrón DRX del OP. El patrón correspondiente al polipropileno virgen, presenta tres dominios cristalinos denominados: α , β y δ . En el patrón correspondiente al rPP (Figura 5.3.12), están presentes los picos característicos de una muestra de polipropileno [-CH₂ -CH(CH₃) -], forma alfa isotáctica. Más concretamente, se observan cinco picos a 2, 14, 17, 18,5, 21 y 28,5 ° (Barrantes *et al.*, 2015; Clark, 2007). El primer grupo de cuatro picos corresponde a los planos cristalográficos típicos del polipropileno puro, (110), (040), (130), (111) (Morales-Cepeda *et al.*, 2015). Tras la incorporación del OP en la matriz polimérica, se produce una reducción significativa de la intensidad de todos los picos. Se observa un desplazamiento de la joroba situada en el intervalo 21–22 ° (Figura 5.3.14), que es indicativo de la presencia de la fase cristalina de celulosa I presente en el OP (Panaitescu *et al.*, 2015). La posición del resto de los picos no varió en ninguno de los composites

fabricados, independientemente de la adición de aditivos y del porcentaje de refuerzo (Figura 5.3.13). Resultados similares han sido obtenidos por otros autores al incorporar materiales lignocelulósicos (Ryu *et al.*, 2020; Ying-Chen *et al.*, 2010).

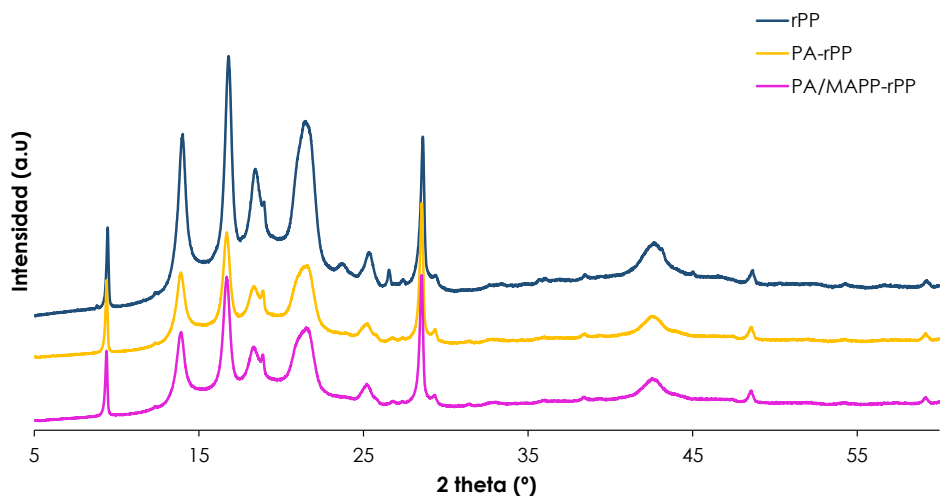


Figura 5.3.12. Patrón de DRX de rPP, PA-rPP y PA/MAPP-rPP.

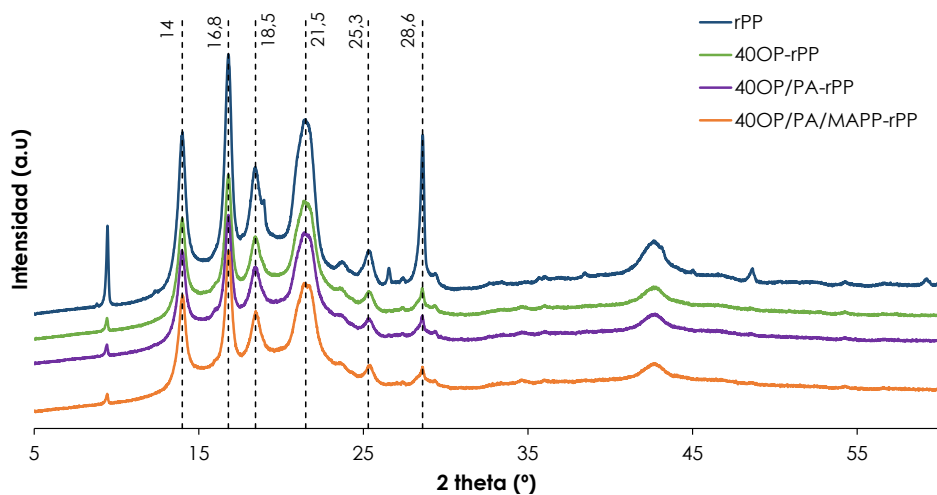


Figura 5.3.13. Diagrama de difracción obtenido como resultado del análisis DRX realizado sobre el rPP y los diferentes composites con 40 % en peso de OP.

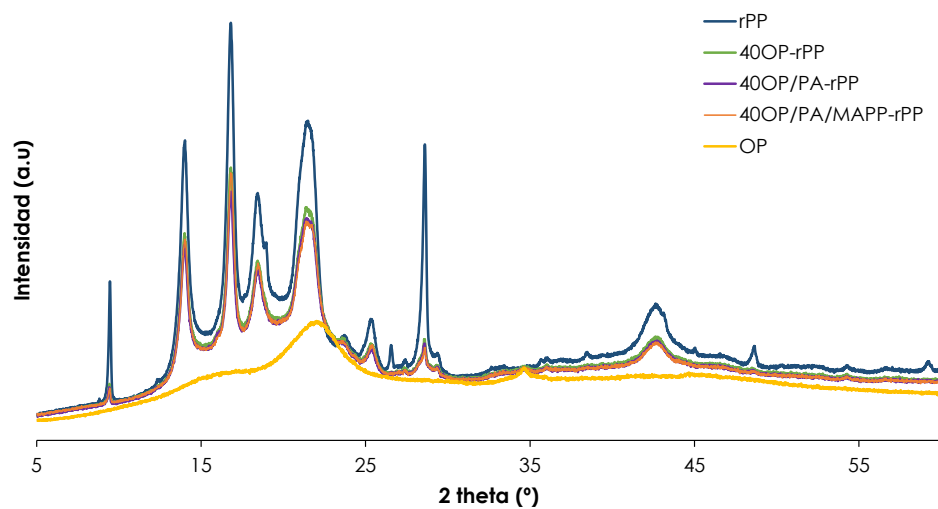


Figura 5.3.14. Patrón DRX de OP, rPP y composites superpuestos.

En la Tabla 5.3.7 se muestran los resultados obtenidos para las muestras con 40 % en peso de OP en los picos de mayor intensidad, responsables de la estructura cristalina y situados a 14,1, 16,9, 18,6 y 21 °. El FWHM más alto se produce al añadir OP, lo que indica un tamaño de cristal pequeño, que es la razón del aumento de las regiones indicadas anteriormente en el patrón de DRX (Ryu *et al.*, 2020). Cuando se añadieron PA y MAPP a los composites, se observó una disminución del tamaño de los cristales, quedando este tamaño incluso por debajo de los de rPP. Un menor valor de FWHM es indicativo de una mayor homogeneidad del material (Jain *et al.*, 2005).

Tabla 5.3.7. Valores FWHM en los picos de reflexión presentes en los patrones DRX de los biocomposites de rPP y OP.

Referencia	14 °	17 °	18.5 °	21 °
rPP	0,4952	0,4439	0,6860	1,1869
40OP-rPP	0,5084	0,4478	0,6440	1,2946
40OP/PA-rPP	0,4685	0,4414	0,6013	1,2167
40PA/MAPP-rPP	0,4496	0,4293	0,5750	1,2678

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). La Figura 5.3.15 muestra el espectro FT-IR de rPP, OP y los materiales compuestos reforzados con 25 y 40 % en peso de OP. El espectro correspondiente al rPP muestra los picos principales de una muestra de polipropileno semicristalino. Ciertas frecuencias implican a los grupos CH₂ y CH₃, como 2951 cm⁻¹ (CH₃), 2916 cm⁻¹ (CH₂), 2848 y 2839 cm⁻¹ (CH₂), 1458 cm⁻¹ (CH₃, CH₂), 1377 cm⁻¹ (CH₃, CH₂, CH), 1161 cm⁻¹ (CH₃, CH), 999 cm⁻¹ (CH₃, CH₂, CH) y 972 cm⁻¹ (CH₃, CC) (Andreassen, 1999). Con la adición de partículas OP, se observó una disminución de las intensidades de los picos situados a 2916 cm⁻¹ (CH₂), 2951 cm⁻¹ (CH₃), 2848 (CH₂), 2839 cm⁻¹ (CH₃), 1458 cm⁻¹ (CH₂) y 1377 cm⁻¹ (CH₃). Esto se debe a que las partículas OP afectan físicamente a los enlaces carbono-hidrógeno (Gümüş *et al.*, 2019). Se observa el aumento de un pico en forma de joroba comprendido en el rango espectral entre 3200 y 3600 cm⁻¹, región asociada al estiramiento del grupo -OH. Esto es indicativo de la presencia del material lignocelulósico.

La aparición del pico situado a 1230 cm^{-1} correspondiente a los enlaces ésteres aromáticos, y un aumento significativo de la intensidad de los picos situados a 1230 y 1030 cm^{-1} , en un 155 y 169 %, respectivamente, en las muestras de composites reforzados con un 40 % en peso de OP respecto a las muestras de rPP es indicativo de la presencia de material lignocelulósico (Anukam *et al.*, 2016).

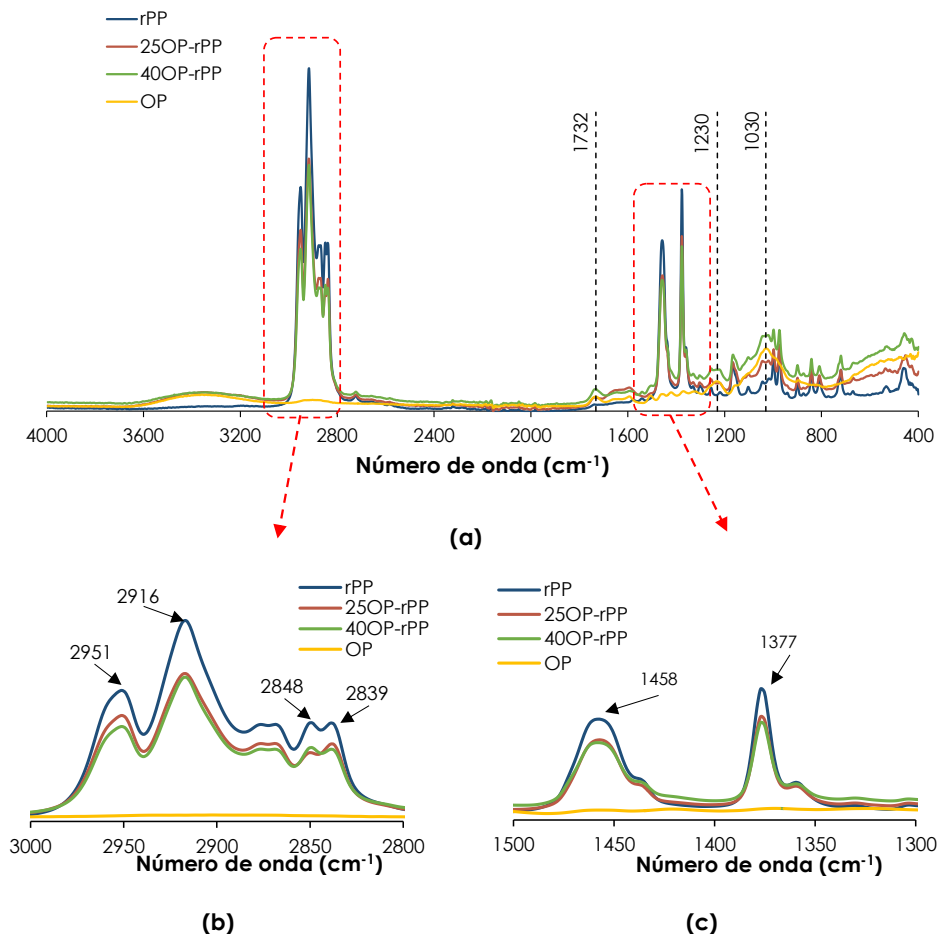


Figura 5.3.15. Espectro FT-IR de rPP, OP y composites con 25 y 40 % en peso de OP: **(a)** región $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$; **(b)** región $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$; **(c)** región $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$.

La influencia de la incorporación de aditivos se muestra en los espectros de la Figura 5.3.16. En cuanto a la influencia del MAPP, se detecta la presencia de anhídrido maleico en la región $1788\text{--}1794\text{ cm}^{-1}$. En la Figura 5.3.16.b se observa un aumento de la banda característica localizada cerca de 1791 cm^{-1} , que puede atribuirse al estiramiento simétrico $=\text{CO}$ de los grupos funcionales anhídrido injertados en el polipropileno. Esta banda se localiza en una frecuencia baja, lo que indica un bajo rendimiento del injerto de anhídrido (Sclavons *et al.*, 2005).

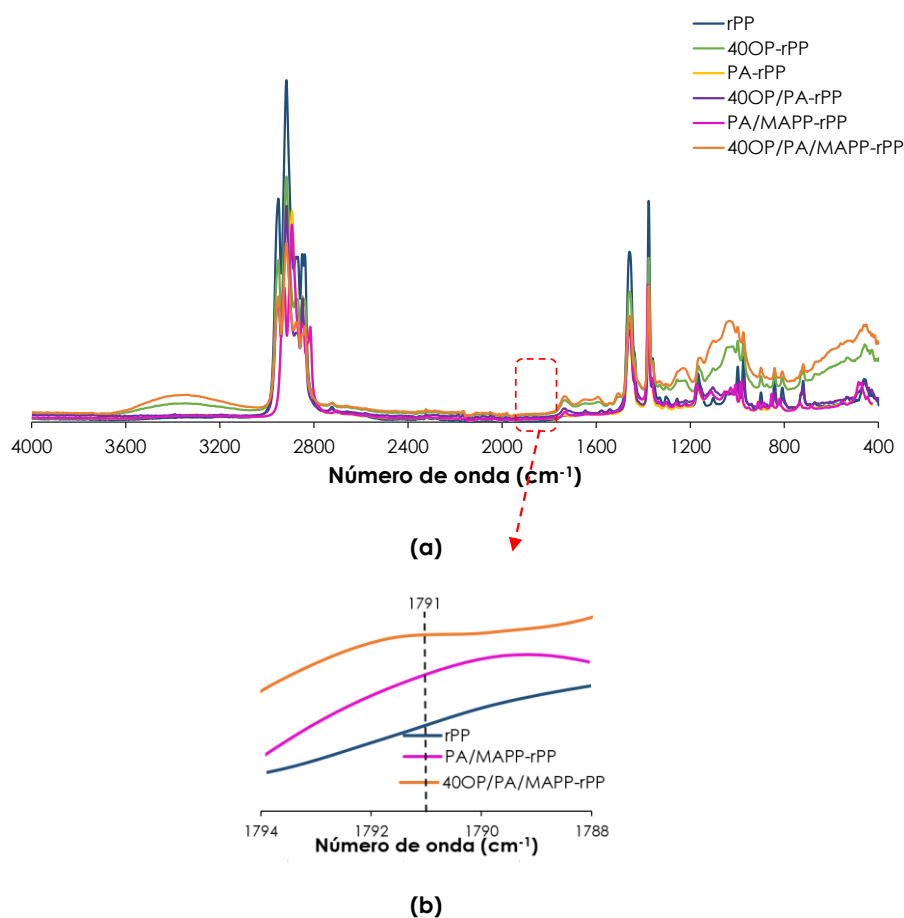


Figura 5.3.16. Espectros FT-IR de composites con 40 % en peso OP con y sin aditivos: **(a)** región $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$; **(b)** región entre $1788\text{--}1794\text{ cm}^{-1}$.

Además, la banda de enlace -OH situada entre 3100–3600 cm^{-1} aumentó con la adición de MAPP, posiblemente debido al grupo hidroxilo entre las dos estructuras hidrófobas (Ragunathan *et al.*, 2017).

En la Figura 5.3.17, se muestran los posibles enlaces entre el MAPP, el OP y la matriz de polipropileno (Ndiaye *et al.*, 2012; Zainal *et al.*, 2018). Como puede observarse, los grupos hidroxilo de la superficie del OP pueden reaccionar con el grupo anhídrido del MAPP para formar un nuevo grupo carbonilo (Li *et al.*, 2014). Este efecto puede observarse en (Figura 5.3.16) en el aumento de intensidad en la banda atribuida a los grupos funcionales carbonilo entre 1800 y 1600 cm^{-1} , cuando el MAPP se introduce en el biocomposite (Li *et al.*, 2014; Ragunathan *et al.*, 2017).

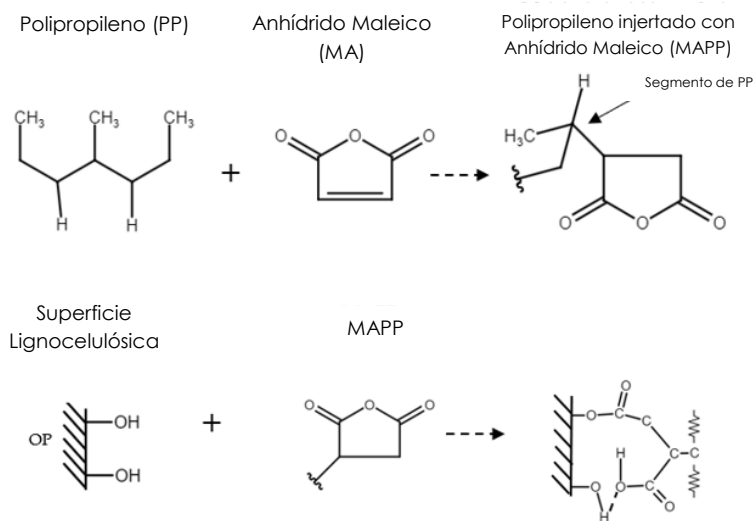


Figura 5.3.17. Mecanismo de interacción entre PP, MAPP y OP.

Microscopía electrónica de barrido (SEM). La Figura 5.3.18 muestra las micrografías electrónicas de barrido obtenidas de la superficie de fractura de las muestras de material compuesto sometidas al ensayo de flexión: 25OP-rPP, 40OP-rPP, 40OP/PA-rPP y 40OP/PA/MAPP-rPP. Se tomaron dos imágenes de cada muestra a diferentes aumentos

(500X y 2000X). Al comparar las superficies de la Figura 5.3.18.a y b, se observa el cambio al aumentar el porcentaje de refuerzo de 25 a 40 % en peso con una mayor presencia de partículas OP. También se observa un mayor número de huecos generados por las partículas OP, indicativo de una mala adhesión entre la matriz y el refuerzo (Taşdemir, 2017).

Para estudiar el cambio con la incorporación de PA, se analizaron las Figuras 5.3.18.f y g que representan la superficie de fractura de los composites cargados con 40 % de OP y este aditivo. También se observó una distribución más homogénea del refuerzo en la matriz polimérica, sin embargo, no se observó ningún cambio en la matriz polimérica ni mejora en la cohesión.

La adición de MAPP puede observarse en la Figura 5.3.19.a y b. Se identifica una interacción más fuerte entre las partículas OP y la matriz. Por lo tanto, la presencia de MAPP en el material compuesto aumenta la adhesión entre OP y rPP (Arráez *et al.*, 2018). Este fenómeno corrobora el efecto del agente de acoplamiento en términos de mejora de las propiedades mecánicas (Zainal *et al.*, 2018). Los compatibilizadores mejoran la adhesión y la afinidad entre ambos componentes aumentando la dispersión de las partículas de refuerzo en la matriz, al tiempo que confieren propiedades adicionales a la mezcla (Laske *et al.*, 2009; Nosova *et al.*, 2004).

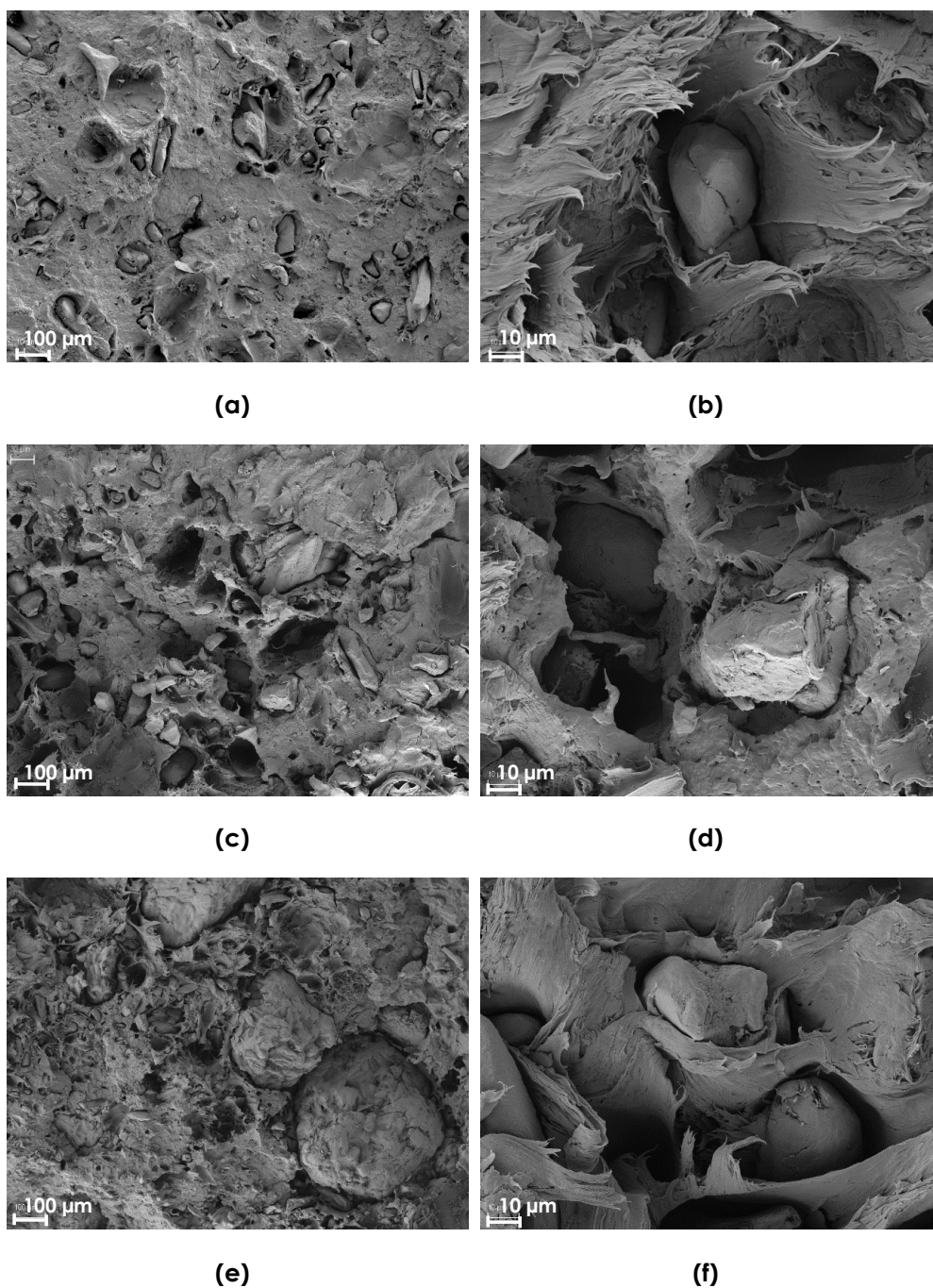


Figura 5.3.18. Micrografías SEM de los composites: **(a)** 25OP-rPP (500X); **(b)** 25OP-rPP (2kX); **(c)** 40OP-rPP (500X); **(d)** 40OP-rPP (2kX); **(e)** 40OP/PA-rPP (500X); **(f)** 40OP/PA-rPP (2kX).

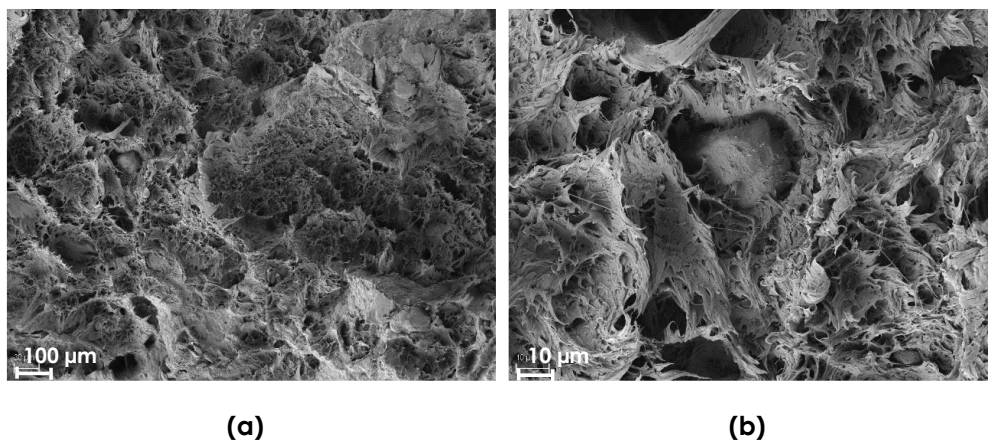


Figura 5.4.19. Micrografías SEM de los composites: **(a)** 40OP/PA/MAPP-rPP (500X); **(b)** 40OP/PA-rPP (2kX).

5.3.5. Conclusiones

Se estudió la influencia de la adición de diferentes porcentajes de OP (25 y 40% en peso) como refuerzo del rPP. Además, también se analizó el efecto de la incorporación de PA y MAPP a la matriz polimérica en las propiedades mecánicas y térmicas y la microestructura de los biocomposites poliméricos resultantes. A partir de los resultados, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

La incorporación de OP, sin aditivos, disminuye la resistencia a tracción y flexión de los materiales resultantes debido a la falta de unión interfacial entre el refuerzo y la matriz polimérica. La adición de PA no influye en estas propiedades respecto a los biocomposites sin este aditivo. Sin embargo, se observó un incremento al incorporar MAPP. Esta mejora se debe a una mayor dispersión del refuerzo en la matriz polimérica. El módulo de Young y el módulo de flexión aumentan significativamente con la adición de refuerzo, incrementándose un 65,44 y un 46,9 %, respectivamente, al añadir 40 % en peso de OP. El incremento de estas propiedades es aún mayor con la incorporación de MAPP, alcanzando una mejora en los valores de E_f de 12,12 y 22,22 %, respecto a los obtenidos con un 25 y 40 % en peso de OP, respectivamente. Del mismo modo, E_f aumentó un 5,22 y un 9,22 % en

comparación con los biocomposites sin aditivos. Se puede concluir que el OP puede reforzar la matriz polimérica en términos de rigidez, facilitando la transferencia de tensiones, y el MAPP puede mejorar la interacción entre el refuerzo y la matriz polimérica. Sin embargo, la resistencia al impacto de los composites disminuye con la presencia de partículas de OP. Los valores de resistencia al impacto Charpy mejoran utilizando PA, aunque permanecen por debajo de los valores de rPP.

En cuanto a las propiedades térmicas, los valores obtenidos para la temperatura de fusión de los composites son similares, por lo que la incorporación del refuerzo no provoca ningún cambio en el comportamiento térmico. Todos los biocomposites fabricados presentan un W_c superior al rPP, lo que concuerda con los resultados en cuanto a propiedades mecánicas e indica la posibilidad de formación de enlaces hidrógeno (-H). La incorporación de MAPP incrementa la cristalinidad para aquellos composites con un contenido de refuerzo de 40 % en peso de OP, lo que se debe al efecto nucleante del aditivo a base de anhídrido maleico.

Los resultados de DRX y el desplazamiento observado en los espectros FT-IR confirman la presencia de la fase cristalina de la celulosa, típica de los residuos lignocelulósicos. El análisis de los espectros FT-IR muestra la presencia de anhídrido maleico en la banda de baja absorción situada en $1788-1794\text{ cm}^{-1}$, lo que es indicativo de un buen enlace -H entre la matriz polimérica y el OP. Esto corrobora el aumento de las propiedades mecánicas y la cristalinidad. La disminución de los valores FWHM y las micrografías SEM muestran que la adición de PA y MAPP mejora la homogeneidad y la distribución de las partículas de OP en la matriz polimérica. Las imágenes SEM muestran un aumento de la cohesión con la adición de MAPP.

Por lo tanto, en este Capítulo se demuestra que la incorporación de un 40 % en peso de OP en una matriz de rPP y el uso de PA y un agente de acoplamiento MAPP da lugar a biocomposites con propiedades mecánicas mejoradas.

5.4. Efecto del refuerzo con hueso de aceituna en biocomposites de ácido poliláctico en la degradación ambiental

El contenido de este capítulo ha sido publicado en la revista Materials. El trabajo se muestra en el Anexo de Publicaciones.

Abstract

Polylactic acid (PLA) is a biomaterial widely used as an alternative to petroleum-based polymeric matrices in plastic components. PLA-based biocomposites reinforced with lignocellulosic waste are currently receiving special attention owing to their mechanical properties, low toxicity, recyclability, and biodegradability. The influence of the percentage of waste on their properties and resistance to degradation are some of the points of great relevance. Therefore, a series of PLA-based biocomposites containing different percentages of olive pits (5, 15, 25 and 40 %wt.) were manufactured and characterized both (a) immediately after manufacture and (b) after one year of storage under environmental conditions. The results obtained were analyzed to evaluate the influence of the incorporation of olive pits on the resistance to degradation (measured through Carbonyl Indices, CI), mechanical properties (tensile, flexural and impact strength), structure (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR; and, X-ray Diffraction, XRD), morphology (Scanning Electron Microscopy, SEM) and water absorption capacity of the manufactured materials. PLA degradation, corroborated by Differential Scanning Calorimetry (DSC), FT-IR, and XRD, resulted in a decrease in tensile and flexural strengths and an increase in the tensile and flexural moduli. This trend was maintained for the biocomposites, confirming that reinforcement promoted the PLA degradation.

Keywords: olive pits; acid polylactic; biocomposites; degradation.

5.4.1. Resumen

El ácido poliláctico (PLA) es un biomaterial ampliamente utilizado como alternativa, en componentes plásticos, a las matrices poliméricas derivadas del petróleo. Los biocomposites basados en PLA reforzados con residuos lignocelulósicos están recibiendo actualmente una especial atención debido a sus propiedades mecánicas, baja toxicidad, reciclabilidad y biodegradabilidad. La influencia del porcentaje de residuos en sus propiedades y resistencia a la degradación son algunos de los puntos de mayor importancia. Por este motivo, se fabricaron una serie de biocomposites basados en PLA que contenían diferentes porcentajes de huesos de aceituna (5, 15, 25 y 40 % en peso) y se caracterizaron: (a) inmediatamente después de su fabricación y (b) tras un año de almacenamiento en condiciones ambientales. Los resultados obtenidos se analizaron para evaluar la influencia de la incorporación de huesos de aceituna sobre la resistencia a la degradación (medida a través de los Índices de Carbonilo (IC)), propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, flexión e impacto), estructurales (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Difracción de Rayos X (DRX)), morfológicas (Microscopía Electrónica de Barrido) y la capacidad de absorción de agua de los materiales fabricados. La degradación del PLA, corroborada por calorimetría diferencial de barrido (DSC), FT-IR y DRX, dio lugar a una disminución de las resistencias a tracción y flexión, así como a un aumento de los módulos de tracción y flexión. Esta tendencia se mantuvo para los biocomposites, confirmando que el refuerzo promovió la degradación del PLA.

Palabras clave: *huesos de aceituna; ácido poliláctico; biocomposites; degradación.*

5.4.2. Introducción

En todo el mundo se generan anualmente 140 millones de toneladas de polímeros de origen fósil. La producción de este tipo de plástico da lugar a una gran cantidad de residuos. Se calcula que en 2050 se producirán 850 millones de toneladas anuales de estos residuos (Swetha *et al.*, 2023). Los biocomposites ecológicos desempeñan un papel fundamental en la reducción de los problemas medioambientales relacionados con los

residuos plásticos (Scaffaro *et al.*, 2021). El ácido poliláctico (PLA) es uno de los bioplásticos más producidos en todo el mundo. Aunque este polímero se utiliza en aplicaciones de gama alta, su producción es cara. Los avances en la producción de PLA a partir de almidón de maíz y caña de azúcar han permitido reducir su coste y aumentar sus posibles aplicaciones, como en componentes de automoción, envases alimentarios y la industria textil, entre otros. El PLA tiene propiedades interesantes como biocompatibilidad, elasticidad, comportamiento termoplástico, buena moldeabilidad y rigidez (Chaturvedi & Rakesh, 2022; Swetha *et al.*, 2023). Sin embargo, también presenta algunas limitaciones como su alta fragilidad, su sensibilidad a la degradación enzimática y ambiental, y su baja resistencia al impacto (Chen *et al.*, 2022).

La introducción de refuerzos de origen lignocelulósico es una práctica utilizada para mejorar las propiedades mecánicas, físicas y térmicas del PLA sin comprometer su capacidad de diseño y fabricación (Chen *et al.*, 2022). Además, las fibras naturales, como las derivadas del algodón, el lino, el yute, el cáñamo y la palma, se están convirtiendo en una tendencia en la sustitución de las fibras sintéticas, con lo que se obtienen productos compuestos de polímeros totalmente biodegradables y se reducen los costes de fabricación (Chaturvedi & Rakesh, 2022; Tan *et al.*, 2022).

El hueso de aceituna (OP) es el residuo más abundante en la producción de aceite de oliva (Calovi & Rossi, 2023). Normalmente, los huesos de aceituna se utilizan para obtener energía calorífica a través de su combustión (Koutsomitopoulou *et al.*, 2014). Anteriormente, se han publicado estudios sobre las ventajas de utilizar OP como refuerzo de matrices termoplásticas como el poliestireno (Hamida *et al.*, 2015; Koutsomitopoulou *et al.*, 2014), el polietileno (La Mantia *et al.*, 2004), el polipropileno (Naghmouchi *et al.*, 2015a; Naghmouchi *et al.*, 2015b) y la poli(ϵ -caprolactona) (Hejna *et al.*, 2020). En cuanto a los biocomposites PLA/OP, Koutsomitopoulou *et al.* (2014) estudiaron el efecto de incorporar OP en un rango de 0 a 20 % en peso en una matriz de PLA con diferentes tamaños de partícula. Perinović *et al.* (2010) estudiaron la influencia de la incorporación de OP en las propiedades térmicas de matrices de poli(L-lactida), observando una disminución de la estabilidad térmica tras la incorporación de OP. Estos estudios mostraron la misma tendencia en función del

incremento del contenido de OP en el biocomposite: un aumento del módulo elástico con una consecuente disminución de la resistencia a la tracción y del alargamiento a la rotura, lo que está estrechamente relacionado con un aumento de las cavidades formadas en el composite debido a una pobre adhesión interfacial (Calovi & Rossi, 2023; Koutsomitopoulou *et al.*, 2014).

En la descomposición del PLA pueden participar numerosos elementos, como las enzimas, el agua, la radiación ultravioleta y los microbios (Haffiez *et al.*, 2023; Swetha *et al.*, 2023). En condiciones ambientales, dos mecanismos son los que rigen principalmente la degradación del PLA: la hidrolítica y la fotodegradación. Cuando se expone a la humedad, los monómeros solubles se liberan tras la escisión de los grupos éster de su cadena polimérica principal, lo que provoca una reducción del peso molecular (Iñiguez-Franco *et al.*, 2017; Swetha *et al.*, 2023). La ruptura de los enlaces éster comienza cuando las moléculas de agua entran en las zonas amorfas del polímero y siguen avanzando hasta la capa exterior de las zonas cristalinas. Esto provoca cambios en las propiedades mecánicas y térmicas, la morfología y el peso molecular del PLA (Iñiguez-Franco *et al.*, 2017), lo que conduce a una disminución de la resistencia a la tracción, la temperatura de transición vítrea y el alargamiento (Copinet *et al.*, 2004; Swetha *et al.*, 2023). En la degradación fotooxidativa, el grupo carbonilo del PLA absorbe la radiación UV por debajo de 280 nm. Durante este proceso de degradación, se produce la disociación del enlace C-O y la consiguiente formación de ácidos carboxílicos y anhídridos (Chamas *et al.*, 2020).

Los materiales derivados de la naturaleza, como el PLA y los refuerzos lignocelulósicos, son más sensibles a los procesos de degradación que los plásticos convencionales (Chen *et al.*, 2022). Algunos rellenos lignocelulósicos presentan características peculiares que podrían ser cruciales para mejorar la biodegradabilidad de dichos plásticos, aumentando la hidrofilia del composite debido a la presencia de canales y, por tanto, favoreciendo la degradación hidrolítica (Scaffaro *et al.*, 2021). Sin embargo, la presencia de fibras naturales modifica las propiedades del material frente a la degradación. La velocidad de degradación de los materiales poliméricos depende principalmente del estado de la superficie. Un polímero con una superficie rugosa se degrada más fácilmente

que un polímero con una rugosidad menor. Szaraniec y Goryczka (2010) estudiaron el deterioro de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos PLA/cáñamo y PLA/yute tras su inmersión en agua, y concluyeron que los materiales eran más sensibles a la degradación hidrolítica que a la biodegradación. De forma similar, Chaturvedi y Rakesh (2022) estudiaron la influencia del tipo de refuerzo (cáscara de nuez o ceniza de aguja de pino) en el proceso de degradación hidrolítica del PLA, informando de una disminución de las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura).

La eliminación de materiales poliméricos tras su vida útil es un factor clave para reducir el impacto medioambiental de los bioplásticos, como el PLA (Swetha et al., 2023). Por ello, es de vital importancia estudiar los mecanismos de degradación de los composites basados en esta matriz polimérica (Chaturvedi & Rakesh, 2022; Chen et al., 2022). Este Capítulo tiene como objetivo evaluar el comportamiento del PLA reforzado con OP y su influencia en el proceso de degradación cuando se expone a temperatura y humedad ambiental durante un periodo de un año.

Las principales novedades de este Capítulo 5.4 son las siguientes: (a) el estudio se centró en el análisis de la influencia del porcentaje en peso de OP en el proceso de degradación de los materiales como consecuencia de su almacenamiento durante un año en condiciones ambientales de temperatura y humedad; (b) se consideró un único rango de tamaños de partícula de OP, concretamente el resultante del proceso de trituración, obviando el proceso de clasificación por tamaños y simplificando el número de pasos para la obtención de los composites; (c) se utilizaron aditivos para mejorar la procesabilidad y la compatibilidad de fases, con el objetivo de hacer más eficiente el proceso de fabricación y los biocomposites; (d) el rango de porcentajes en peso de OP de los biocomposites fabricados fue el doble del obtenido por otros investigadores; (e) además de las propiedades mecánicas y morfológicas de los biocomposites, se analizaron sus propiedades térmicas, estructurales y de absorción de agua.

5.4.3. Experimental

El hueso de aceituna fue suministrado por proveedores locales ubicados en la provincia de Jaén (España). Se recibió una vez realizado el proceso de obtención del aceite de oliva, conteniendo restos del final de este proceso, como restos de pulpa y piel de aceituna.

El PLA utilizado como matriz polimérica ha sido Ingeo™ Biopolymer 3251D PLA suministrado en forma de granza por NatureWorks (Minnetonka, EEUU), con una densidad de 1,24 g/cm³, un índice de fluidez de 35 g/10 min a 190 °C, y una temperatura de transición vítrea (T_g) de 55–60 °C. También se utilizaron dos aditivos (a) BYK P-MAX, un aditivo de proceso basado en un éster de ácido graso (BYK-Chemie GmbH, Offenbach am Main, Alemania) en forma de polvo, y (b) Excellor PO1020, un aditivo con un alto nivel de injerto de anhídrido maleico (MAPP) en forma de gránulos (Exxon, Irving, Texas, EE.UU.).

Acondicionamiento y caracterización de OP

La OP recibida se sometió a sucesivos ciclos de lavado para eliminar los componentes no deseados (orujo y restos de piel de aceituna) y se secó en estufa a 60 °C. Tras el secado, las muestras se trituraron utilizando un molino ultracentrífugo ZM 200 (RETSCH, Haan, Alemania) para obtener el OP final con un rango de tamaño de partícula adecuado. Este equipo consiguió una reducción del tamaño de las partículas de OP en una sola pasada mediante un sistema de tamizado rotor-anillo. Se utilizó un tamiz de anillo de acero inoxidable con un tamaño de poro de 0,5 mm, estableciendo una velocidad de rotación de 18.000 rpm para obtener una muestra de 0,5 L tras 5 min de trituración.

El tamaño de las partículas de OP se determinó utilizando un analizador de partículas Mastersizer 2000 (Malvern Panalytical, Malvern, Reino Unido). Para estudiar la morfología, se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando el equipo JSM 840 (JEOL, Tokio, Japón) a un voltaje de 15 kV. Para identificar los principales grupos funcionales químicos, se realizó un análisis de reflexión total atenuada (ATR) junto con espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) con el equipo Vertex 70 (Bruker, MA, EE.UU.). Los espectros

FT-IR se registraron en el intervalo de números de onda de 4000–400 cm^{-1} . La composición química de la OP, en términos de celulosa, hemicelulosa y lignina, se determinó siguiendo la metodología propuesta por Browning (1967). En esta metodología el OP se somete a un proceso de hidrólisis con ácido sulfúrico concentrado. Tras la hidrólisis se analizó el contenido de azúcares (D-glucosa, D-xilosa y L-arabinosa) mediante un sistema de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) (TSQ Quantum Access Max, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EE.UU.). También se utilizó la metodología de difracción de rayos X (DRX) para evaluar la estructura y el índice de cristalinidad del OP. Las mediciones se realizaron en un equipo Empyrean con un detector PIXcel-3D (Malvern Panalytical, Reino Unido) en el intervalo 2θ de 10 a 60 ° con un tamaño de paso de 0,02. Por último, se estudió la estabilidad térmica del OP utilizando un analizador termogravimétrico TGA Q500 (TA Instruments, New Castle, DE, EE.UU.). El OP se calentó de 25 a 700 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo flujo de N_2 para obtener la curva de pérdida de peso (TGA, termograma convencional) y su derivada (DTG, termograma diferencial).

Fabricación de los biocomposites

Para determinar la influencia del OP en las propiedades de la matriz de PLA, se fabricaron una serie de biocomposites con diferentes porcentajes de refuerzo (0, 5, 15, 25 y 40 % en peso). Todos los biocomposites se fabricaron con un 1,5 % en peso de BYK y un 4 % en peso de PO1020. La influencia de estos aditivos en una matriz termoplástica ha sido estudiada previamente en el Capítulo 5.3 de esta Tesis Doctoral (Jurado-Contreras *et al.*, 2022). La Tabla 5.4.1 muestra las composiciones de los cinco biocomposites fabricados con matriz polimérica de PLA.

Tabla 5.4.8. Composición de los diferentes biocomposites PLA-OP preparados (% en peso).

Referencia	PLA (%)	OP (%)	BYK (%)	PO1020 (%)
PLA	94,5	-	1,5	4
PLA-5OP	89,5	5	1,5	4
PLA-15OP	79,5	15	1,5	4
PLA-25OP	69,5	25	1,5	4
PLA-40OP	54,5	40	1,5	4

Para identificar el efecto del OP sobre la degradación del PLA y sus propiedades, todos los biocomposites fabricados fueron sometidos a un proceso de degradación durante un año. La denominación de los biocompuestos tras el proceso de degradación (biocompuestos basados en PLAD) se presenta en la Tabla 5.4.2.

Tabla 5.4.2. Denominación y composición de los biocomposites PLA-OP tras el proceso de degradación (% en peso).

Referencia	PLA (%)	OP (%)	BYK (%)	PO1020 (%)
PLAD	94,5	-	1,5	4
PLAD-5OP	89,5	5	1,5	4
PLAD-15OP	79,5	15	1,5	4
PLAD-25OP	69,5	25	1,5	4
PLAD-40OP	54,5	40	1,5	4

Antes de fabricar los biocomposites, el OP acondicionado se secó en un horno a 65 °C durante 24 h para eliminar la humedad. Los gránulos de PLA se secaron a 60 °C durante 10 h en un equipo de secado KKT 75 (Werner Koch Maschinentechnik GmbH, Isprung, Alemania) según lo indicado en la ficha técnica. Por último, el proceso de compounding se

llevó a cabo en una línea de producción de extrusión-peletizado Mini E-Lab 22 (Eurexma, Tradate, Italia) para obtener biocomposites en forma de granza. Los parámetros del proceso de mezcla se recogen en la Tabla 5.4.3.

Tabla 5.4.3. Parámetros del proceso de fabricación de los biocomposites PLA/OP

Temperatura (°C)						Velocidad del extrusor (rpm)
Zona I	Zona II	Zona III	Zona IV	Zona V	Zona VI	
155	160	170	170	170	165	175

En el interior de la extrusora, entre las zonas I–VI tiene lugar el proceso de fusión de la matriz polimérica y los aditivos, así como su mezcla con las partículas OP. Esto se consigue mediante una selección de las temperaturas de cada una de las zonas, velocidad de rotación de los husillos y dosificación adecuadas. Los materiales poliméricos son introducidos por los alimentadores y avanzan, a través de la cámara de la extrusora, como resultado de la rotación de los husillos al mismo tiempo que comienzan a fundirse. Una vez fundidos, la configuración de los husillos permite una mezcla de las fases fluidas (matriz y aditivos) con las partículas sólidas de OP, de forma que al final del tiempo de residencia de los componentes en el interior de la extrusora se obtiene un hilo de biocomposite listo para ser granulado y transformado en granza a la salida del equipo.

Caracterización de los biocomposites fabricados

Fabricación de probetas. Las probetas necesarias para la caracterización de los biocomposites se obtuvieron utilizando la tecnología de moldeo por inyección en una máquina de inyección Victory 28 (ENGEL, Schwertberg, Austria), eliminando la humedad de los gránulos en un secador KKT 75 (Werner Koch Maschinentechnik GmbH, Isprung, Alemania) en las siguientes condiciones: 60 °C durante 10 h. Las dimensiones de los tres tipos diferentes de probetas obtenidas se ajustaron a las normas UNE-EN ISO 527-2, 178 y 179-1, respectivamente, para garantizar una caracterización adecuada de los materiales en términos de propiedades de resistencia a la tracción, flexión e impacto.

Propiedades mecánicas. Los biocompuestos se caracterizaron mecánicamente en términos de sus propiedades de resistencia a la tracción, flexión e impacto Charpy. Las propiedades de tracción y flexión se determinaron de acuerdo con las normas ISO 527-2 y 178, respectivamente, utilizando una máquina universal de ensayos 10 KS (Tinius Olsen, Redhill, Reino Unido). Se utilizó un medidor de impacto Charpy Izod IMPats 2281 (Metrotec, Lezo, España) para determinar las resistencias al impacto Charpy de los diferentes materiales de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 179-1.

Análisis estructural y morfológico. Se realizaron análisis FT-IR y DRX para la caracterización estructural de los biocomposites fabricados. Se utilizó un espectrómetro FT-IR Tensor 27 (Bruker, MA, EE.UU.) con una resolución de 4 cm⁻¹ en el rango espectral de 400-4000 cm⁻¹, aplicando de nuevo la metodología ATR para obtener los espectros FT-IR de las diferentes muestras. Se utilizó un accesorio ATR Bruker Platinum de diamante con soporte de acero inoxidable y control de presión. Los espectros FT-IR se analizaron minuciosamente para determinar los principales enlaces químicos presentes en los biocomposites, así como los cambios, en términos de enlaces químicos, del material como consecuencia del proceso de degradación. La estructura cristalina de los biocomposites se determinó mediante DRX utilizando el mismo equipo y metodología descritos en la *Caracterización de OP de este Capítulo 5.4*. Además, se analizó la morfología de la superficie de fractura de las probetas sometidas previamente a ensayos Charpy mediante SEM acoplado a Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) (JSM 840, JEOL, Tokio, Japón).

La degradación del material se cuantificó mediante el análisis comparativo de sus Índices de Carbonilo (IC) calculados utilizando la Ecuación 5.4.1:

$$IC = \frac{A_{1715}}{A_{974}} \quad \text{Ec. 5.4.1}$$

Donde A_{1715} y A_{974} son, respectivamente, las absorbancias a 1715 y 974 cm⁻¹ de las muestras analizadas, y que se deben a los grupos carbonilo presentes (Košíková & Sláviková, 2011).

Absorción de agua. La capacidad de absorción de agua se determinó por inmersión. Se sumergieron probetas de dimensiones 80 mm x 10 mm x 4 mm en agua destilada a 23 °C, tal como se describe en la norma UNE-EN ISO 69. Los resultados obtenidos como porcentaje de la masa de agua absorbida por la muestra (WA) utilizando la Ecuación 5.4.2 representan la media de 5 probetas ensayadas.

$$WA(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad \text{Ec. 5.4.2}$$

Siendo m_1 la masa inicial de la probeta antes de la inmersión (mg) y m_2 la masa de la probeta después de ser sometida al proceso de inmersión (mg) definido en la norma UNE-EN ISO 69.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC). La estabilidad térmica de los materiales fabricados se determinó por DSC utilizando un sistema Mettler Toledo 1 Stare (Mettler Toledo, Barcelona, España). La cristalinidad y las transiciones térmicas se analizaron en el intervalo de temperaturas de -30 a 350 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y un caudal de N₂ de pureza ultra alta de 50 mL/min. Se utilizaron crisoles de aluminio de 40 µl de capacidad con tapa. El porcentaje de cristalinidad (W_c) se calculó mediante la Ecuación 5.4.3:

$$W_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{mc}} \times \frac{1}{f} \times 100 \quad \text{Ec. 5.4.3}$$

Donde ΔH_m (J/g) es la entalpía de fusión del material analizado, calculada como el área contenida en la sección de la curva correspondiente al pico del proceso endotérmico de fusión; ΔH_{mc} (J/g) corresponde a la entalpía de fusión del PLA 100 % cristalino (93,7 J/g) (Fehri et al., 2016); y f es la fracción en peso de la matriz polimérica (PLA o PLAD) en el biocomposite.

5.4.4. Resultados y discusión

Caracterización de OP

La distribución del tamaño de las partículas de las muestras de OP acondicionadas que se utilizaron como refuerzo de la matriz de PLA se muestra en la Figura 5.4.1. Los resultados obtenidos muestran que el 43 % de los gránulos obtenidos tienen un tamaño inferior a 250 μm . Manteniéndose el 93,7 % con un tamaño inferior a 750 μm .

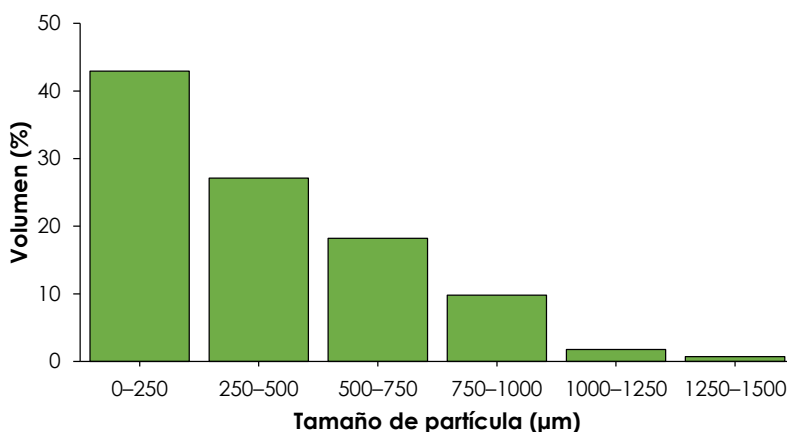


Figura 5.4.1. Distribución del tamaño de partícula de OP.

Las imágenes obtenidas del análisis morfológico de las superficies de las partículas OP a diferentes aumentos se presentan en la Figura 5.4.2. Estas partículas presentan una morfología irregular típica de los polvos derivados de huesos de alimentos (Calovi & Rossi, 2023), con estructuras en forma de esferas y escamas (Jurado-Contreras *et al.*, 2022).

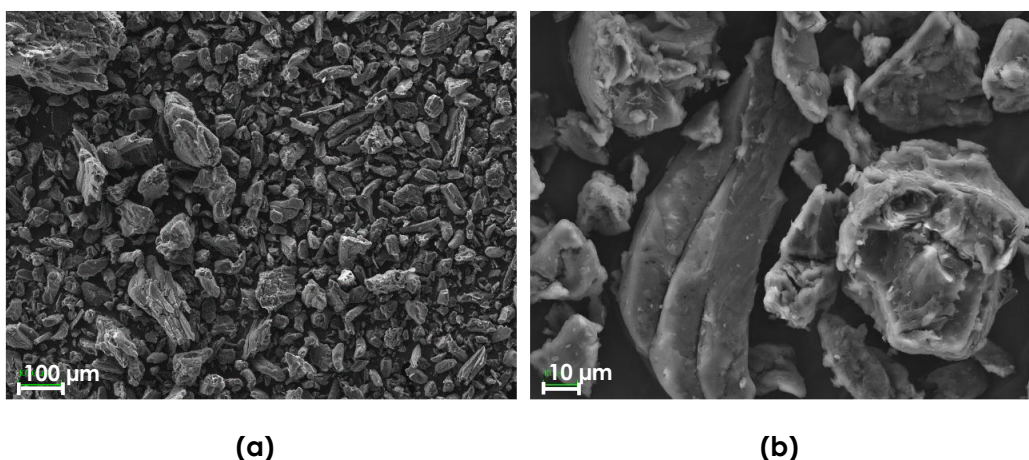


Figura 5.4.2. Imágenes SEM obtenidas de las partículas OP tras ser sometidas al proceso de trituración: **(a)** 250 X; **(b)** 2000 X.

Los contenidos de humedad, cenizas, celulosa, hemicelulosa y lignina de las muestras de OP se enumeran en la Tabla 5.4.4. Estos resultados muestran que la composición del OP era similar a la comunicada anteriormente por otros autores (Calovi & Rossi, 2023; Gullón *et al.*, 2020). Valvez *et al.* (2021) observaron que el hueso de aceituna está compuesto por un 31 % en peso de celulosa, un 22 % en peso de hemicelulosa y un 27 % en peso de lignina. El 15,72 % en peso restante hasta completar la composición total de la muestra está formado por diferentes compuestos químicos en la fracción extractiva, como grasas, proteínas, azúcares libres, ésteres y otros, como se ha indicado anteriormente (Rodríguez *et al.*, 2008; Valvez *et al.*, 2021).

Tabla 5.4.4. Propiedades fisicoquímicas del OP (% en peso).

Materia Prima	Humedad (%)	Cenizas (%)	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
OP	5,11	0,00	21,79	23,60	33,78

Los resultados correspondientes a las propiedades térmicas del OP obtenidos a partir de las curvas TGA se muestran en la Figura 5.4.3. Se observó una pérdida del 4,5 % en peso

en el rango de temperaturas por debajo de 100 °C debido a la pérdida de humedad y volátiles. A medida que aumenta la temperatura, la masa de OP permanece estable por debajo de 200 °C, lo que indica que este refuerzo puede procesarse en este rango de temperaturas sin riesgo de degradación (Koutsomitopoulou *et al.*, 2014). A temperaturas más altas, tiene lugar la fase de degradación del OP, que se divide en dos etapas bien diferenciadas: (a) la primera etapa ocurre hasta alcanzar los 315 °C con pico a 291 °C que se debe principalmente a la degradación de la hemicelulosa y a la descomposición, parcialmente, de la lignina; (b) la segunda etapa, que tiene lugar hasta aproximadamente 400 °C (pico a 351 °C) que corresponde principalmente a la degradación de la fracción celulósica, pero también a la lignina. A partir de 400 °C, la lignina sigue descomponiéndose hasta dejar un residuo de aproximadamente 22,1 % en peso a 700 °C.

Según el estudio de Yang *et al.* (2007), la descomposición térmica de la hemicelulosa ocurre principalmente en el rango 220–315 °C, mientras que la celulosa se degrada entre 315–400 °C. Sin embargo, la degradación térmica de la lignina se produce en un rango de temperaturas más amplio (160–900 °C), ya que presenta una cinética de degradación lenta (Yang *et al.*, 2007). Estos resultados coinciden perfectamente con el patrón de degradación de los huesos de aceituna observado en la Figura 5.4.3. En esta figura se muestra que la mayoría de los huesos de aceituna se degradan a temperaturas más altas, ya que la mayor pérdida de peso (~73 % en peso) se produjo aproximadamente entre 160–400 °C, lo que refleja la naturaleza lignocelulósica del OP.

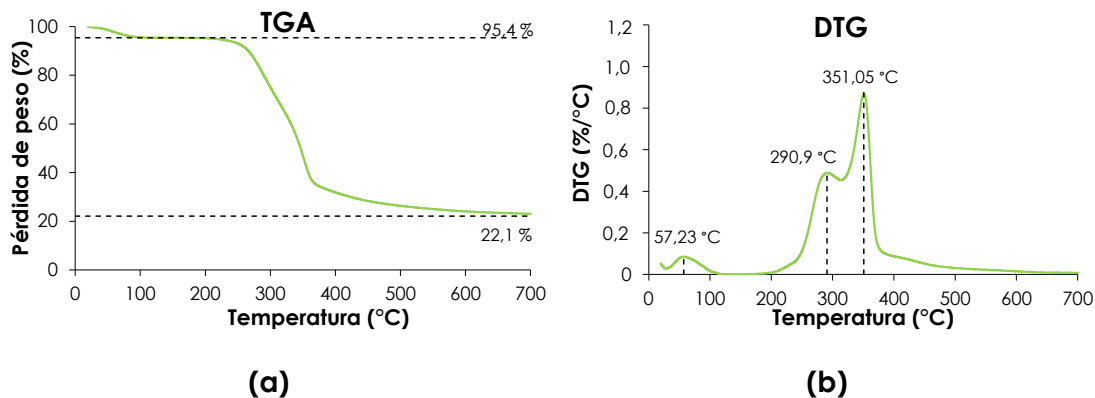


Figura 5.4.3. Análisis térmico de OP: **(a)** Curvas TGA; **(b)** Curvas DTG.

Caracterización de los biocomposites fabricados

Propiedades mecánicas. La Tabla 5.4.5 recoge los resultados obtenidos para los diferentes parámetros analizados en los ensayos de tracción: tensión máxima de tracción (σ_m), tensión de tracción a la rotura (σ_b), deformación máxima de tracción (ε_m), deformación de fluencia a la rotura (ε_b) y módulo de Young (E_t). En general, la introducción de OP en la matriz de PLA tuvo una influencia muy significativa en las propiedades mecánicas de los biocomposites fabricados. La resistencia máxima a tracción disminuyó al incorporar OP, siendo este efecto mayor a medida que aumenta el porcentaje en peso de OP en el material, pasando de 53,16 MPa para el PLA sin refuerzo, a 11,92 MPa para PLA-40OP, lo cual corresponde a una disminución del 77,6 %. El comportamiento de la resistencia de tracción a la rotura es muy similar, debido a la falta de compatibilidad entre el OP y la matriz polimérica, lo que da lugar a fenómenos de aglomeración de partículas de OP de pequeño tamaño que se convierten en concentradores de tensiones (Koutsomitopoulou *et al.*, 2014; Wan & Zhang, 2018). También se observó una disminución en los valores de la deformación máxima, pasando de 6,45 % (PLA) a un 1,66 % (PLA-40OP), lo que indica que la incorporación de OP da lugar a un aumento de la fragilidad. No obstante, determinados porcentajes de OP en el material generaron un aumento del módulo de tracción, que fue

casi un 30 % superior a la del PLA puro cuando se incorporó un 15 % de OP a la matriz de PLA. Tras el proceso de degradación, se observó una ligera disminución en prácticamente todas las propiedades de tracción del PLA. Karamanlioglu y Alkan (2019) informaron de una disminución de todas las propiedades de tracción tras la exposición del PLA a condiciones ambientales (20 °C y 40 % de humedad relativa), y a alta temperatura y baja humedad. Tras el proceso de degradación se registró una disminución, de hasta el 67,9, 91,8 y 24,4% para σ_m , ε_m y E_t , respectivamente. Esta disminución se debe, principalmente, al proceso de hidrólisis de los enlaces éster, especialmente en las regiones amorfas del PLA, que rige el mecanismo de degradación del PLA por exposición ambiental (Karamanlioglu & Alkan, 2019). En los biocomposites fabricados en este estudio, también se produjo la disminución del módulo de tracción como consecuencia del proceso de degradación. Sin embargo, se produjo un aumento de σ_m en los biocomposites basados en PLAD en comparación con los biocomposites basados en PLA, lo que se debió a la mayor cristalinidad de los biocomposites tras el proceso de degradación (Pérez-Fonseca *et al.*, 2021).

Tabla 5.4.5. Propiedades de tracción de biocomposites de PLA y PLAD con OP.

Referencia	σ_m (MPa)	σ_b (MPa)	ε_m (%)	ε_b (%)	E_t (MPa)
PLA	53,16 ± 0,67	37,47 ± 2,08	6,45 ± 0,22	13,12 ± 0,64	3523,96 ± 166,61
PLA-5OP	29,45 ± 0,94	23,88 ± 0,79	3,37 ± 0,21	6,56 ± 0,34	3525,85 ± 231,96
PLA-15OP	27,83 ± 0,77	24,90 ± 0,72	2,53 ± 0,14	3,91 ± 0,20	4578,21 ± 160,75
PLA-25OP	20,89 ± 0,42	19,22 ± 0,50	2,59 ± 0,14	2,59 ± 0,14	3491,67 ± 293,07
PLA-40OP	11,92 ± 0,06	10,65 ± 0,42	1,66 ± 0,12	1,66 ± 0,12	2244,43 ± 73,63
PLAD	51,59 ± 0,71	43,92 ± 2,08	5,96 ± 0,21	7,53 ± 0,82	3464,00 ± 315,02
PLAD-5OP	44,30 ± 0,36	41,37 ± 1,05	4,41 ± 0,21	5,39 ± 0,52	2995,36 ± 298,66
PLAD-15OP	32,06 ± 1,52	32,08 ± 1,30	3,08 ± 0,18	3,20 ± 0,19	3197,40 ± 156,35
PLAD-25OP	22,80 ± 2,32	22,99 ± 2,34	2,29 ± 0,48	2,39 ± 0,49	2807,83 ± 134,40
PLAD-40OP	13,30 ± 0,43	13,27 ± 0,40	1,09 ± 0,19	1,19 ± 0,20	2754,06 ± 111,40

En la Tabla 5.4.6 se muestran los valores de los parámetros obtenidos en los ensayos de flexión realizados: resistencia máxima a la flexión (σ_{fm}), resistencia a la flexión en el punto de rotura (σ_{fb}), deformación en el punto de máxima resistencia a la flexión (ε_{fm}), deformación a la flexión en el punto de rotura (ε_{fb}) y módulo de flexión (E_f). La incorporación de partículas de OP tuvo un efecto sobre el comportamiento a flexión de los materiales, similar al efecto sobre el comportamiento a tracción; es decir, produjo una disminución en los valores de resistencia a flexión y deformación, siendo este efecto mayor a medida que aumenta el porcentaje de OP. Los valores de σ_{fm} y ε_{fm} disminuyeron hasta un 56,4 y 64 %, respectivamente, en comparación con los del PLA puro al incorporar un 40 % en peso de OP. Este comportamiento se atribuye a una deficiente adhesión interfacial entre el refuerzo hidrofílico y la matriz polimérica hidrofóbica (Koutsomitopoulou *et al.*, 2014). El aumento en el contenido de OP implica que había más superficie de OP que necesitaba estar en contacto con la matriz polimérica para generar una buena interacción entre las fases, lo que conduce a una pobre transferencia de esfuerzos, lo que implica que la mala dispersión y la formación de aglomerados causan una disminución de las propiedades (Hegyesi *et al.*, 2019). Además, dado que el PLA es un material quebradizo, la adición de partículas OP que se comportan como cargas provoca un mayor aumento de su fragilidad (Valvez *et al.*, 2021). No obstante, también se observó una mejora en el valor del módulo de flexión, que aumentó a medida que se aumenta el porcentaje de OP, alcanzando un incremento de hasta el 25,5 % para PLA-40OP en comparación con el PLA puro. Esto se debe principalmente a que la incorporación de OP aumenta la rigidez del biocomposite final (Liu *et al.*, 2022). Por último, la degradación del PLA no implicó una variación significativa en las propiedades de flexión de los biocomposites, presentando el PLAD puro una mayor resistencia a la flexión y un menor módulo de flexión en comparación con los composites PLAD/OP.

Tabla 5.4.6. Propiedades de flexión de biocomposites de PLA y PLAD con OP.

Referencia	σ_{fm} (MPa)	σ_{fb} (MPa)	ϵ_{fm} (%)	ϵ_{fb} (%)	E_f (MPa)
PLA	70,36 $\pm$ 0,56	68,82 $\pm$ 0,92	3,72 $\pm$ 0,19	5,00 $\pm$ 0,00	2667,99 $\pm$ 8,37
PLA-5OP	56,34 $\pm$ 0,82	45,10 $\pm$ 0,67	2,24 $\pm$ 0,09	3,02 $\pm$ 0,50	2901,59 $\pm$ 74,94
PLA-15OP	52,23 $\pm$ 1,27	42,75 $\pm$ 1,68	1,90 $\pm$ 0,12	2,16 $\pm$ 0,30	3324,44 $\pm$ 114,80
PLA-25OP	43,69 $\pm$ 2,78	35,49 $\pm$ 2,41	1,80 $\pm$ 0,29	2,16 $\pm$ 0,50	3348,53 $\pm$ 111,36
PLA-40OP	30,66 $\pm$ 0,46	24,65 $\pm$ 0,19	1,34 $\pm$ 0,05	1,47 $\pm$ 0,10	3349,44 $\pm$ 68,92
PLAD	71,24 $\pm$ 0,71	57,05 $\pm$ 0,75	3,70 $\pm$ 0,16	4,47 $\pm$ 0,13	2855,94 $\pm$ 20,74
PLAD-5OP	62,80 $\pm$ 0,58	52,10 $\pm$ 4,25	3,69 $\pm$ 0,29	4,85 $\pm$ 0,17	2913,71 $\pm$ 46,15
PLAD-15OP	49,47 $\pm$ 1,13	39,74 $\pm$ 1,02	2,34 $\pm$ 0,11	2,67 $\pm$ 0,13	3131,80 $\pm$ 39,62
PLAD-25OP	36,61 $\pm$ 0,92	29,54 $\pm$ 0,79	1,70 $\pm$ 0,07	1,95 $\pm$ 0,13	3205,85 $\pm$ 35,07
PLAD-40OP	25,76 $\pm$ 0,22	13,52 $\pm$ 3,11	1,10 $\pm$ 0,00	1,55 $\pm$ 0,22	3477,69 $\pm$ 51,67

La Figura 5.4.4 muestra una comparación de los valores obtenidos en los ensayos de resistencia al impacto Charpy realizados con los diferentes materiales. Los resultados indican que la incorporación de partículas de OP disminuyó la resistencia al impacto de los biocomposites fabricados, reduciendo hasta un 49,8 % cuando se introduce un 5 % en peso de OP. Este efecto ha sido obtenido previamente por otros autores, y se produce principalmente debido a la falta de adherencia superficial entre el refuerzo y la matriz (Valvez *et al.*, 2021). La degradación del PLA produjo una ligera disminución de la resistencia al impacto, tanto en la matriz polimérica pura como en los biocomposites. Esto concuerda con la disminución de las resistencias de tracción y flexión observadas.

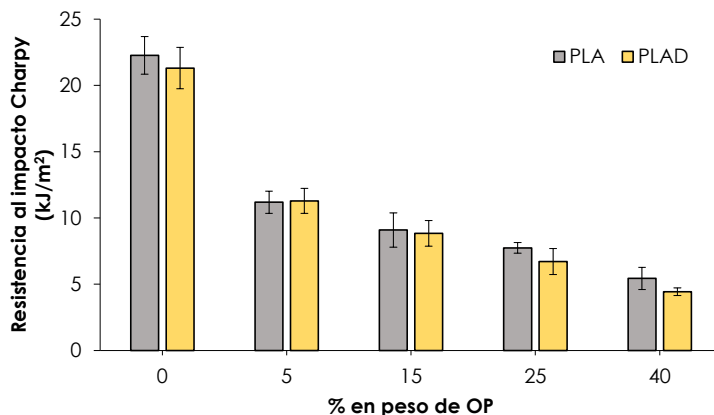


Figura 5.4.4. Propiedades de resistencia al impacto Charpy de biocomposites de PLA y PLAD con OP.

La disminución de las propiedades mecánicas de los composites OP respecto al PLA puro se ha observado al utilizar otras matrices termoplásticas como el poliestireno (Hamida *et al.*, 2015), plástico reciclado posconsumo (La Mantia *et al.*, 2004), polipropileno (Naghmouchi *et al.*, 2015a; Naghmouchi *et al.*, 2015b) o poli(ϵ -caprolactona) (Hejna *et al.*, 2020). Las posibles causas de esta disminución pueden ser (i) la naturaleza hidrofílica de los OP que absorben un mayor contenido de humedad (Hamida *et al.*, 2015), (ii) la escasa adhesión con la matriz no polar (Hejna *et al.*, 2020; La Mantia *et al.*, 2004), (iii) la aglomeración de las partículas de OP (Naghmouchi *et al.*, 2015a; Naghmouchi *et al.*, 2015b), o (iv) la movilidad limitada de las cadenas poliméricas al introducir el refuerzo (Hejna *et al.*, 2020). En el caso del PP, el uso de compatibilizantes, como el MAPP, reduce la disminución de propiedades al mejorar la cohesión entre las fases (Naghmouchi *et al.*, 2015a; Naghmouchi *et al.*, 2015b).

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). La Figura 5.4.5 muestra los espectros FT-IR obtenidos para las muestras de OP, la matriz de PLA antes (PLA) y tras el proceso de degradación (PLAD).

En el espectro FT-IR del OP destacan los picos correspondientes a los grupos funcionales típicos de los materiales lignocelulósicos. Se identificó una primera banda en

torno a 3350 cm^{-1} , correspondiente a grupos -OH . Una segunda, de intensidad media, se localiza en torno a 1270 cm^{-1} , asociada al estiramiento de los enlaces C-H . Ambas bandas identifican los grupos funcionales presentes en la celulosa (Ramle *et al.*, 2020). La banda intensa a 1089 cm^{-1} se atribuyó a la vibración del enlace glicosídico (C-O-C) superpuesta a las vibraciones de estiramiento del enlace C-OH presentes en la celulosa, la hemicelulosa y la lignina (Zhao *et al.*, 2011).

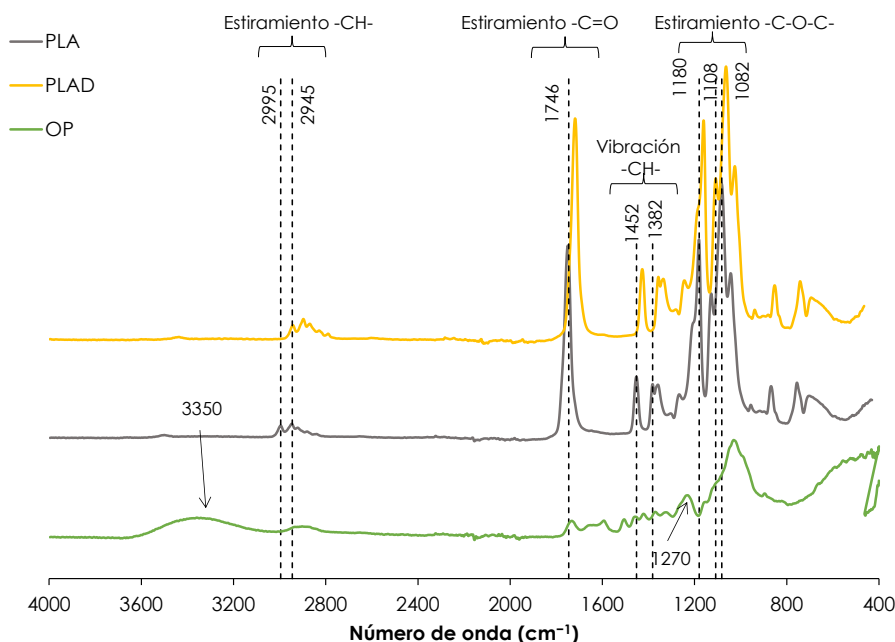


Figura 5.4.5. Espectros FT-IR de OP, PLA y PLAD.

En el espectro del PLA se identificaron las bandas asociadas a los grupos funcionales más representativos de la matriz polimérica: (a) 2995 y 2945 cm^{-1} , estiramiento del grupo CH ; (b) 1746 cm^{-1} , estiramiento del grupo C=O (Bhiogade & Kannan, 2021); (c) 1452 y 1382 cm^{-1} , deformación del enlace CH ; y (d) 1452 cm^{-1} , pico generalmente asociado a la presencia de ácido láctico (Karamanlioglu & Alkan, 2019). Los picos situados a 1180 , 1108 y 1082 cm^{-1} se atribuyeron al estiramiento de -C-O-C- . También se observó la ausencia de bandas en la región atribuida a los enlaces -OH (alrededor de 3350 cm^{-1}), lo que indica que el número de

grupos -OH presentes en el material era muy escaso (Bhiogade & Kannan, 2021). Los picos situados a 875 y 756 cm^{-1} se atribuyeron a las regiones amorfa y cristalina del polímero, respectivamente (Karamanlioglu & Alkan, 2019).

El espectro FT-IR del PLAD mostró un aumento significativo en la intensidad de los picos localizados en (a) 1180 y 1082 cm^{-1} , debido al estiramiento del enlace éster, y (b) en 1750 cm^{-1} , atribuido al estiramiento del grupo carbonilo (Zhao *et al.*, 2011). El pico situado a 875 cm^{-1} disminuyó en amplitud porque la degradación comenzó en la región amorfa, aumentando la cristalinidad del material final. A pesar de que las muestras de PLA se encontraban bajo condiciones ambientales, el FT-IR del PLAD indicó signos de hidrólisis de los enlaces éster, lo que concuerda con lo obtenido por otros autores que indicaron que, en el proceso de degradación del PLA semicristalino, los enlaces éster en las regiones amorfas fueron inicialmente afectados (Karamanlioglu & Alkan, 2019).

Los mecanismos de degradación del PLA se muestran en la Figura 5.4.6, que representa la descomposición de las macromoléculas de PLA mediante la ruptura de enlaces éster (Wang *et al.*, 2022a). Antes de la degradación del material, los rellenos lignocelulósicos facilitan la entrada de humedad por capilaridad, debido a su tendencia hidrófila (Scaffaro *et al.*, 2021).

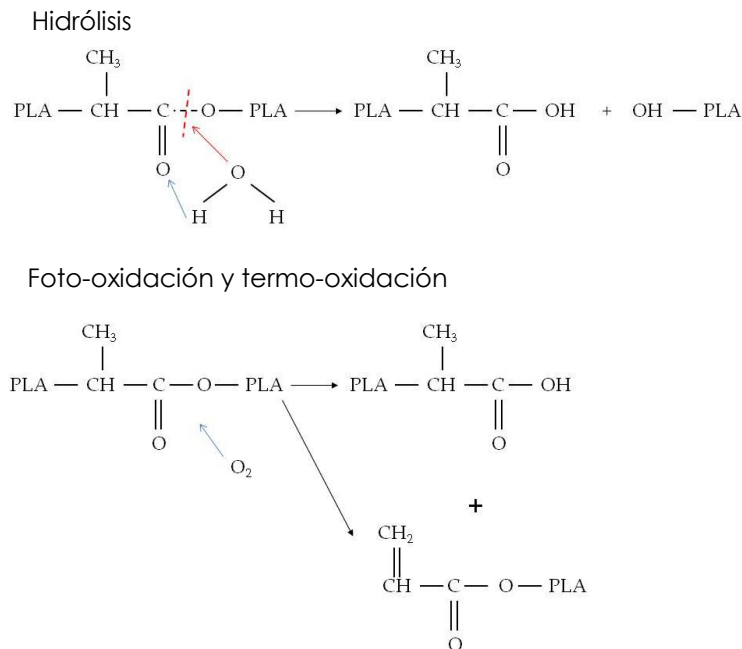


Figura 5.4.6. Mecanismos de degradación del PLA.

Las Figuras 5.4.7 y 5.4.8 muestran los espectros de los biocomposites basados en PLA y PLAD, respectivamente, incluyendo los de las matrices sin incorporación de refuerzo (PLA y PLAD). En los materiales que contienen OP, se observa claramente que existe una superposición de las bandas presentes en las regiones más representativas del PLA y del componente lignocelulósico y que se mantiene la estructura molecular del PLA, lo que indica que la mezcla de materiales fue un proceso de unión física (Wan & Zhang, 2018). La aparición de la banda correspondiente a los grupos -OH indica una mayor presencia de los mismos; esta banda es más fuerte cuando aumenta el contenido de OP (Bhiogade & Kannan, 2021; Calovi & Rossi, 2023). Esta banda no se observó en el espectro obtenido para el PLA puro (Figura 5.4.5). Las bandas presentes en la región situada entre 3000 y 2800 cm^{-1} son representativas del grupo -CH presente en la celulosa, hemicelulosa y lignina. La banda alrededor de 700 cm^{-1} está asociada a las vibraciones de estiramiento del grupo C-O presente en la lignina (Calovi & Rossi, 2023). Además, se observaron picos cerca de 1452 y

1500 cm^{-1} debidos a la vibración del esqueleto de carbono ($\text{C}=\text{C}$) del anillo bencénico en la estructura molecular de la lignina presente en el OP (Wan & Zhang, 2018).

Tanto los espectros de los biocomposites basados en PLA como los basados en PLAD presentan bandas anchas localizadas entre 3100–3600 cm^{-1} , que están asociadas a las vibraciones de estiramiento $-\text{OH}$ del refuerzo OP utilizado (Calovi & Rossi, 2023). La mayor presencia de grupos hidroxilo en los biocomposites, debido a la presencia de OP, puede favorecer la hidrofilia y la absorción de agua, acelerando la degradación de los materiales (Ramle *et al.*, 2020; Wan & Zhang, 2018). Además, la aparición de estos picos correspondientes a OP puede deberse a que el PLA no envuelve completamente las partículas de OP (Wan & Zhang, 2018).

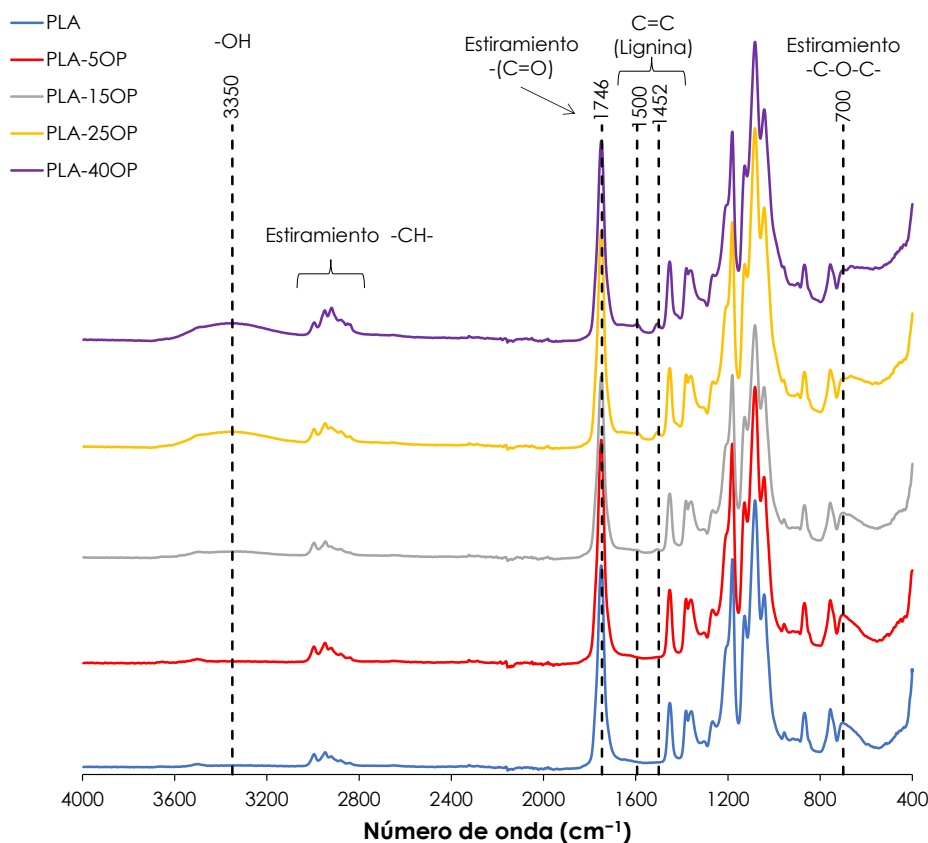


Figura 5.4.7. Espectros FT-IR de biocompuestos de PLA antes del proceso de degradación.

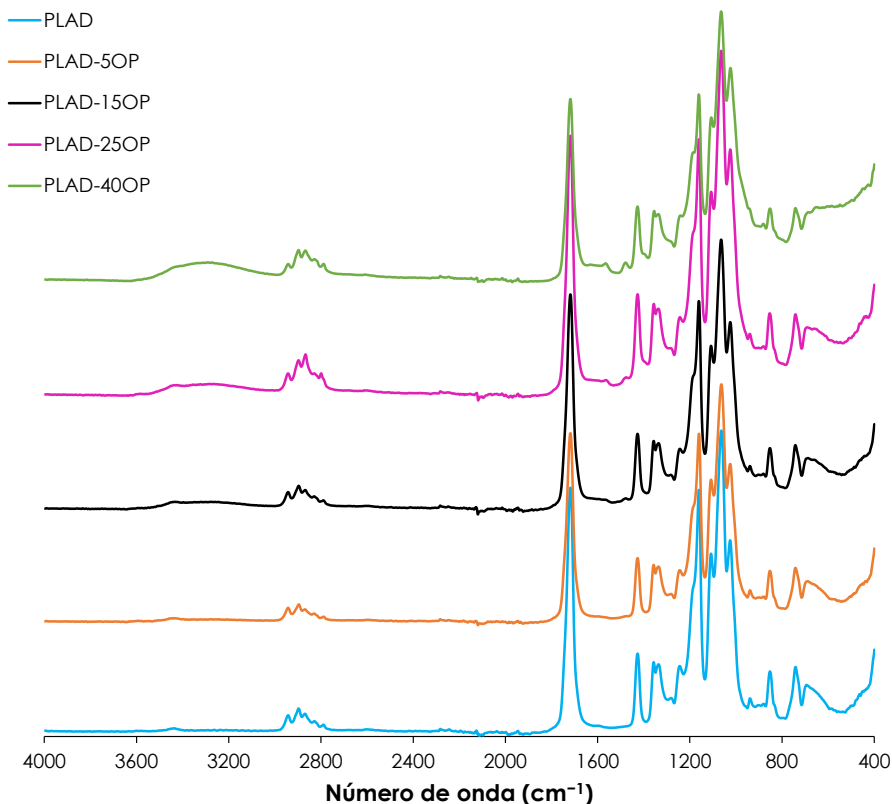


Figura 5.4.8. Espectros FT-IR de biocompuestos PLAD tras el proceso de degradación.

El índice de carbonilo (*IC*) se calculó como medida del grado de degradación del PLA y de los biocomposites. La Figura 5.4.9 muestra el *IC* obtenido para todas las muestras antes y después de la degradación. Las muestras no degradadas mostraron un *IC* con un valor distinto de 0 porque la estructura del PLA contiene enlaces C=O incluso cuando el material no está degradado. Los valores de *IC* de las muestras no degradadas resultaron ser mucho más bajos que los de las muestras degradadas. A medida que aumentaba el porcentaje en peso de OP en los biocomposites, el valor de *IC* disminuía, siendo esta disminución mucho más notable en el caso de los materiales sometidos a degradación. Generalmente, el mecanismo de descomposición del PLA produce un mayor número de

productos de descomposición (intermedios y/o finales) con enlaces C=O en sus estructuras químicas (Chamas *et al.*, 2020). Por el contrario, los datos obtenidos indican que la presencia de OP produjo menos grupos C=O. Este resultado se debió probablemente a que la presencia de OP impidió el paso de O₂ y, por tanto, la formación de nuevos grupos C=O (Fernández-Barranco *et al.*, 2020). De la misma forma, la incorporación de OP en mayores porcentajes, reduce la cantidad de PLA en el mismo porcentaje.

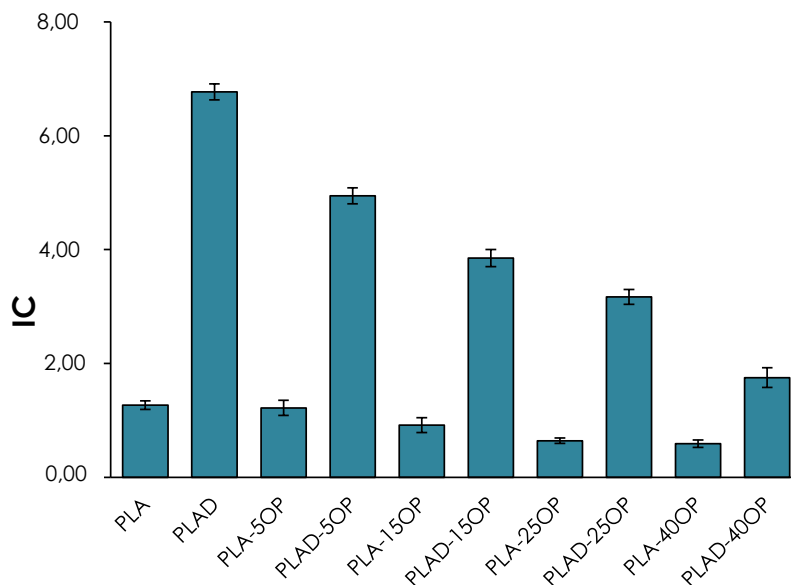


Figura 5.4.9. IC de biocomposites antes (PLA) y tras el proceso de degradación (PLAD).

Difracción de rayos X (DRX). La Figura 5.4.10 muestra los patrones de difracción de las muestras de OP, PLA y PLAD. El patrón de difracción del OP muestra tres picos principales a 16, 22 y 34,6 ° correspondientes a los planos cristalográficos (110), (200) y (004), respectivamente, que son típicos de los materiales lignocelulósicos debido a la presencia de cristales de celulosa tipo I (Bhiogade & Kannan, 2021; Hong *et al.*, 2019; Zhao *et al.*, 2011). El PLA puro presenta una región amplia, centrada en 20,5 ° y con un ligero pico de intensidad a 16,8 °, correspondiente a la fase de cristalización α' (Fernández-Calderón *et al.*, 2020), lo que indica que se utilizó PLA semicristalino (Bhiogade & Kannan, 2021; Hegyesi *et al.*, 2019).

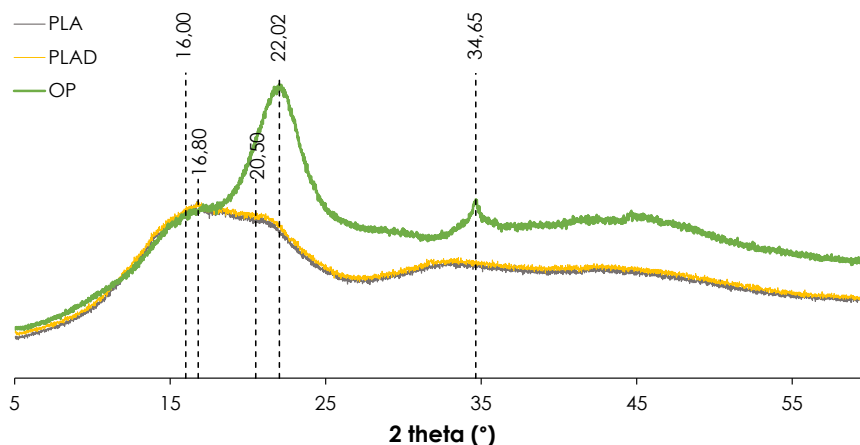


Figura 5.4.10. Patrones de difracción obtenidos para OP, PLA y PLAD.

Las Figuras 5.4.11 y 5.4.12 muestran los patrones de difracción obtenidos de los biocomposites basados en PLA y PLAD, respectivamente, incluyendo las matrices poliméricas sin refuerzo. La introducción de OP aumentó la intensidad del pico de difracción asociado al plano (200), correspondiente a la celulosa, acentuándose este efecto al aumentar el porcentaje de OP (Hegyesi *et al.*, 2019). Los picos de los biocomposites basados en PLAD son ligeramente más pronunciados debido a que el proceso de degradación elimina parte de la matriz polimérica, dejando las partículas de OP más accesibles. Sin embargo, los picos correspondientes al OP fueron similares en ambos tipos de biocomposites debido al cambio en la cristalinidad tras el proceso de degradación (Fernández-Calderón *et al.*, 2020). También existe un efecto de ensanchamiento a $2\theta = 16,5^\circ$ en los patrones de los biocomposites tras el proceso de degradación, indicando que la OP favorece la absorción de agua y por tanto la degradación del PLA (Upadhyay *et al.*, 2020).

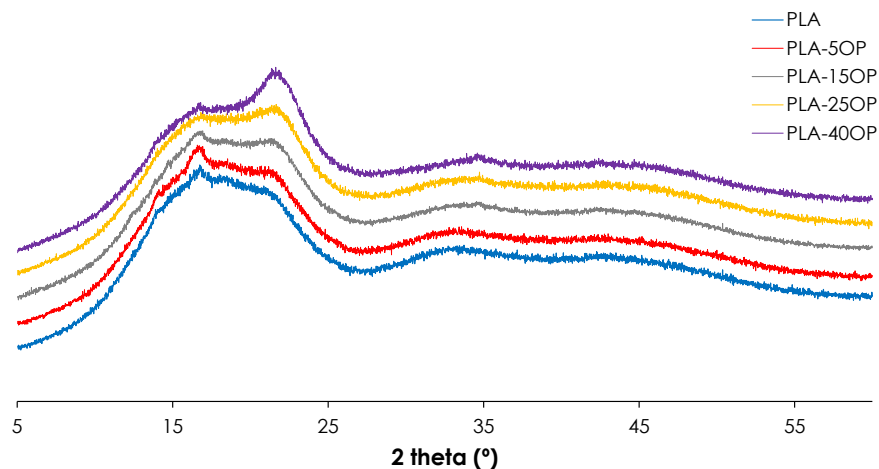


Figura 5.4.11. Patrones de difracción obtenidos para biocomposites de PLA.

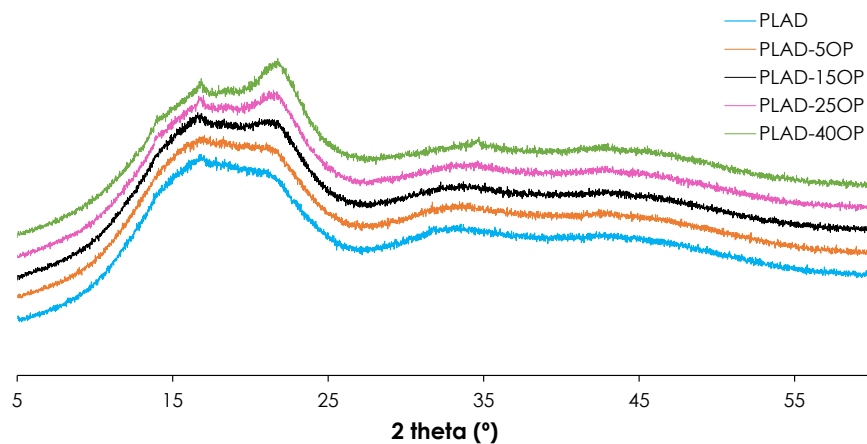


Figura 5.4.12. Patrones de difracción obtenidos para biocomposites de PLAD.

Microscopía electrónica de barrido (SEM). Las Figuras 5.4.13 y 5.4.14 muestran las superficies de fractura de las probetas ensayadas tras la realización del ensayo de resistencia al impacto Charpy. En la Figura 5.4.13.a, la superficie de fractura corresponde a una probeta de PLA sin refuerzo OP, lo que permite identificar un tipo de fractura frágil (Wan

& Zhang, 2018). En el caso de las muestras PLAD, se observó una mayor presencia de una textura estratificada (Figura 5.4.13.b), posiblemente debido a la influencia de la degradación.

En el caso de los materiales que incorporaban OP, se observó la presencia de partículas mezcladas con la matriz polimérica (Figuras 5.4.13.c y 5.4.14.a), así como numerosos huecos correspondientes a su extracción tras el ensayo de impacto (Wan & Zhang, 2018; Zhao *et al.*, 2011). En general, todos los materiales analizados presentaban prácticamente la misma topología en la superficie de fractura, aunque en los biocomposites se detectaron grietas debidas al OP (Scaffaro *et al.*, 2021). Estas grietas, junto con la propia capilaridad de los componentes del material, favorecen que las moléculas de agua ataquen la interfase matriz-relleno, dando lugar a una separación más pronunciada entre la matriz polimérica y las partículas de OP (Scaffaro *et al.*, 2021). Las partículas OP se muestran en forma de gránulos, que a menudo presentan inconvenientes relacionados con el límite de fase y el aumento de los espacios de cavidad (Calovi & Rossi, 2023). En las Figuras 5.4.14.c y 5.4.14.d, se observa una falta de adherencia interfacial entre las partículas de OP y la matriz de PLA, dando lugar a una baja transferencia de tensiones y corroborando la pérdida de propiedades mecánicas (Koutsomitopoulou *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2011).

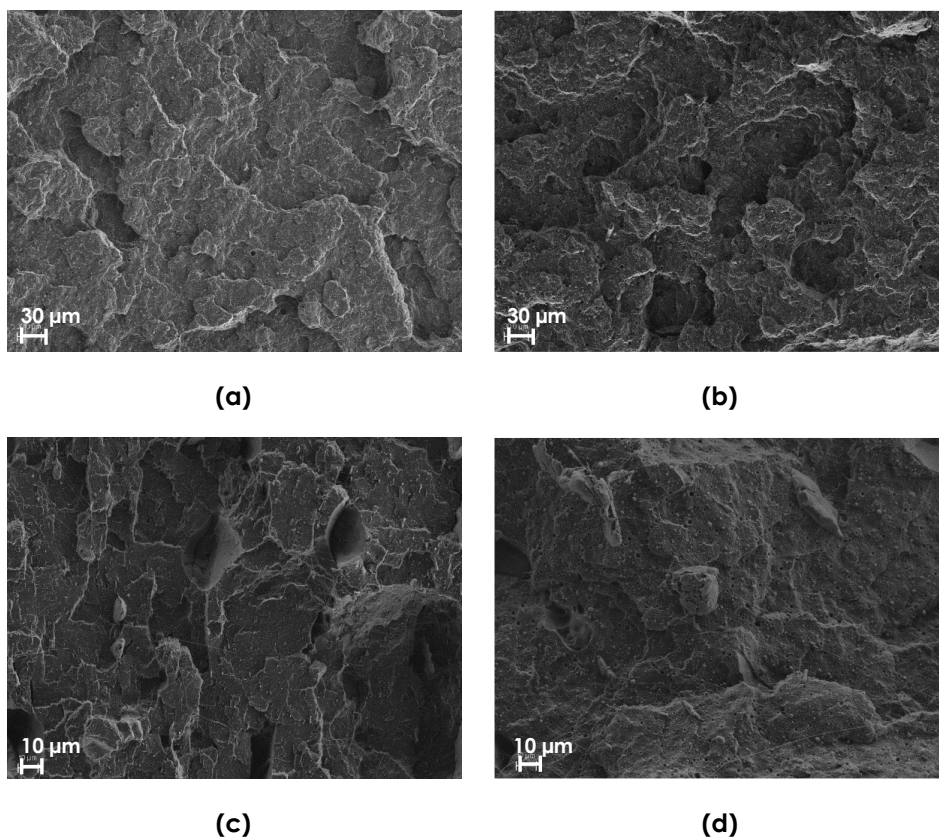


Figura 5.4.13. Imágenes SEM de la superficie de fractura de los diferentes tipos de muestras de impacto ensayadas: **(a)** PLA; **(b)** PLAD; **(c)** PLA-5OP; **(d)** PLAD-5OP.

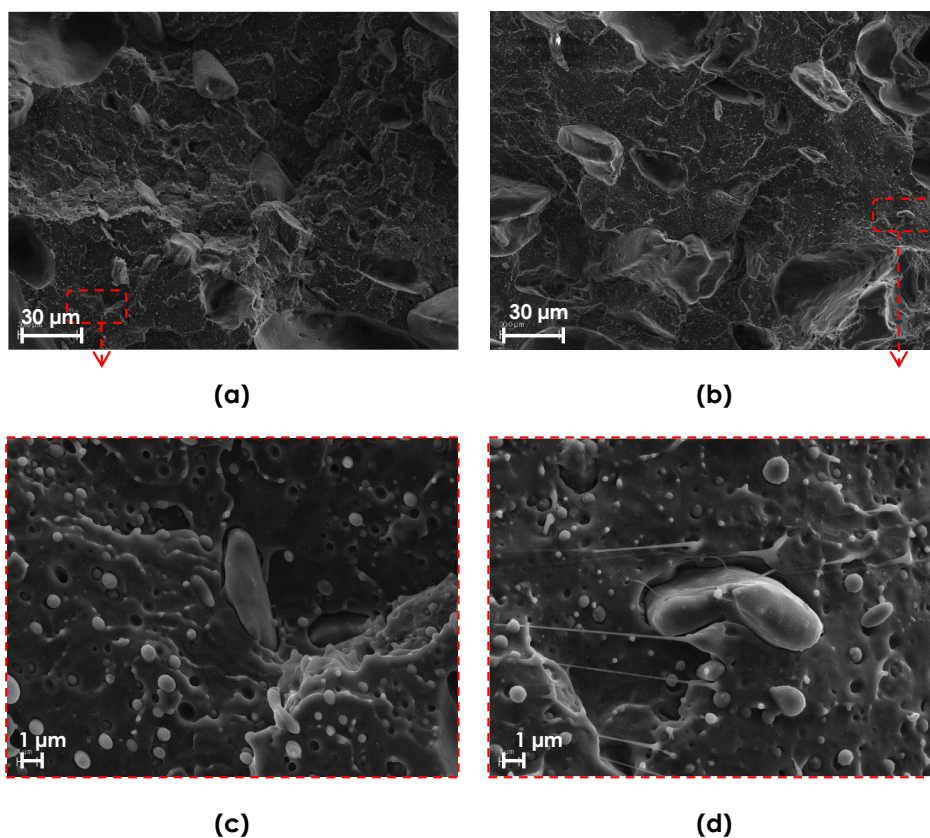


Figura 5.4.14. Imágenes SEM de la superficie de fractura de los diferentes tipos de muestras de impacto ensayadas: **(a)** PLA-25OP; **(b)** PLAD-25OP; **(c)** detalle PLA-25OP; **(d)** detalle PLAD-25OP.

Absorción de agua. La Figura 5.4.15 muestra la variación del porcentaje de la masa de agua absorbida por las probetas PLA y PLAD. A partir de las curvas, pueden distinguirse claramente dos etapas en el proceso de absorción de agua: (a) las primeras 24 h de inmersión y (b) el periodo que transcurre entre las 24 h y las 384 h de inmersión. El PLAD absorbió mucha más agua que el PLA durante la primera etapa, mientras que la tendencia se igualó en la segunda, siendo los valores de WA para el PLAD ligeramente superiores a los del PLA. Un comportamiento similar fue observado por Chen *et al.* (2022) para biocomposites PLA/yute.

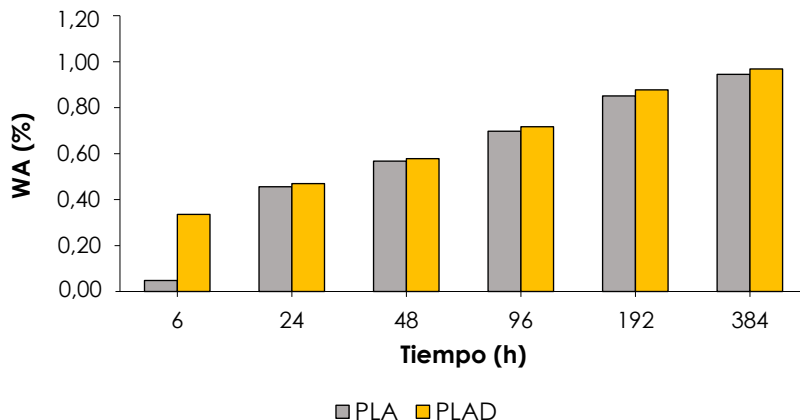


Figura 5.4.15. Valores de WA para PLA y PLAD.

Las Figuras 5.4.16 y 5.4.17 muestran la absorción de agua de los biocomposites basados en PLA y PLAD, respectivamente, incluyendo la matriz sin refuerzo de OP. La absorción de agua de los biocomposites con OP fue mayor que sin refuerzo, lo que indica que la presencia de OP aumentó la adhesión de moléculas de agua, incrementando así la naturaleza hidrofílica del material (Chen *et al.*, 2022; Ramle *et al.*, 2020). La muestra PLA mostró una variación de masa del 0,95 % tras 384 h de inmersión, frente a la variación del 12,14 % presentada por el PLA-40OP. Esta variación de masa fue mayor al aumentar el porcentaje de OP y al aumentar el tiempo de inmersión debido a la presencia de huecos en la interfase, corroborando lo observado en las imágenes SEM obtenidas de la superficie de fractura (Figuras 5.4.13 y 5.4.14). Este mismo efecto fue observado por otros autores que incorporaron fibras de yute en una matriz de PLA (Chen *et al.*, 2022).

Los biocomposites basados en PLAD mostraron valores de absorción de agua superiores, de hasta el 18 % para la muestra PLAD-40OP en comparación con el 12,14 % para la muestra PLA-40OP.

En composites de OP con otras matrices poliméricas como el PVC, se observa el mismo comportamiento. Esto es consecuencia de la naturaleza hidrofílica de la carga

asociada a la existencia de huecos, poros y grietas en la interfase carga/matriz que favorecen la difusión de agua por efecto capilar (Naghmouchi *et al.*, 2015b).

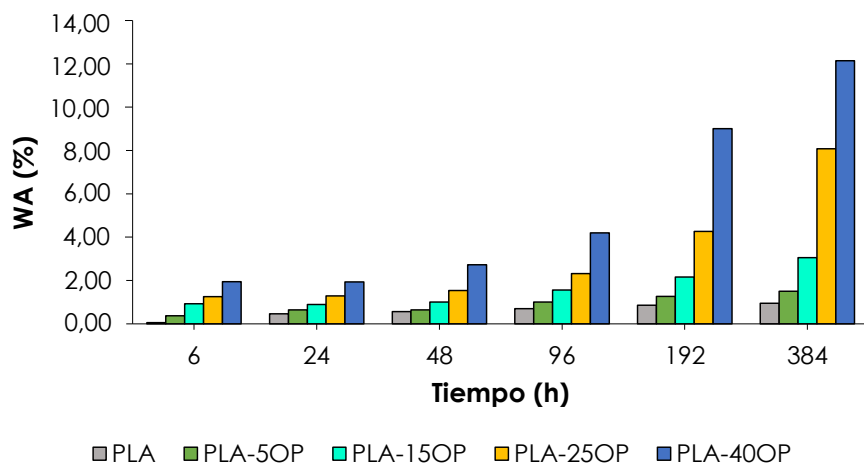


Figura 5.4.16. Valores de WA para los biocompuestos de PLA.

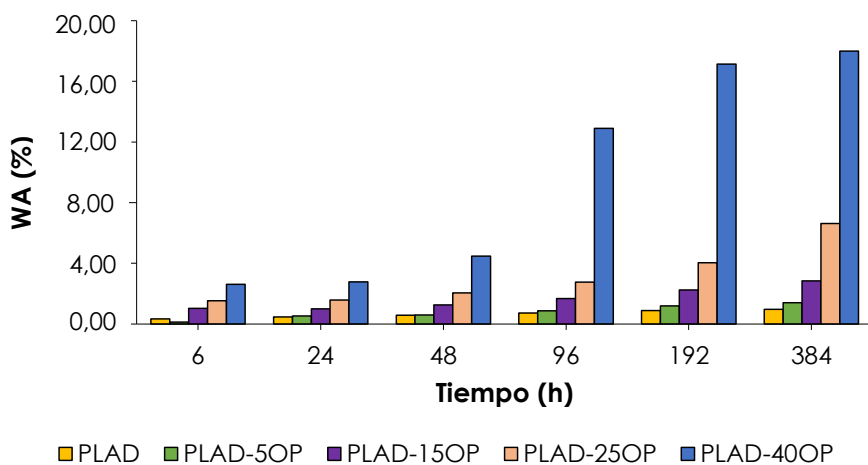
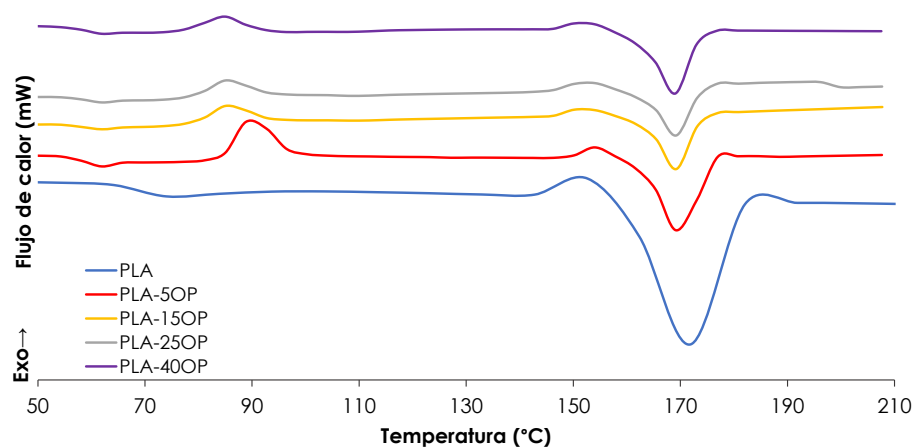


Figura 5.4.17. Valores de WA para los biocompuestos de PLAD.

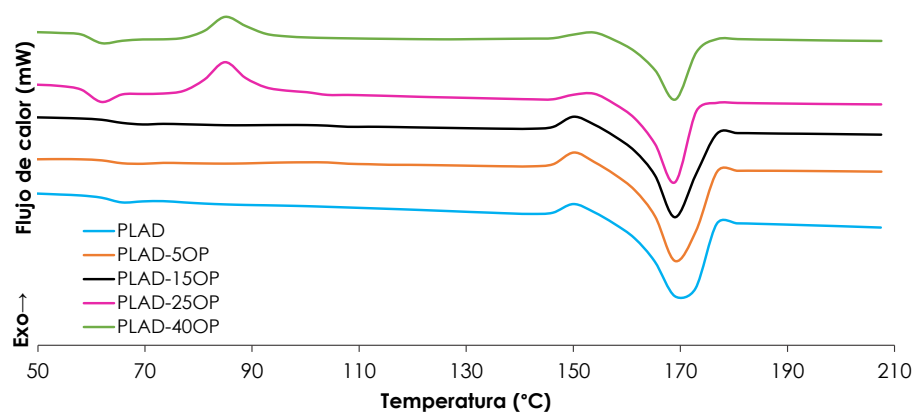
Calorimetría diferencial de barrido (DSC). La Figura 5.4.18 muestra las curvas DSC de los biocomposites basados en PLA y PLAD, incluyendo la matriz polimérica sin refuerzo. Las

curvas DSC de los materiales base PLA presentaron dos señales endotérmicas correspondientes a la transición vítrea (65 °C) y a la fusión del material (171,4 °C) (Podkościelna *et al.*, 2022). La introducción de OP en altos porcentajes favoreció la aparición de un pico exotérmico de cristalización, influyendo en el proceso de reorganización de las cadenas amorfas tanto en los materiales antes y tras el proceso de degradación (Scaffaro *et al.*, 2017).

La Tabla 5.4.7 muestra la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización (T_c), la temperatura de fusión (T_m), entalpía de fusión (ΔH_m) y la cristalinidad (W_c) de todos los materiales estudiados. Cuando se incorporaron partículas de OP, se produjo una disminución de los valores de W_c respecto al PLA. Esto se debió a que el OP dificultó la movilidad de las cadenas de PLA, impidiendo la formación de cristales (Podkościelna *et al.*, 2022), pasando de un valor de W_c del 47 %, para el PLA, al 30,42 % para el PLA-15OP. Se observó un efecto similar en los materiales basados en PLAD. El proceso de degradación hidrolítica, iniciado cuando se produce la difusión de agua a las zonas amorfas, también contribuyó significativamente al aumento del W_c del PLAD con respecto al PLA (Elsawy *et al.*, 2017). En cuanto a los biocomposites PLAD, también presentaron valores de W_c superiores a los biocomposites antes del proceso de degradación, lo que se debe no sólo a la degradación hidrolítica sino también a su efecto sinérgico con las partículas de OP que permite la alineación de las cadenas de PLA y su reordenación en una estructura cristalina más estable (Iñiguez-Franco *et al.*, 2016). Los materiales tras el proceso de degradación mostraron una ligera disminución de T_g y T_m en comparación con los materiales PLA-OP. Esta disminución se debió a la pérdida de peso molecular tras la degradación (Wan & Zhang, 2018). Este efecto no fue significativo, pero ha sido observado previamente por otros autores que estudiaron las propiedades térmicas del PLA tras su inmersión en agua (Wolf *et al.*, 2023). Por último, T_c se desplazó hacia temperaturas más bajas debido a la escisión de la cadena (Iñiguez-Franco *et al.*, 2016).



(a)



(b)

Figura 5.4.18. Curvas DSC de los biocomposites antes (PLA) y tras el proceso de degradación (PLAD).

Tabla 5.4.7. Valores de los diferentes parámetros térmicos obtenidos a partir de las curvas DSC de Los biocomposites antes (PLA) y tras el proceso de degradación (PLAD).

Referencia	T_g (%)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	W_c (%)
PLA	65,07	-	171,42	41,62	47,00
PLA-5OP	61,05	90,47	170,69	31,10	37,09
PLA-15OP	61,42	86,13	170,56	22,66	30,42
PLA-25OP	61,40	85,85	170,54	25,23	38,74
PLA-40OP	62,09	84,53	170,16	26,23	51,37
PLAD	61,47	-	171,02	47,43	53,56
PLAD-5OP	60,23	-	170,56	41,02	48,91
PLAD-15OP	62,33	-	170,41	39,16	52,57
PLAD-25OP	58,39	85,04	169,98	33,44	51,34
PLAD-40OP	60,38	85,54	170,33	24,62	48,21

5.4.5. Conclusiones

La introducción de OP en la matriz de PLA afectó a las propiedades mecánicas de los biocomposites fabricados, de forma similar a otros biocomposites reforzados con OP utilizando una matriz polimérica diferente. La resistencia a la tracción y la elongación disminuyeron cuando se incorporó OP, sin embargo, se observó un aumento del módulo de tracción de casi el 30 %. La degradación condujo a disminuciones significativas en las propiedades de tracción de los biocomposites. Se observó un aumento en la resistencia a tracción máxima debido al aumento de la cristalinidad de los biocomposites. La tendencia en el comportamiento de los materiales en términos de propiedades de flexión resultó ser similar a su comportamiento a tracción. En cuanto a la resistencia al impacto, se registró una disminución más acentuada debido a la falta de adhesión entre las fases y a la degradación.

Los espectros FT-IR y los patrones de difracción confirmaron la degradación y los cambios en la estructura cristalina de los materiales originados como consecuencia de las condiciones de almacenamiento. El análisis de los valores de IC indicó que el grado de degradación de los biocomposites era mucho mayor que el del PLA sin refuerzo; sin embargo, la degradación de los biocomposites alcanzó un grado menor a medida que aumentaba el porcentaje de OP, probablemente porque el OP impedía el flujo de O_2 y, por tanto, la formación de nuevos grupos $C=O$.

Las imágenes SEM de la superficie de fractura de las muestras sometidas a prueba de impacto confirmaron la presencia cada vez mayor de una textura estratificada en los materiales degradados y la falta de unión interfacial, lo que dio lugar a una baja transferencia de esfuerzos y corroboró la pérdida de propiedades mecánicas.

El PLAD presentó una absorción de agua significativamente mayor que el PLA en las primeras 24 h, equilibrándose a partir de ese momento en las siguientes horas de inmersión. A su vez, los materiales sin refuerzo mostraron menor capacidad de absorción de agua que los biocomposites, siendo mayor a medida que aumentaba el porcentaje en peso de OP, lo que confirmó que el OP favorece la absorción de agua. Los biocomposites OP-PLAD presentaron valores superiores a los biocomposites basados en PLA, siendo importante la influencia de la degradación, aunque menos significativa que el porcentaje en peso de OP.

Las partículas OP provocaron una disminución de la cristalinidad de los biocomposites basados en PLA con respecto al PLA sin refuerzo, debido principalmente a la mayor dificultad de movimiento de las cadenas de PLA. Un efecto similar se observó en los materiales tras el proceso de degradación. El proceso de degradación hidrolítica también contribuyó significativamente al aumento del W_c del PLA. Los biocomposites OP-PLAD presentaron valores de W_c superiores a los biocomposites previo al proceso de exposición ambiental, lo que no sólo se debió a la degradación hidrolítica sino también a su efecto sinérgico con las partículas OP, permitiendo la alineación de las cadenas de PLA y su reordenación en una estructura cristalina más estable. Los materiales OP-PLAD mostraron una ligera disminución de T_g y T_m en comparación con los materiales OP-PLA debido a la

pérdida de peso molecular tras la degradación. La T_c se desplazó hacia temperaturas más bajas debido a la escisión de las cadenas.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES GENERALES

Esta Tesis Doctoral ha abordado de manera integral la valorización de residuos del olivar en la producción de composites, destacando su potencial en diversas aplicaciones industriales. La importancia de este enfoque se fundamenta en la creciente atención que reciben los composites en sectores clave como la industria automovilística, alimentaria, construcción y farmacéutica, donde la demanda de materiales sostenibles y respetuosos con el medio ambiente es cada vez más imperativa.

La valorización de los residuos del olivar como materia prima para la obtención de bioproductos, como la celulosa y la nanocelulosa, ha sido un objetivo central de esta investigación. La optimización de la obtención de fibras de celulosa y nanocelulosa a partir de la poda del olivo ha proporcionado nuevas perspectivas para su aplicación en el sector del plástico, contribuyendo así a la reducción del uso de polímeros de origen fósil.

Los resultados obtenidos en el Capítulo 5.1 demuestran la viabilidad de utilizar biomasa de oliva para la producción de celulosa. La optimización de procesos de extracción y purificación ha conducido a la obtención de celulosa con alta pureza y características adecuadas para la producción de nanocristales de celulosa. Presentando una elevada cristalinidad y estabilidad térmica, y eliminando, casi por completo, los compuestos no celulósicos. Estos resultados respaldan el primer objetivo planteado, destacando la importancia de la valorización eficiente de los residuos del olivar. Por otro lado, en este Capítulo se ha evaluado la introducción de fibras de poda de olivo con alto contenido de celulosa en matrices de PLA. La incorporación de fibras de alto contenido de celulosa en matrices de PLA, especialmente en un 15 % en peso, resulta en una disminución significativa de la resistencia a la tracción, aunque porcentajes menores (5 % en peso) muestran un ligero aumento. La fibra no tratada afecta negativamente el alargamiento a la rotura y la resistencia al impacto debido a concentradores de tensiones. Se observa que el refuerzo con OTP no mejora sustancialmente las propiedades mecánicas, pero la eliminación de compuestos no celulósicos mejora la interacción fibra-matriz según imágenes SEM. A nivel térmico, se evidencia una ligera reducción en la estabilidad térmica y un aumento en la cristalinidad, mientras que la absorción de agua sugiere una mejora en la

hidrofobicidad con la incorporación de fibras celulósicas en comparación con OTP no tratado.

En el Capítulo 5.2 muestra la obtención de nanocristales de celulosa a partir de residuos de olivar mediante hidrólisis con ácido sulfúrico. Los procesos iniciales de purificación y blanqueamiento resultaron en un contenido de celulosa de hasta el 86 % en peso, sin presencia de hemicelulosa y una notable reducción en el contenido de lignina (del 5 al 3,8 % en peso). Las condiciones utilizadas (60 °C y 40 min) en el proceso de hidrólisis con ácido sulfúrico (64 %v/v) permitieron la obtención de CNC con una longitud media de 267 nm, una alta estabilidad térmica (con una temperatura de degradación superior a 300 °C) y una cristalinidad del 74 %. Se elaboraron bionanocompuestos basados en PLA con hasta un 5 % en peso de nanocristales de celulosa (CNC) como refuerzo, observándose una influencia significativa en las propiedades del material. La adición del 5 % en peso de CNC aumento notablemente las propiedades mecánicas de tracción (módulo y resistencia) y resistencia al impacto Charpy, debido a una buena interacción entre el refuerzo y la matriz que facilita la transmisión de tensiones y a una distribución homogénea del refuerzo. A pesar de mantenerse las propiedades térmicas en general, se observó una ligera disminución de la cristalinidad al incorporar porcentajes más altos de refuerzo, atribuida a fenómenos de aglomeración de los CNC, impidiendo su acción como agentes de nucleación. Estos resultados sugieren que los bionanocompuestos obtenidos poseen un alto potencial como biomaterial, fabricados mediante métodos convencionales de la industria (extrusión y moldeo por inyección), indicando su posible uso como sustitutos de plásticos convencionales.

La investigación mostrada en el Capítulo 5.3 sobre la influencia de la adición de hueso de aceituna en la matriz de rPP ha revelado mejoras significativas en las propiedades mecánicas con la incorporación de aditivos. Los resultados mostraron que la incorporación de OP, sin aditivos, disminuye la resistencia a tracción y flexión debido a la falta de unión interfacial entre el refuerzo y la matriz polimérica, sin embargo, mejora significativamente el módulo de flexión y tracción, siendo este aumento mayor con el 40 % en peso de OP. Por otro lado, se ha demostrado que la incorporación del aditivo de proceso no tiene un

impacto significativo en las propiedades, sin embargo, mejoró la trabajabilidad de los biocomposites. La influencia del MAPP fue más significativa, mejorando la interacción y la dispersión del refuerzo en la matriz, resultando en un incremento de las propiedades mecánicas. No se han observado cambios en las propiedades térmicas de los biocompuestos finales, pero sí un incremento de la cristalinidad al incorporar el OP y el MAPP. La optimización de las condiciones de refuerzo ha llevado a biocompuestos con propiedades mecánicas mejoradas, respaldando el cuarto objetivo planteado, destacando la importancia de considerar diferentes factores en la fabricación de biocompuestos.

Los resultados mostrados en el Capítulo 5.4 revelan que la incorporación de OP en la matriz de PLA produjo una disminución en la resistencia a la tracción y la elongación, pero un aumento significativo en el módulo de tracción. El estudio de la degradación realizado, tras un año de almacenamiento, mostró reducciones en las propiedades de mecánicas en general, aunque la resistencia a la tracción máxima aumentó debido al incremento de la cristalinidad. Los valores de *IC* indicaron una degradación mayor en los biocomposites en comparación con el PLA sin refuerzo, pero disminuyeron a medida que aumentaba el porcentaje de OP, probablemente debido a la obstrucción del flujo de O_2 por el OP. SEM reveló textura estratificada en materiales degradados y falta de unión interfacial, contribuyendo a la pérdida de propiedades mecánicas. La absorción de agua fue mayor en los biocomposites, aumentando con el porcentaje de OP y tras el proceso de degradación. Las partículas OP disminuyeron la cristalinidad, efecto acentuado por la degradación. En cuanto a las propiedades térmicas, se observó una ligera disminución en T_g y T_m , y un desplazamiento de T_c hacia temperaturas más bajas debido a la pérdida de peso molecular después de la degradación. Estos hallazgos respaldan el quinto objetivo, enfocándose en la importancia de entender los cambios en las propiedades durante la degradación y mostrando la influencia del refuerzo en el proceso de degradación del PLA.

Estas conclusiones generales reflejan los logros alcanzados en cada uno de los objetivos establecidos, subrayando la contribución significativa de esta Tesis Doctoral al avance del conocimiento en el campo de los biocomposites y la valorización de residuos

agrícolas del olivar. En conjunto, este trabajo de investigación representa un aporte sustancial al campo de los materiales compuestos, destacando la importancia de la valorización de residuos del olivar en la búsqueda de soluciones más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente en diversas industrias. Los hallazgos y conclusiones aquí presentados ofrecen una base sólida para futuras investigaciones y aplicaciones prácticas en el desarrollo de materiales avanzados y ecoamigables.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdul-Khalil, H. P. S., Davoudpour, Y., Islam, Md. N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., & Jawaid, M. (2014). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 99, 649-665. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>
- Agencia Andaluza de la Energía. (2021, diciembre 10). *La bioenergía en Andalucía*. https://www.agenciaandaluzadelaenergia.es/sites/default/files/Documentos/3_2_0068_20_LA_BIOENERGIA_EN_ANDALUCIA.PDF.
- Akatan, K., Kabdrakhmanova, S., Kuanyshbekov, T., Ibraeva, Z., Battalova, A., Joshy, K. S., & Thomas, S. (2022). Highly-efficient isolation of microcrystalline cellulose and nanocellulose from sunflower seed waste via environmentally benign method. *Cellulose*, 29(7), 3787-3802. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04527-4>
- Akinjokun, A. I., Petrik, L. F., Ogunfowokan, A. O., Ajao, J., & Ojumu, T. V. (2021). Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from cocoa pod husk (CPH) biomass wastes. *Heliyon*, 7(4), e06680. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06680>
- Albuquerque, J. A., González, J., Garca, D., & Cegarra, J. (2004). Agrochemical characterisation of "alperujo", a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource technology*, 91(2), 195-200.
- AL-Oqla, F. M. (2021). Predictions of the Mechanical Performance of Leaf Fiber Thermoplastic Composites by FEA. *International Journal of Applied Mechanics*, 13(06), 2150066. <https://doi.org/10.1142/S1758825121500666>
- Andreassen, E. (1999). Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene. En J. Karger-Kocsis (Ed.), *Polypropylene: An A-Z reference* (pp. 320-328). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4421-6_46

- Anukam, A. I., Mamphweli, S. N., Reddy, P., & Okoh, O. O. (2016). Characterization and the effect of lignocellulosic biomass value addition on gasification efficiency. *Energy Exploration & Exploitation*, 34(6), 865-880. <https://doi.org/10.1177/0144598716665010>
- Arbelaiz, A., Fernández, B., Valea, A., & Mondragon, I. (2006). Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly (ϵ -caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content. *Carbohydrate Polymers*, 64(2), 224-232. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.11.030>
- Arora, B., Bhatia, R., & Attri, P. (2018). 28 - Bionanocomposites: Green materials for a sustainable future. En C. M. Hussain & A. K. Mishra (Eds.), *New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation* (pp. 699-712). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811033-1.00027-5>
- Arráez, F. J., Ávila, M., Arnal, M., & Müller, A. (2018). Study of the influence of pro-oxidant additives during the oxodegradation of polypropylene and high impact polystyrene films. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 38, 31-42.
- Askeland, D. R. (2001). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (Paraninfo, Ed.; 1a. ed.).
- Awad, S., Hamouda, T., Midani, M., Katsou, E., & Fan, M. (2023). Polylactic Acid (PLA) Reinforced with Date Palm Sheath Fiber Bio-Composites: Evaluation of Fiber Density, Geometry, and Content on the Physical and Mechanical Properties. *Journal of Natural Fibers*, 20(1), 2143979. <https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2143979>
- Awais, H., Nawab, Y., Amjad, A., Anjang, A., Md Akil, H., & Zainol Abidin, M. S. (2021). Environmental benign natural fibre reinforced thermoplastic composites: A review. *Composites Part C: Open Access*, 4, 100082. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2020.100082>

- Aydemir, D., & Gardner, D. J. (2020). Biopolymer blends of polyhydroxybutyrate and polylactic acid reinforced with cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*, 250, 116867. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116867>
- Badyankal, P. V, Manjunatha, T. S., Vaggar, G. B., & Praveen, K. C. (2021). Compression and water absorption behaviour of banana and sisal hybrid fiber polymer composites. *Materials Today: Proceedings*, 35, 383-386. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.695>
- Bajpai, P. K., Singh, I., & Madaan, J. (2013). Tribological behavior of natural fiber reinforced PLA composites. *Wear*, 297(1), 829-840. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.10.019>
- Balart, J. F., Fombuena, V., Fenollar, O., Boronat, T., & Sánchez-Nacher, L. (2016). Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO). *Composites Part B: Engineering*, 86, 168-177. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.063>
- Barrantes, J. C. M., Esquivel, M., Durán, M., & Sequeira, R. Z. (2015). Obtención y evaluación de mezclas de polipropileno con fibras de raquis de banano (Musa AAA). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 16(2), 91-111.
- Belalia, M., Bendjelloul, M., Aziz, A., & Elandalousi, E. H. (2018). Surface Modification of Olive Stone Waste for Enhanced Sorption Properties of Cadmium and Lead Ions. *Acta Chemica Iasi*, 26, 281-306. <https://doi.org/10.2478/achi-2018-0018>
- Benyahia, A., Merrouche, A., Rahmouni, Z. E. A., Rokbi, M., Serge, W., & Kouadri, Z. (2014). Study of the alkali treatment effect on the mechanical behavior of the composite unsaturated polyester-Alfa fibers. *Mechanics and Industry*, 15(1), 69-73. <https://doi.org/10.1051/meca/2013082>

- Berbel, J., & Delgado-Serrano, M. (2018). La economía y la bioeconomía en el sector del olivar y del aceite. *Economía y comercialización de los aceites de oliva*, 397.
- Berbel, J., & Posadillo, A. (2018). Review and Analysis of Alternatives for the Valorisation of Agro-Industrial Olive Oil By-Products. *Sustainability*, 10(1). <https://doi.org/10.3390/su10010237>
- Bhasney, S. M., Bhagabati, P., Kumar, A., & Katiyar, V. (2019). Morphology and crystalline characteristics of polylactic acid [PLA]/linear low density polyethylene [LLDPE]/microcrystalline cellulose [MCC] fiber composite. *Composites Science and Technology*, 171, 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.11.028>
- Bhasney, S. M., Kumar, A., & Katiyar, V. (2020a). Microcrystalline cellulose, polylactic acid and polypropylene biocomposites and its morphological, mechanical, thermal and rheological properties. *Composites Part B: Engineering*, 184, 107717. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107717>
- Bhasney, S. M., Mondal, K., Kumar, A., & Katiyar, V. (2020b). Effect of microcrystalline cellulose [MCC] fibres on the morphological and crystalline behaviour of high density polyethylene [HDPE]/polylactic acid [PLA] blends. *Composites Science and Technology*, 187, 107941. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2019.107941>
- Bhat, A. R., Kumar, R., & Mural, P. K. S. (2023). Natural fiber reinforced polymer composites: A comprehensive review of Tribo-Mechanical properties. *Tribology International*, 189, 108978. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108978>
- Bhiogade, A., & Kannan, M. (2021). Studies on thermal and degradation kinetics of cellulose micro/nanoparticle filled polylactic acid (PLA) based nanocomposites. *Polymers and Polymer Composites*, 29(9_suppl), S85-S98. <https://doi.org/10.1177/0967391120987170>

- Bhowmik, R., Das, S., Mallick, D., & Gautam, S. S. (2022). Predicting the elastic properties of hemp fiber – A comparative study on different polymer composite. *Materials Today: Proceedings*, 50, 2510-2514. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.562>
- Bitinis, N., Verdejo, R., Bras, J., Fortunati, E., Kenny, J. M., Torre, L., & López-Manchado, M. A. (2013). Poly (lactic acid)/natural rubber/cellulose nanocrystal bionanocomposites Part I. Processing and morphology. *Carbohydrate Polymers*, 96(2), 611-620. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.068>
- Bonnenfant, C., Gontard, N., & Aouf, C. (2022). Biobased and biodegradable polymers in a circular economy context: Understanding quercetin and gallic acid impacts on PHBV thermal properties. *Polymer Degradation and Stability*, 201, 109975. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109975>
- Bourmaud, A., Ausias, G., Lebrun, G., Tachon, M.-L., & Baley, C. (2013). Observation of the structure of a composite polypropylene/flax and damage mechanisms under stress. *Industrial Crops and Products*, 43, 225-236. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.030>
- Browning, B. L. (1967). The Determination of Lignin. En Browning, BL (Ed.), *Methods of wood chemistry: Vol. I* (pp. 785-823). Wiley & Sons. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7_3
- Caldas, V., Brown, G. R., Nohr, R. S., MacDonald, J. G., & Raboin, L. E. (1994). The structure of the mesomorphic phase of quenched isotactic polypropylene. *Polymer*, 35(5), 899-907. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90931-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90931-8)
- Calovi, M., & Rossi, S. (2023). Olive pit powder as multifunctional pigment for waterborne paint: influence of the bio-based filler on the aesthetics, durability and mechanical features of the polymer matrix. *Industrial Crops and Products*, 194, 116326. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116326>

- Calvano, C. D., & Tamborrino, A. (2022). Valorization of Olive By-Products: Innovative Strategies for Their Production, Treatment and Characterization. *Foods*, 11(6). <https://doi.org/10.3390/foods11060768>
- Cavali, M., Soccol, C. R., Tavares, D., Zevallos Torres, L. A., Oliveira de Andrade Tanobe, V., Zandoná Filho, A., & Woiciechowski, A. L. (2020). Effect of sequential acid-alkaline treatment on physical and chemical characteristics of lignin and cellulose from pine (*Pinus* spp.) residual sawdust. *Bioresource Technology*, 316, 123884. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123884>
- Chamas, A., Moon, H. H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J. H., Abu-Omar, M. M., Scott, S. L., & Suh, S. (2020). Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 3494-3511. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:212404939>
- Chaturvedi, A., & Rakesh, P. K. (2022). 22 - Study on the degradation behavior of natural fillers based PLA composites. En S. M. Rangappa, M. Puttegowda, J. Parameswaranpillai, S. Siengchin, & S. Gorbatyuk (Eds.), *Advances in Bio-Based Fiber* (pp. 499-509). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824543-9.00003-7>
- Chen, Z., Ding, D., Yu, T., Yang, W., Li, Q., & Li, Y. (2022). Enzymatic degradation behaviors and kinetics of bio-degradable jute/poly (lactic acid) (PLA) composites. *Composites Communications*, 33, 101227. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2022.101227>
- Chieng, B. W., Ibrahim, N. A., Yunus, W. M. Z. W., & Hussein, M. Z. (2014). Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets. *Polymers*, 6(1), 93-104. <https://doi.org/10.3390/polym6010093>
- Chirayil, C. J., Joy, J., Mathew, L., Mozetic, M., Koetz, J., & Thomas, S. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from *Helicteres isora* plant.

Industrial Crops and Products, 59, 27-34.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.04.020>

- Chun, K. S., Husseinsyah, S., & Osman, H. (2012). Mechanical and thermal properties of coconut shell powder filled polylactic acid biocomposites: effects of the filler content and silane coupling agent. *Journal of Polymer Research*, 19(5), 9859. <https://doi.org/10.1007/s10965-012-9859-8>
- Clark, E. S. (2007). Unit cell information on some important polymers. En *Physical properties of polymers handbook* (pp. 619-624). Springer.
- Commission European. (2020). *Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions*.
- Copinet, A., Bertrand, C., Govindin, S., Coma, V., & Couturier, Y. (2004). Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films. *Chemosphere*, 55(5), 763-773. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.038>
- Correia, C., Oliveira, L., & Valera, T. (2017). The Influence of Bleached Jute Fiber Filler on the Properties of Vulcanized Natural Rubber. *Materials Research*, 20. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0126>
- Corzo, M. (2004). El Hueso de Cereza, un Residuo Agroindustrial Objeto de Estudio para El Aprovechamiento en la Obtención De Carbonizados y Carbones Activados. *Rev. Estud. Extrem*, 60, 1293.
- Costa, L. A. S., Assis, D. de J., Gomes, G. V. P., Silva, J. B. A. da, Fonsêca, A. F., & Druzian, J. I. (2015). Extraction and Characterization of Nanocellulose from Corn Stover. *Materials Today: Proceedings*, 2(1), 287-294. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.04.045>

- Dhali, K., Daver, F., Cass, P., & Adhikari, B. (2021). Isolation and characterization of cellulose nanomaterials from jute bast fibers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106447. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106447>
- Dong, Y., Ghataura, A., Takagi, H., Haroosh, H. J., Nakagaito, A. N., & Lau, K.-T. (2014). Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres: Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 63, 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.04.003>
- Dou, J., Karakoç, A., Johansson, L.-S., Hietala, S., Evtugin, D., & Vuorinen, T. (2021). Mild alkaline separation of fiber bundles from eucalyptus bark and their composites with cellulose acetate butyrate. *Industrial Crops and Products*, 165, 113436. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113436>
- Dufresne, A., & Belgacem, N. (2010). Cellulose-reinforced Composites: From Micro-to Nanoscale. *Polímeros*, 23. <https://doi.org/10.4322/polimeros.2010.01.001>
- Dunlop, M. J., Acharya, B., & Bissessur, R. (2018). Isolation of nanocrystalline cellulose from tunicates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4408-4412. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.056>
- Egbo, M. K. (2021). A fundamental review on composite materials and some of their applications in biomedical engineering. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 33(8), 557-568. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.07.007>
- El-Sabbagh, A. (2014). Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/polypropylene composites on mechanical and thermal behaviour. *Composites Part B: Engineering*, 57, 126-135. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.09.047>

- Elsayy, M. A., Kim, K. H., Park, J. W., & Deep, A. (2017). Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1346-1352. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.143>
- Elyamine, A. M., Moussa, M. G., Afzal, J., Rana, M. S., Imran, M., Zhao, X., & Hu, C. X. (2019). Modified Rice Straw Enhanced Cadmium (II) Immobilization in Soil and Promoted the Degradation of Phenanthrene in Co-Contaminated Soil. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(9). <https://doi.org/10.3390/ijms20092189>
- Espadas-Aldana, G., Guaygua-Amaguaña, P., Vialle, C., Belaud, J.-P., Evon, P., & Sablayrolles, C. (2021). Life Cycle Assessment of Olive Pomace as a Reinforcement in Polypropylene and Polyethylene Biocomposite Materials: A New Perspective for the Valorization of This Agricultural By-Product. *Coatings*, 11(5). <https://doi.org/10.3390/coatings11050525>
- Essabir, H., Achaby, M. E. I., Hilali, E. I. M., Bouhfid, R., & Qaiss, A. (2015). Morphological, Structural, Thermal and Tensile Properties of High Density Polyethylene Composites Reinforced with Treated Argan Nut Shell Particles. *Journal of Bionic Engineering*, 12(1), 129-141. [https://doi.org/10.1016/S1672-6529\(14\)60107-4](https://doi.org/10.1016/S1672-6529(14)60107-4)
- Evans, S. K., Wesley, O. N., Nathan, O., & Moloto, M. J. (2019). Chemically purified cellulose and its nanocrystals from sugarcane baggase: isolation and characterization. *Heliyon*, 5(10). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02635>
- Eyholzer, C., Tingaut, P., Zimmermann, T., & Oksman, K. (2012). Dispersion and Reinforcing Potential of Carboxymethylated Nanofibrillated Cellulose Powders Modified with 1-Hexanol in Extruded Poly(Lactic Acid) (PLA) Composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(4), 1052-1062. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0508-4>

- Faraldos, M., & Goberna, C. (2021). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 1-1052.
- Fehri, S., Cinelli, P., Coltelli, M., Anguillesi, I., & Lazzeri, A. (2016). Thermal Properties of Plasticized Poly (Lactic Acid) (PLA) Containing Nucleating Agent. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 7, 85-88. <https://doi.org/10.7763/IJCEA.2016.V7.548>
- Felix, J. M., & Gatenholm, P. (1991). The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 42(3), 609-620. <https://doi.org/10.1002/app.1991.070420307>
- Fernández-Barranco, C., Yebra-Rodríguez, A., Jiménez-Millán, J., Navas-Martos, F. J., Yebra, A., Koziol, A. E., & La Rubia, M. D. (2020). Photo-oxidative degradation of injection molded sepiolite/polyamide66 nanocomposites. *Applied Clay Science*, 189, 105545. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105545>
- Fernández-Calderón, M. C., Romero-Guzmán, D., Ferrández-Montero, A., Pérez-Giraldo, C., González-Carrasco, J. L., Lieblich, M., Benavente, R., Ferrari, B., González-Martín, M. L., & Gallardo-Moreno, A. M. (2020). Impact of PLA/Mg films degradation on surface physical properties and biofilm survival. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 185, 110617. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110617>
- Ferri, M., Vannini, M., Ehrnell, M., Eliasson, L., Xanthakis, E., Monari, S., Sisti, L., Marchese, P., Celli, A., & Tassoni, A. (2020). From winery waste to bioactive compounds and new polymeric biocomposites: A contribution to the circular economy concept. *Journal of Advanced Research*, 24, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2020.02.015>
- Fico, D., Rizzo, D., De Carolis, V., Montagna, F., Palumbo, E., & Corcione, C. E. (2022). Development and characterization of sustainable PLA/Olive wood waste composites for rehabilitation applications using Fused Filament Fabrication (FFF).

Journal of Building Engineering, 56, 104673. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104673>

- Fonseca, B. G., Mateo, S., Roberto, I. C., Sánchez, S., & Moya, A. J. (2020). Bioconversion in batch bioreactor of olive-tree pruning biomass optimizing treatments for ethanol production. *Biochemical Engineering Journal*, 164, 107793. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2020.107793>
- Foo, M. L., Ooi, C. W., Tan, K. W., & Chew, I. M. L. (2020). A Step Closer to Sustainable Industrial Production: Tailor the Properties of Nanocrystalline Cellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunch. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104058. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104058>
- Fortunati, E., Luzi, F., Puglia, D., Petrucci, R., Kenny, J. M., & Torre, L. (2015). Processing of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia oceanica* waste: Innovative reuse of coastal plant. *Industrial Crops and Products*, 67, 439-447. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.01.075>
- Frone, A. N., Chiulan, I., Panaitescu, D. M., Nicolae, C. A., Ghiurea, M., & Galan (former Popescu), A.-M. (2017). Isolation of cellulose nanocrystals from plum seed shells, structural and morphological characterization. *Materials Letters*, 194, 160-163. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.02.051>
- Gao, A., Chen, H., Tang, J., Xie, K., & Hou, A. (2020). Efficient extraction of cellulose nanocrystals from waste *Calotropis gigantea* fiber by SO₄²⁻/TiO₂ nano-solid superacid catalyst combined with ball milling exfoliation. *Industrial Crops and Products*, 152, 112524. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112524>
- Garavand, F., Nooshkam, M., Khodaei, D., Yousefi, S., Cacciotti, I., & Ghasemlou, M. (2023). Recent advances in qualitative and quantitative characterization of nanocellulose-reinforced nanocomposites: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 318, 102961. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102961>

- García, A., Labidi, J., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2017). The nanocellulose biorefinery: woody versus herbaceous agricultural wastes for NCC production. *Cellulose*, 24(2), 693-704. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1144-2>
- González, J. F., González-García, C. M., Ramiro, A., González, J., Sabio, E., Gañán, J., & Rodríguez, M. A. (2004). Combustion optimisation of biomass residue pellets for domestic heating with a mural boiler. *Biomass and Bioenergy*, 27(2), 145-154. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.01.004>
- Goriparthi, B. K., Suman, K. N. S., & Mohan Rao, N. (2012). Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(10), 1800-1808. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.05.007>
- Gowman, A. C., Picard, M. C., Lim, L.-T., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2019). Fruit waste valorization for biodegradable biocomposite applications: A review. *BioResources*, 14(4), 10047-10092.
- Grishkewich, N., Mohammed, N., Tang, J., & Tam, K. (2017). Recent Advances in the Application of Cellulose Nanocrystals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 29. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.01.005>
- Güler, C., & Büyüksarı, Ü. (2011). Effect of production parameters on the physical and mechanical properties of particleboards made from peanut (*Arachis hypogaea* L.) hull. *Bioresources*, 6. <https://doi.org/10.15376/biores.6.4.5027-5036>
- Gullón, P., Gullón, B., Astray, G., Carpena, M., Fraga-Corral, M., Prieto, M. A., & Simal-Gandara, J. (2020). Valorization of by-products from olive oil industry and added-value applications for innovative functional foods. *Food Research International*, 137, 109683. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109683>
- Gümüş, B. E., Yağci, Ö., Erdogan, D. C., & Taşdemir, M. (2019). Dynamical Mechanical Properties of Polypropylene Composites Filled with Olive Pit Particles.

Journal of Testing and Evaluation.
<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:139909938>

- Gunti, R., Ratna Prasad, A. V., & Gupta, A. V. S. S. K. S. (2018). Mechanical and degradation properties of natural fiber-reinforced PLA composites: Jute, sisal, and elephant grass. *Polymer Composites*, 39(4), 1125-1136. <https://doi.org/10.1002/pc.24041>
- Haafiz, M. K. M., Hassan, A., Zakaria, Z., Inuwa, I. M., Islam, M. S., & Jawaid, M. (2013). Properties of polylactic acid composites reinforced with oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 139-145. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2013.05.069>
- Haffiez, N., Zakaria, B. S., Mohammad Mirsoleimani Azizi, S., & Ranjan Dhar, B. (2023). Antibiotic resistance genes proliferation under anaerobic degradation of polylactic acid and polyhydroxy butyrate bioplastics. *Environment International*, 175, 107938. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107938>
- Hamida, B., Ahmed, M., Nadia, N., Samira, M., & others. (2015). Mechanical properties of polystyrene/olive stone flour composites. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 6(3), 127-132.
- Hasanin, M. S., Kassem, N., & Hassan, M. L. (2023). Preparation and characterization of microcrystalline cellulose from olive stones. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(6), 5015-5022. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01423-y>
- Hassan, M., Mustapa, I., Daud, N., H., N., Sudin, N., Majhool, A., & Mahmoudi, E. (2020). Improvement Thermomechanical Properties of Polylactic Acid via Titania Nanofillers Reinforcement. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, 70, 97-111. <https://doi.org/10.37934/arfmts.70.1.97111>

- Hegyesi, N., Zhang, Y., Kohári, A., Polyák, P., Sui, X., & Pukánszky, B. (2019). Enzymatic degradation of PLA/cellulose nanocrystal composites. *Industrial Crops and Products*, 141, 111799. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111799>
- Hejna, A., Sulyman, M., Przybysz, M., Saeb, M. R., Klein, M., & Formela, K. (2020). On the Correlation of Lignocellulosic Filler Composition with the Performance Properties of Poly(ϵ -Caprolactone) Based Biocomposites. *Waste and Biomass Valorization*, 11(4), 1467-1479. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0485-5>
- Hong, H., Xiao, R., Guo, Q., Liu, H., & Zhang, H. (2019). Quantitatively Characterizing the Chemical Composition of Tailored Bagasse Fiber and Its Effect on the Thermal and Mechanical Properties of Polylactic Acid-Based Composites. *Polymers*, 11(10). <https://doi.org/10.3390/polym11101567>
- Hu, R. H., Sun, M., & Lim, J. K. (2010). Moisture absorption, tensile strength and microstructure evolution of short jute fiber/polylactide composite in hygrothermal environment. *Materials & Design*, 31(7), 3167-3173. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.02.030>
- Ibarra, D., Martín-Sampedro, R., Wicklein, B., Fillat Latorre, U., & Eugenio, M. (2021). Production of Microfibrillated Cellulose from Fast-Growing Poplar and Olive Tree Pruning by Physical Pretreatment. *Applied Sciences*, 11, 6445. <https://doi.org/10.3390/app11146445>
- Iñiguez-Franco, F., Auras, R., Burgess, G., Holmes, D., Fang, X., Rubino, M., & Soto-Valdez, H. (2016). Concurrent solvent induced crystallization and hydrolytic degradation of PLA by water-ethanol solutions. *Polymer*, 99, 315-323. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.018>
- Iñiguez-Franco, F., Auras, R., Rubino, M., Dolan, K., Soto-Valdez, H., & Selke, S. (2017). Effect of nanoparticles on the hydrolytic degradation of PLA-nanocomposites by water-ethanol solutions. *Polymer Degradation and Stability*, 146, 287-297. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.004>

- Irick, T. J., West, K., Brownell, H. H., Schwald, W., & Saddler, J. N. (1988). Comparison of colorimetric and HPLC techniques for quantitating the carbohydrate components of steam-treated wood. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 17(1), 137-149. <https://doi.org/10.1007/BF02779152>
- Isikgor, F. H., & Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym. Chem.*, 6(25), 4497-4559. <https://doi.org/10.1039/C5PY00263J>
- Islam, Md. S., Kao, N., Bhattacharya, S. N., Gupta, R., & Choi, H. J. (2018). Potential aspect of rice husk biomass in Australia for nanocrystalline cellulose production. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(3), 465-476. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.07.004>
- Jain, S., Goossens, H., van Duin, M., & Lemstra, P. (2005). Effect of in situ prepared silica nano-particles on non-isothermal crystallization of polypropylene. *Polymer*, 46(20), 8805-8818. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.12.062>
- Jawaid, M., Khan, T. A., Nasir, M., & Asim, M. (2021). *Eco-Friendly Adhesives for Wood and Natural Fiber Composites Characterization, Fabrication and Applications: Characterization, Fabrication and Applications*. <https://doi.org/10.1007/978-981-33-4749-6>
- Jiang, F., & Hsieh, Y. L. (2013). Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. *Carbohydrate Polymers*, 95(1), 32-40. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.022>
- Jiménez, L., Pérez, I., de la Torre, M. J., & García, J. C. (1999). The effect of processing variables on the soda pulping of olive tree wood. *Bioresource Technology*, 69(2), 95-102. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00183-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00183-7)

- Johar, N., Ahmad, I., & Dufresne, A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 93-99. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.016>
- Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2010). Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*, 70(12), 1742-1747. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.07.005>
- Junta de Andalucía. (2020). Caracterización del sector agrario y pesquero de Andalucía. *Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible*.
- Jurado-Contreras, S., Navas, F., Rodríguez-Liébana, J., & Rubia, M. (2023). Effect of Olive Pit Reinforcement in Polylactic Acid Biocomposites on Environmental Degradation. *Materials*, 16, 5816. <https://doi.org/10.3390/ma16175816>
- Jurado-Contreras, S., Navas-Martos, F. J., Rodríguez-Liébana, J. A., Moya, A. J., & La Rubia, M. D. (2022). Manufacture and Characterization of Recycled Polypropylene and Olive Pits Biocomposites. *Polymers*, 14(19). <https://doi.org/10.3390/polym14194206>
- Karamanlioglu, M., & Alkan, Ü. (2019). Influence of time and room temperature on mechanical and thermal degradation of PLA. *Thermal Science*, 23, 51. <https://doi.org/10.2298/TSCI181111051K>
- Kargarzadeh, H., Huang, J., Lin, N., Ahmad, I., Mariano, M., Dufresne, A., Thomas, S., & Gałęski, A. (2018). Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 87, 197-227. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.008>
- Kassab, Z., Abdellaoui, Y., Salim, M. H., Bouhfid, R., Qaiss, A. E. K., & El Achaby, M. (2020). Micro- and nano-celluloses derived from hemp stalks and their effect as

- polymer reinforcing materials. *Carbohydrate Polymers*, 245, 116506. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116506>
- Kaur, M., Sharma, P., & Kaushik, S. (2021). State of Art Manufacturing and Producing Nanocellulose from Agricultural Waste: A Review. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 21, 3394-3403. <https://doi.org/10.1166/jnn.2021.19006>
 - Kazayawoko, M., Balatinecz, J. J., & Matuana, L. M. (1999). Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. *Journal of Materials Science*, 34(24), 6189-6199. <https://doi.org/10.1023/A:1004790409158>
 - Khalid, M., Ali, S., Abdullah, L. C., Ratnam, C. T., & Choong, S. Y. T. (2006). Effect of MAPP as coupling agent on the mechanical properties of palm fiber empty fruit bunch and cellulose polypropylene biocomposites. *International Journal of Engineering and Technology*, 3(1), 79-84.
 - Kian, L. K., Saba, N., Jawaid, M., & Fouad, H. (2020a). Characterization of microcrystalline cellulose extracted from olive fiber. *International Journal of Biological Macromolecules*, 156, 347-353. <https://doi.org/10.1016/j.IJBIOMAC.2020.04.015>
 - Kian, L. K., Saba, N., Jawaid, M., Alothman, O., & Fouad, H. (2020b). Properties and characteristics of nanocrystalline cellulose isolated from olive fiber. *Carbohydrate Polymers*, 241, 116423. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116423>
 - Kilic, A., Jones, K., Shim, E., & Pourdeyhimi, B. (2016). Surface crystallinity of meltspun isotactic polypropylene filaments. *Macromolecular Research*, 24(1), 25-30. <https://doi.org/10.1007/s13233-016-4011-y>

- Kim, J. S., Lee, Y. Y., & Torget, R. W. (2001). Cellulose hydrolysis under extremely low sulfuric acid and high-temperature conditions. *Twenty-Second Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*, 331-340.
- Kishi, H. (1989). Composites of wood and polypropylene I. *Mokuzai Gakkaishi*, 34, 133-139.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358-3393. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 50, 5438-5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>
- Komal, U. K., Lila, M. K., & Singh, I. (2020). PLA/banana fiber based sustainable biocomposites: A manufacturing perspective. *Composites Part B: Engineering*, 180, 107535. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107535>
- Košíková, B., & Sláviková, E. (2011). Use of Lignin and PLA as Renewable Additives of Polypropylene Films. *Wood Research*, 56(3), 393-402.
- Kothavade, P., & Shanmuganathan, K. (2022). *Mechanical Properties of PLA/Cellulose Composites*. <https://doi.org/10.1201/9781003160458-9>
- Koutsomitopoulou, A. F., Bénézet, J. C., Bergeret, A., & Papanicolaou, G. C. (2014). Preparation and characterization of olive pit powder as a filler to PLA-matrix bio-composites. *Powder Technology*, 255, 10-16. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.10.047>
- Kumar, A., Negi, Y., Choudhary, V., & Bhardwaj, N. (2014). Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as

- Agro-Waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, 2, 1-8.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-27758-0_1162-2
- Kumar, K., Babu, P., Surakasi, R., Kumar, P. M., Ashokkumar, P., Khan, R., Alfozan, A., & Gebreyohannes, D. T. (2022). Mechanical and Thermal Properties of Bamboo Fiber-Reinforced PLA Polymer Composites: A Critical Study. *International Journal of Polymer Science*, 2022, 1332157. <https://doi.org/10.1155/2022/1332157>
 - Kumar, N., Grewal, J. S., Kumar, S., Kumar, N., & Kashyap, K. (2021). Mechanical and thermal properties of NaOH treated sisal natural fiber reinforced polymer composites: Barium sulphate used as filler. *Materials Today: Proceedings*, 45, 5575-5578. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.310>
 - Kumar, N., Mireja, S., Khandelwal, V., Arun, B., & Manik, G. (2017). Light-weight high-strength hollow glass microspheres and bamboo fiber based hybrid polypropylene composite: A strength analysis and morphological study. *Composites Part B: Engineering*, 109, 277-285. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.052>
 - Kumar, P. S. S., & Allamraju, K. V. (2021). Experimental study and characterization of glass, jute & sisal fiber reinforced polymer matrix composites. *Materials Today: Proceedings*, 44, 941-948. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.003>
 - La Mantia, F. P., Dintcheva, N. T., Morreale, M., & Vaca-Garcia, C. (2004). Green composites of organic materials and recycled post-consumer polyethylene. *Polymer International*, 53(11), 1888-1891. <https://doi.org/10.1002/pi.1614>
 - Laske, S., Kracalik, M., Gschweidl, M., Feuchter, M., Maier, G., Pinter, G., Thomann, R., Friesenbichler, W., & Langecker, G. R. (2009). Estimation of reinforcement in compatibilized polypropylene nanocomposites by extensional rheology. *Journal of Applied Polymer Science*, 111(5), 2253-2259. <https://doi.org/10.1002/app.29163>

- Lee, K.-Y., Blaker, J. J., & Bismarck, A. (2009). Surface functionalisation of bacterial cellulose as the route to produce green polylactide nanocomposites with improved properties. *Composites Science and Technology*, 69(15), 2724-2733. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.08.016>
- Lendvai, L. (2023). Lignocellulosic agro-residue/polylactic acid (PLA) biocomposites: Rapeseed straw as a sustainable filler. *Cleaner Materials*, 9, 100196. <https://doi.org/10.1016/J.CLEMA.2023.100196>
- Li, M., Wen, X., Liu, J., & Tang, T. (2014). Synergetic effect of epoxy resin and maleic anhydride grafted polypropylene on improving mechanical properties of polypropylene/short carbon fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 67, 212-220. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.09.001>
- Liu, W., Zhang, S., Yang, K., Yu, W., Shi, J., & Zheng, Q. (2022). Preparation of graphene-modified PLA/PBAT composite monofilaments and its degradation behavior. *Journal of Materials Research and Technology*, 20, 3784-3795. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.08.125>
- Llorente, M. A., & Horta, A. (1991). Técnicas de caracterización de polímeros. *Universidad Nacional de Educación a Distancia*.
- López, A. J. M., & Quero, S. M. (2013). Aprovechamiento de los residuos del olivar. *El olivar y su aceite*, 597-609.
- Lu, N., & Oza, S. (2013). A comparative study of the mechanical properties of hemp fiber with virgin and recycled high density polyethylene matrix. *Composites Part B: Engineering*, 45(1), 1651-1656. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.09.076>
- Luzi, F., Fortunati, E., Puglia, D., Lavorgna, M., Santulli, C., Kenny, J. M., & Torre, L. (2014). Optimized extraction of cellulose nanocrystals from pristine and carded

- hemp fibres. *Industrial Crops and Products*, 56, 175-186. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.03.006>
- Luzi, F., Puglia, D., Sarasini, F., Tirillò, J., Maffei, G., Zuorro, A., Lavecchia, R., Kenny, J. M., & Torre, L. (2019). Valorization and extraction of cellulose nanocrystals from North African grass: *Ampelodesmos mauritanicus* (Diss). *Carbohydrate Polymers*, 209, 328-337. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.048>
 - Mamani, A., Maturano, Y., Mestre, V., Montoro, L., Gassa, L., Deiana, C., & Sardella, F. (2021). Valorization of olive tree pruning. Application for energy storage and biofuel production. *Industrial Crops and Products*, 173, 114082. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114082>
 - Mami, M. A., Mätzing, H., Gehrmann, H.-J., Stapf, D., Bolduan, R., & Lajili, M. (2018). Investigation of the Olive Mill Solid Wastes Pellets Combustion in a Counter-Current Fixed Bed Reactor. *Energies*, 11(8). <https://doi.org/10.3390/en11081965>
 - Mandal, A., & Chakrabarty, D. (2011). Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, 86(3), 1291-1299. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.030>
 - Marquina, J., Colinet, M. J., & del P. Pablo-Romero, M. (2021). The economic value of olive sector biomass for thermal and electrical uses in Andalusia (Spain). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 148, 111278. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111278>
 - Mateo, S., Puentes, J. G., Roberto, I. C., Sánchez, S., & Moya, A. J. (2014). Optimization of acid hydrolysis of olive tree pruning residue. Fermentation with *Candida guilliermondii*. *Biomass and Bioenergy*, 69, 39-46. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.07.007>

- Matute, G., & Torrecilla, J. S. (2012). Aprovechamiento y valorización de los residuos del olivar. *Agricultura: Revista agropecuaria y ganadera*, 951, 336-341.
- Melikoğlu, A. Y., Bilek, S. E., & Cesur, S. (2019). Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace. *Carbohydrate Polymers*, 215, 330-337. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.103>
- Meng, W., Zhang, X., hu, X., Liu, Y., Zhang, J., Qu, X., & Abdel-Magid, B. (2023). Mechanical Properties and Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Polylactic Acid Modified by Polyacrylic Elastomers and Cellulose Nanocrystals. *Polymers*, 15, 3767. <https://doi.org/10.3390/polym15183767>
- Meteoblue. (2023). *Archivo meteorológico Martos*. www.meteoblue.com.
- Mirabella, F. M. (2020). Principles, theory, and practice of internal reflection spectroscopy. En *Internal Reflection Spectroscopy* (pp. 17-52). CRC Press.
- Mittal, V., Chaudhry, A. U., & Matsko, N. B. (2014). "True" biocomposites with biopolyesters and date seed powder: Mechanical, thermal, and degradation properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(19). <https://doi.org/10.1002/app.40816>
- Mittal, V., Luckachan, G. E., Chernev, B., & Matsko, N. B. (2015). Bio-polyester-date seed powder composites: Morphology and component migration. *Polymer Engineering & Science*, 55(4), 877-888. <https://doi.org/10.1002/pen.23955>
- Morais, J. P. S., Rosa, M. de F., de Souza Filho, M. de sá M., Nascimento, L. D., do Nascimento, D. M., & Cassales, A. R. (2013). Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate Polymers*, 91(1), 229-235. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.010>
- Morales-Cepeda, A. B., Ponce-Medina, M. E., Salas-Papayanopolos, H., Lozano, T., Zamudio, M., & Lafleur, P. G. (2015). Preparation and characterization of

- candelilla fiber (*Euphorbia antisiphilitica*) and its reinforcing effect in polypropylene composites. *Cellulose*, 22(6), 3839-3849. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0776-y>
- Morán, J. I., Alvarez, V. A., Cyras, V. P., & Vázquez, A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15(1), 149-159. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9145-9>
 - Moriana Torró, R. (2010). *Desarrollo y caracterización de biocomposites enfibrados procedentes de recursos renovables. Estudio de su degradación en tierra*. Universitat Politècnica de València.
 - Mulinari, D., Voorwald, H., Cioffi, M. O., Rocha, G., & Silva, M. (2010). Surface modification of sugarcane bagasse cellulose and its effect on mechanical and water absorption properties of sugarcane bagasse cellulose/ HDPE composites. *BioResources*, 5. <https://doi.org/10.15376/biores.5.2.661-671>
 - Naghmouchi, I., Espinach, F. X., Mutjé, P., & Boufi, S. (2015a). Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: How the filler morphology affects the composite properties. *Materials & Design*, 65, 454-461. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:137437511>
 - Naghmouchi, I., Mutjé, P., & Boufi, S. (2014). Polyvinyl chloride composites filled with olive stone flour: Mechanical, thermal, and water absorption properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(22). <https://doi.org/10.1002/app.41083>
 - Naghmouchi, I., Mutjé, P., & Boufi, S. (2015b). Olive stones flour as reinforcement in polypropylene composites: A step forward in the valorization of the solid waste from the olive oil industry. *Industrial Crops and Products*, 72, 183-191. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.051>
 - Narayanan, S., Suyambulingam, I., Indran, D., & Siengchin, S. (2023). Comprehensive characterization of novel *Borassus flabellifer* flower biomass

based microcrystalline cellulose reinforced with polylactic acid (PLA) biofilm for futuristic applications. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-18. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04030-1>

- Ndiaye, D., Diop, B., Thiandoume, C., Fall, P. A., Farota, A. K., & Tidjani, A. (2012). Morphology and Thermo Mechanical Properties of Wood/Polypropylene Composites. En F. Dogan (Ed.), *Polypropylene*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/36148>
- Negro, M. J., Duque, A., Manzanares, P., Sáez, F., Oliva, J. M., Ballesteros, I., & Ballesteros, M. (2015). Alkaline twin-screw extrusion fractionation of olive-tree pruning biomass. *Industrial Crops and Products*, 74, 336-341. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.05.018>
- Neto, B. B., Scarminio, I. S., & Bruns, R. E. (2005). Empirical model-building. *Data Handling in Science and Technology*, 25, 199-244.
- Njeh, F., Hamza, M., Bouaziz, I., Abdelhedi, R., & Abdelmouleh, M. (2022). Isolation, characterization and methylene blue adsorption: Application of cellulose from olive sawdust. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 39(3), 760-774. <https://doi.org/10.1007/s11814-021-0931-0>
- Nosova, N., Roiter, Y., Samaryk, V., Varvarenko, S., Stetsyshyn, Y., Minko, S., Stamm, M., & Voronov, S. (2004). Polypropylene surface peroxidation with heterofunctional polyperoxides. *Macromolecular Symposia*, 210(1), 339-348. <https://doi.org/10.1002/masy.200450638>
- Núñez-Decap, M., Wechsler-Pizarro, A., & Vidal-Vega, M. (2021). Mechanical, physical, thermal and morphological properties of polypropylene composite materials developed with particles of peach and cherry stones. *Sustainable Materials and Technologies*, 29, e00300. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00300>

- Nurazzi, N. M., Abdullah, N., Norrahim, M. N. F., Kamarudin, S. H., Ahmad, S., Shazleen, S. S., Rayung, M., Asyraf, M. R. M., Ilyas, R. A., & Kuzmin, M. (2022). Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) of PLA/cellulose composites. En *Polylactic Acid-Based Nanocellulose and Cellulose Composites* (pp. 145-164). CRC Press.
- Nur-Diyana, A. F., Khalina, A., Sapuan, M. S., Lee, C. H., Aisyah, H. A., Nurazzi, M. N., & Ayu, R. S. (2022). Physical, Mechanical, and Thermal Properties and Characterization of Natural Fiber Composites Reinforced Poly(Lactic Acid): Miswak (*Salvadora Persica* L.) Fibers. *International Journal of Polymer Science*, 2022, 7253136. <https://doi.org/10.1155/2022/7253136>
- Oksman, K., Skrifvars, M., & Selin, J. F. (2003). Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology*, 63(9), 1317-1324. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00103-9)
- Okubo, K., Fujii, T., & Thostenson, E. T. (2009). Multi-scale hybrid biocomposite: Processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(4), 469-475. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.01.012>
- Omar, S. H. (2010). Oleuropein in olive and its pharmacological effects. *Scientia pharmaceutica*, 78(2), 133-154.
- Ong, H. L., Kam, K. W., Islam, A. M., Bautista-Patacsil, L., & Villagrancia, A. R. (2021). Flexural and thermal properties of biocomposites from *Cerbera manghas* L. and polypropylene. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 765(1), 12050. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/765/1/012050>
- Özdemir, B., & Nofar, M. (2021). Effect of solvent type on the dispersion quality of spray-and freeze-dried CNCs in PLA through rheological analysis. *Carbohydrate Polymers*, 268, 118243. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118243>

- Panaitescu, D. M., Vuluga, Z., Ghiurea, M., Iorga, M., Nicolae, C., & Gabor, R. (2015). Influence of compatibilizing system on morphology, thermal and mechanical properties of high flow polypropylene reinforced with short hemp fibers. *Composites Part B: Engineering*, 69, 286-295. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.10.010>
- Panigrahi, H., Sreenath, P. R., Bhowmick, A. K., & Dinesh-Kumar, K. (2019). Unique compatibilized thermoplastic elastomer from polypropylene and epichlorohydrin rubber. *Polymer*, 183, 121866. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121866>
- Park, S. I., Jiang, Y., Simonsen, J., & Zhao, Y. (2010). Feasibility of creating compression-molded biocomposite boards from berry fruit pomaces. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(1), 127-136. <https://doi.org/10.1002/app.30951>
- Pérez-Fonseca, A. A., Ramírez-Herrera, V. O., Fuentes-Talavera, F. J., Rodrigue, D., Silva-Guzmán, J. A., & Robledo-Ortíz, J. R. (2021). Crystallinity and impact strength improvement of wood-poly(lactic acid) biocomposites produced by rotational and compression molding. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 23.
- Perinović, S., Andričić, B., & Erceg, M. (2010). Thermal properties of poly(l-lactide)/olive stone flour composites. *Thermochimica Acta*, 510(1), 97-102. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.07.002>
- Pirayesh, H., Khanjanzadeh, H., & Salari, A. (2013). Effect of using walnut/almond shells on the physical, mechanical properties and formaldehyde emission of particleboard. *Composites Part B: Engineering*, 45(1), 858-863. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.008>
- Podkościelna, B., Gargol, M., Goliszek, M., Klepka, T., & Sevastyanova, O. (2022). Degradation and flammability of bioplastics based on PLA and lignin. *Polymer Testing*, 111, 107622. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107622>

- Polonio, D., Villanueva, A. J., & Gómez-Limón, J. A. (2022). *Cuantificación de los recursos biomásicos del sector oleícola en Andalucía: una aproximación actualizada*.
- Ragunathan, S., Mustaffa, Z., Kamarudin, H., Sam, S. T., & Ismail, H. (2017). The effect of polypropylene maleic anhydride on polypropylene/(recycled acrylonitrile butadiene rubber)/(sugarcane bagasse) composite. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 23(3), 228-233. <https://doi.org/10.1002/vnl.21493>
- Ramle, S. F., Ahmad, N. A., Mohammad-Rawi, N. F., Zahidan, N. S., & Geng, B. J. (2020). Physical properties and soil degradation of PLA/PBAT blends film reinforced with bamboo cellulose. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 596(1), 012021. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/596/1/012021>
- Ranvijay-Kumar, R. S., & Hashmi, M. S. J. (2022). Polymer- Ceramic composites: A state of art review and future applications. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 8(1), 895-908. <https://doi.org/10.1080/2374068X.2020.1835013>
- Razak, Z., Sulong, A. B., Muhamad, N., Radzi, M., Fadzly, M. K., Tholibon, D., Tharazi, I., & Ismail, N. F. (2017). Effect of multi-walled carbon nanotube on mechanical properties of kenaf/polypropylene composites. *Journal of Mechanical Engineering (JMecheE)*, 1, 107-117.
- Reichert, A. A., Ribas, M., Escobar, G., Gonçalves, C. A., Fajardo, B., & De Oliveira, A. D. (2020). Utilization of Pineapple Crown Fiber and Recycled Polypropylene for Production of Sustainable Composites. *Journal of Renewable Materials*, 8(10), 1327-1341. <https://doi.org/10.32604/jrm.2020.010291>
- Ren, H., Shen, J., Pei, J., Wang, Z., Peng, Z., Fu, S., & Zheng, Y. (2019). Characteristic microcrystalline cellulose extracted by combined acid and enzyme hydrolysis of sweet sorghum. *Cellulose*, 26(15), 8367-8381. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02712-6>

- Requejo, A., Rodríguez, A., Colodette, J. L., Gomide, J. L., & Jiménez, L. (2012). Optimization of ECF bleaching and refining of kraft pulping from olive tree pruning. *BioResources*, 7(3), 4046-4055.
- Robles, E., Urruzola, I., Labidi, J., & Serrano, L. (2015). Surface-modified nano-cellulose as reinforcement in poly(lactic acid) to conform new composites. *Industrial Crops and Products*, 71, 44-53. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.075>
- Rocha, G. J. de M., & Curvelo, A. A. da S. (2000). *Deslignificação de bagaço de cana de açúcar assistida por oxigênio*.
- Rodríguez-Chong, A., Ramírez, J. A., Garrote, G., & Vázquez, M. (2004). Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. *Journal of Food Engineering*, 61(2), 143-152. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00080-3](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00080-3)
- Rodríguez, G., Lama, A., Rodríguez, R., Jiménez, A., Guillén, R., & Fernández-Bolanos, J. (2008). Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresource technology*, 99(13), 5261-5269.
- Rodríguez-Liébana, J. A., Navas-Martos, F. J., Jurado-Contreras, S., Morillas-Gutiérrez, F., Mateo, S., Moya, A. J., & La Rubia, M. D. (2023). Manufacture and characterisation of polylactic acid biocomposites with high-purity cellulose isolated from olive pruning waste. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 07316844231162286. <https://doi.org/10.1177/07316844231162286>
- Rosa, M. F., Medeiros, E. S., Malmonge, J. A., Gregorski, K. S., Wood, D. F., Mattoso, L. H. C., Glenn, G., Orts, W. J., & Imam, S. H. (2010). Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 81(1), 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>

- Rubel, R. I., Ali, Md. H., Jafor, Md. A., & Alam, Md. M. (2019). Carbon nanotubes agglomeration in reinforced composites: A review. *AIMS Materials Science*, 6(5), 756-780. <https://doi.org/10.3934/materci.2019.5.756>
- Ruz-Cruz, M. A., Herrera-Franco, P., Flores-Johnson, E., Moreno-Chulim, M. V., Galera-Manzano, L. M., & Valadez, A. (2022). Thermal and mechanical properties of PLA-based multiscale cellulosic biocomposites. *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 485-495. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.072>
- Ryu, Y. S., Lee, J. H., & Kim, S. H. (2020). Efficacy of alkyl ketene dimer modified microcrystalline cellulose in polypropylene matrix. *Polymer*, 196, 122463. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122463>
- Salmah, H., Koay, S. C., & Hakimah, O. (2013). Surface modification of coconut shell powder filled polylactic acid biocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 26(6), 809-819. <https://doi.org/10.1177/0892705711429981>
- Sanadi, A. R., Young, R. A., Clemons, C., & Rowell, R. M. (1994). Recycled Newspaper Fibers as Reinforcing Fillers in Thermoplastics: Part I-Analysis of Tensile and Impact Properties in Polypropylene. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 13(1), 54-67. <https://doi.org/10.1177/073168449401300104>
- Sánchez-Gutiérrez, M., Espinosa, E., Bascón-Villegas, I., Pérez-Rodríguez, F., Carrasco, E., & Rodríguez, A. (2020). Production of Cellulose Nanofibers from Olive Tree Harvest—A Residue with Wide Applications. *Agronomy*, 10(5). <https://doi.org/10.3390/agronomy10050696>
- Sangeetha, V. H., Varghese, T. O., & Nayak, S. K. (2020). Value Addition of Waste Cotton: Effect of Nanofibrillated Cellulose on EVA/EVOH Toughened Polylactic Acid System. *Waste and Biomass Valorization*, 11(8), 4119-4128. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00738-2>

- Sarmin, S. N., Jawaid, M., Mahmoud, M. H., Saba, N., Fouad, H., Alothman, O. Y., & Santulli, C. (2022). Mechanical and physical properties analysis of olive biomass and bamboo reinforced epoxy-based hybrid composites. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02872-9>
- Sathishkumar, T. P., Satheeshkumar, S., & Naveen, J. (2014). Glass fiber-reinforced polymer composites – a review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33(13), 1258-1275. <https://doi.org/10.1177/0731684414530790>
- Sathish, S., Prabhu, L., Gokulkumar, S., Karthi, N., Balaji, D., & Vigneshkumar, N. (2021). *Extraction, Treatment and Applications of Natural Fibers for Bio-Composites – A Critical Review*. 36(2), 114-130. <https://doi.org/10.1515/ipp-2020-4004>
- Satyanarayana, K. G., Arizaga, G. G. C., & Wypych, F. (2009). Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview. *Progress in Polymer Science*, 34(9), 982-1021. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002>
- Sawpan, M. A., Pickering, K. L., & Fernyhough, A. (2011). Improvement of mechanical performance of industrial hemp fibre reinforced polylactide biocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(3), 310-319. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.12.004>
- Scaffaro, R., Lopresti, F., & Botta, L. (2017). Preparation, characterization and hydrolytic degradation of PLA/PCL co-mingled nanofibrous mats prepared via dual-jet electrospinning. *European Polymer Journal*, 96, 266-277. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.09.016>
- Scaffaro, R., Maio, A., & Gulino, E. F. (2021). Hydrolytic degradation of PLA/Posidonia Oceanica green composites: A simple model based on starting morpho-chemical properties. *Composites Science and Technology*, 213, 108930. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108930>

- Sclavons, M., Laurent, M., Devaux, J., & Carlier, V. (2005). Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. *Polymer*, 46(19), 8062-8067. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.115>
- Segal, L., Creely, J., Martin, A. E. J., & Conrad, C. (1959). An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal - TEXT RES J*, 29, 786-794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>
- Shi, S., Zhang, M., Ling, C., Hou, W., & Yan, Z. (2018). Extraction and characterization of microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics via hydrothermal method. *Waste Management*, 82, 139-146. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.023>
- Silvério, H. A., Flauzino Neto, W. P., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. *Industrial Crops and Products*, 44, 427-436. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.014>
- Singh, H., Kumar-Verma, A., Kumar-Trivedi, A., & Gupta, M. K. (2023). Characterization of nanocellulose isolated from bamboo fibers. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.300>
- Sung, S. H., Chang, Y., & Han, J. (2017). Development of polylactic acid nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals derived from coffee silverskin. *Carbohydrate Polymers*, 169, 495-503. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.037>
- Sun, J. X., Xu, F., Geng, Z. C., Sun, X. F., & Sun, R. C. (2005). Comparative study of cellulose isolated by totally chlorine-free method from wood and cereal straw. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(1), 322-335. <https://doi.org/10.1002/app.21728>

- Swetha, T. A., Ananthi, V., Bora, A., Sengottuvelan, N., Ponnuchamy, K., Muthusamy, G., & Arun, A. (2023). A review on biodegradable polylactic acid (PLA) production from fermentative food waste - Its applications and degradation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 234, 123703. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123703>
- Szaraniec, B., & Goryczka, T. (2010). Degradation of PLA/hemp and PLA/jute composites. *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications*, 4.
- Tan, J. Y., Tey, W. Y., Panpranot, J., Lim, S., & Lee, K. M. (2022). Valorization of Oil Palm Empty Fruit Bunch for Cellulose Fibers: A Reinforcement Material in Polyvinyl Alcohol Biocomposites for Its Application as Detergent Capsules. *Sustainability*, 14(18). <https://doi.org/10.3390/su141811446>
- Tanpichai, S., Witayakran, S., & Boonmahitthisud, A. (2019). Study on structural and thermal properties of cellulose microfibrils isolated from pineapple leaves using steam explosion. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102836. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102836>
- Taşdemir, M. (2017). Effects of olive pit and almond shell powder on polypropylene. *Key Engineering Materials*, 733, 65-68.
- Teboho, M., Sefadi, J., Sadiku, R., John, M., Mochane, M., & Mtibe, A. (2018). Thermoplastic Processing of PLA/Cellulose Nanomaterials Composites. *Polymers*, 10, 1363. <https://doi.org/10.3390/polym10121363>
- Techawinyutham, L., Frick, A., & Siengchin, S. (2016). Polypropylene/Maleic Anhydride Grafted Polypropylene (MAGPP)/Coconut Fiber Composites. *Advances in Mechanical Engineering*, 8(5), 1687814016645446. <https://doi.org/10.1177/1687814016645446>
- Termizi, M. N. H., Rasidi, M. S. M., Zainuddin, F., & Masa, A. H. (2022). Mechanical and morphological properties of pure α -cellulose-filled polylactic acid (PLA)

- biocomposite. *AIP Conference Proceedings*, 2496(1), 020008. <https://doi.org/10.1063/5.0090708>
- Tezcan, E., & Atıcı, O. G. (2017). A new method for recovery of cellulose from lignocellulosic bio-waste: Pile processing. *Waste Management*, 70, 181-188. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.017>
 - Theivasanthi, T., Christma, F. L. A., Toyin, A. J., Gopinath, S. C. B., & Ravichandran, R. (2018). Synthesis and characterization of cotton fiber-based nanocellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 832-836. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.054>
 - Trilokesh, C., & Uppuluri, K. B. (2019). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel. *Scientific Reports*, 9(1), 16709. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53412-x>
 - Trinh, H. T., Duong, H. T., Ta, T. T., Van Cao, H., Strobel, B. W., & Le, G. T. (2017). Simultaneous effect of dissolved organic carbon, surfactant, and organic acid on the desorption of pesticides investigated by response surface methodology. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(23), 19338-19346. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9431-5>
 - Trivedi, A. K., Gupta, M. K., & Singh, H. (2023). PLA based biocomposites for sustainable products: A review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 6(4), 382-395. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2023.02.002>
 - Proyecto Oliven. Opportunities for olive oil value chain enhancement through the by-products valorisation, (2018).
 - Upadhyay, R. K., Mishra, A. K., & Kumar, A. (2020). Mechanical Degradation of 3D Printed PLA in Simulated Marine Environment. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100778. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100778>

- Vadivel, V., Moncalvo, A., Dordoni, R., & Spigno, G. (2017). Effects of an acid/alkaline treatment on the release of antioxidants and cellulose from different agro-food wastes. *Waste Management*, 64, 305-314.
- Valvez, S., Maceiras, A., Santos, P., & Reis, P. N. B. (2021). Olive Stones as Filler for Polymer-Based Composites: A Review. *Materials*, 14(4). <https://doi.org/10.3390/ma14040845>
- Voronova, M., Surov, O., Afineevskii, A., & Zakharov, A. (2020). Properties of polyacrylamide composites reinforced by cellulose nanocrystals. *Heliyon*, 6, e05529. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05529>
- Wang, F., Nan, Z., Sun, X., Liu, C., Zhuang, Y., Zan, J., Dai, C., & Liu, Y. (2022a). Characterization of degradation behaviors of PLA biodegradable plastics by infrared spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 279, 121376. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121376>
- Wang, L., Zhu, X., Chen, X., Zhang, Y., Yang, H., Li, Q., & Jiang, J. (2022b). Isolation and characteristics of nanocellulose from hardwood pulp via phytic acid pretreatment. *Industrial Crops and Products*, 182, 114921. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114921>
- Wang, R. M., Zheng, S. R., & Zheng, Y. G. (2011). *Polymer matrix composites and technology*. Elsevier.
- Wan, L., & Zhang, Y. (2018). Jointly modified mechanical properties and accelerated hydrolytic degradation of PLA by interface reinforcement of PLA-WF. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 88, 223-230. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.08.016>
- Wechsler, A., Molina, J., Cayumil, R., Núñez Decap, M., & Ballerini-Arroyo, A. (2019). Some properties of composite panels manufactured from peach (*Prunus*

- persica) pits and polypropylene. *Composites Part B: Engineering*, 175, 107152. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107152>
- Wokaun, A. (1996). B. Schrader: Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications. VCH, Weinheim, 1995, DM 298,-, ISBN 3-527-26446-9. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 100(7), 1268. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19961000733>
 - Woodhams, R. T., Thomas, G., & Rodgers, D. K. (1984). Wood fibers as reinforcing fillers for polyolefins. *Polymer Engineering & Science*, 24(15), 1166-1171. <https://doi.org/10.1002/pen.760241504>
 - Work, W. J., Horie, K., Hess, M., & Stepto, R. F. T. (2004). *Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004)*. 76(11), 1985-2007. <https://doi.org/10.1351/pac200476111985>
 - Wu, M.-H., Wang, C.-C., & Chen, C.-Y. (2020). Chemical modification of atactic polypropylene and its applications as a crystallinity additive and compatibility agent. *Polymer*, 194, 122386. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122386>
 - Xu, J., Xu, X., Xu, C., Jing, Y., & Shentu, B. (2022a). Preparation and characterization of micro/nanocellulose reinforced PVDF/wood composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 220, 766-774. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.08.105>
 - Xu, Y., Xu, Y., Chen, H., Gao, M., Yue, X., & Ni, Y. (2022b). Redispersion of dried plant nanocellulose: A review. *Carbohydrate Polymers*, 294, 119830. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119830>
 - Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12), 1781-1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

- Yan, Y. F., Liang, X.-B., Feng, Y. L., Shi, L.-F., Chen, R. P., Guo, J. Z., & Guan, Y. (2023). Manipulation of crystallization nucleation and thermal degradation of PLA films by multi-morphologies CNC-ZnO nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 320, 121251. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121251>
- Yao, S. S., Jin, F. L., Rhee, K. Y., Hui, D., & Park, S. J. (2018). Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review. *Composites Part B: Engineering*, 142, 241-250. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.007>
- Ying-Chen, Z., Hong-Yan, W., & Yi-Ping, Q. (2010). Morphology and properties of hybrid composites based on polypropylene/polylactic acid blend and bamboo fiber. *Bioresource Technology*, 101(20), 7944-7950. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.007>
- Yu, T., Ren, J., Li, S., Yuan, H., & Li, Y. (2010). Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(4), 499-505. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.12.006>
- Zainal, M., Aihsan, M. Z., Mustafa, W. A., & Santiagoo, R. (2018). Experimental study on thermal and tensile properties on polypropylene maleic anhydride as a compatibilizer in polypropylene/sugarcane bagasse composite. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, 43(1), 141-148.
- Zhang, Q., Lei, H., Cai, H., Han, X., Lin, X., Qian, M., Zhao, Y., Huo, E., Villota, E. M., & Mateo, W. (2020). Improvement on the properties of microcrystalline cellulose/polylactic acid composites by using activated biochar. *Journal of Cleaner Production*, 252, 119898. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119898>
- Zhao, T., Chen, Z., Lin, X., Ren, Z., Li, B., & Zhang, Y. (2018). Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) from tea waste. *Carbohydrate Polymers*, 184, 164-170. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.024>

- Zhao, Y., Qiu, J., Feng, H., Zhang, M., Lei, L., & Wu, X. (2011). Improvement of tensile and thermal properties of poly(lactic acid) composites with admicellar-treated rice straw fiber. *Chemical Engineering Journal*, 173(2), 659-666. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.076>
- Zhou, L., He, H., Jiang, C., Ma, L. I., & Yu, P. (2017). Cellulose nanocrystals from cotton stalk for reinforcement of poly (vinyl alcohol) composites. *Cellul. Chem. Technol*, 51(1), 109-119.
- Zinge, C., & Kandasubramanian, B. (2020). Nanocellulose based biodegradable polymers. *European Polymer Journal*, 133, 109758. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109758>
- Zwawi, M. (2021). A Review on Natural Fiber Bio-Composites, Surface Modifications and Applications. *Molecules*, 26(2). <https://doi.org/10.3390/molecules26020404>

ANEXO PUBLICACIONES



Original article

JOURNAL OF
REINFORCED
PLASTICS &
COMPOSITES

Manufacture and characterisation of polylactic acid biocomposites with high-purity cellulose isolated from olive pruning waste

Journal of Reinforced Plastics and
Composites
2023, Vol. 0(0) 1–21
© The Author(s) 2023
Article reuse guidelines:
sagepub.com/journals-permissions
DOI: 10.1177/07316844231162286
journals.sagepub.com/home/jrp
SAGE

José A. Rodríguez-Liébane¹ , Francisco J. Navas-Martos¹ , Sofía
Jurado-Contreras² , Francisca Morillas-Gutiérrez², Soledad
Mateo², Alberto J. Moya² and M.Dolores La Rubia²

Abstract

A two-step chemical process was carried out on olive pruning residues according to an optimised sequence that led to the isolation of natural fibre with a high cellulose content. Reaction time, temperature and HNO₃ concentration in the acid hydrolysis stage were optimised by means of the Response Surface Methodology to achieve the highest removal of hemicellulose and lignin and the highest crystallinity index, minimising cellulose hydrolysis. Subsequent hydrolysis with NaOH allowed to obtain a pulp enriched in cellulose (83.28 wt.%). Analysis revealed that the cellulose isolated had a high crystallinity index (70.06%) and thermal stability ($T_{max} = 357^{\circ}\text{C}$). The cellulose obtained was finally used for the manufacture of polymer biocomposites and to evaluate its viability as a filler for polymeric materials. The selected polymer matrix used was polylactic acid (PLA) and the amount of filler was 5 and 15% by weight, respectively. In general, the fibres did not improve the mechanical properties of PLA, and maintained unchanged its melting temperature. Microscopic analysis revealed that PLA/fibre adhesion was stronger for treated fibres. Contradictorily, the composites with untreated fibres presented slightly higher thermal stability. Water uptake increased with the concentration of fibres, being higher in those materials with untreated fibre.

Keywords

Olive waste, lignocellulose, hydrolysis, cellulosic fibre, biocomposites, response surface methodology

Introduction

Vegetal biomass is composed mainly by hemicellulose, lignin and cellulose, the latter being of paramount importance due to its wide range of applications in industry.^{1,2} Cellulose is classically referred as a renewable and biodegradable polymer abundant in nature.^{1,3} To recover cellulose from vegetal biomass, it is necessary to remove the hemicellulose and lignin. In particular, as lignin binds more strongly to cellulosic fibres and prevents cellulose from chemical attack, cellulose isolation methods have primarily focused on delignification strategies. The harsh processing conditions, as well as the environmental implications associated with the most widely used industrial processes (Kraft pulping and Organosolv) have led to the search for more sustainable methods in the last years. For instance, Tezcan and Atici (2017) achieved a cellulose enrichment from 30 to 81 wt.% and a delignification of 84 wt.% by stacking in a pile lignocellulosic bio-wastes (fall leaves) that were irrigated with a NaOH solution.² In addition,

microcrystalline cellulose (MCC) has recently been extracted from waste cotton fabrics by using a hydrothermal process in which water not only acts as a reactant but also as a catalyst, hence allowing for relatively low energy consumption.⁴ However, these methods can be time consuming or difficult to implement in industry.

Acidified sodium chlorite treatment has been reported as the first step in delignification of lignocellulosic biomass.^{5,6} However, repeated steps are frequently needed for the

¹Centro Tecnológico del Plástico, Fundación Andaltec I+D+i, Polígono Industrial Cañada de la Fuente, Martos, Spain

²Department of Chemical, Environmental and Materials Engineering, Campus Las Lagunillas, Universidad de Jaén, Jaén, Spain

Corresponding author:

Francisco J Navas-Martos, Centro Tecnológico del Plástico, Fundación Andaltec I+D+i, Polígono Industrial Cañada de la Fuente, C/ Vilchez s/n Martos, Jaén 23600, Spain.

Email: francisco-javier.navas@andaltec.org

42. Melikoglu AY, Bilek SE and Cesur S. Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace. *Carbohydr Polym* 2019; 215: 330–337. DOI: [10.1016/j.carbpol.2019.03.103](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.103).
43. Neto BB, Scarminio IS and Bruns RE. Empirical model-building. In: Bruns RE and Neto BB (eds). *Data handling in science and technology*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science, 2005.
44. Trinh HT, Duong HT, Ta TT, et al. Simultaneous effect of dissolved organic carbon, surfactant, and organic acid on the desorption of pesticides investigated by response surface methodology. *Environ Sci Pollut Res Int* 2017; 24: 19338–19346. DOI: [10.1007/s11356-017-9431-5](https://doi.org/10.1007/s11356-017-9431-5).
45. Jiménez L, Pérez I, de la Torre MJ, et al. The effect of processing variables on the soda pulping of olive tree wood. *Bioresour Technol* 1999; 69(2): 95–102. DOI: [10.1016/S0960-8524\(98\)00183-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00183-7).
46. Dou J, Karakoç A, Johansson LS, et al. Mild alkaline separation of fiber bundles from eucalyptus bark and their composites with cellulose acetate butyrate. *Ind Crops Prod* 2021; 165: 113436. DOI: [10.1016/j.indcrop.2021.113436](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113436).
47. Zhou L, He H, Jiang C, et al. Cellulose nanocrystals from cotton stalk for reinforcement of poly(vinyl alcohol) composites. *Cellul Chem Technol* 2017; 51: 109–119.
48. Elyamine AM, Moussa MG, Afzal J, et al. Modified rice straw enhanced cadmium (II) immobilization in soil and promoted the degradation of phenanthrene in co-contaminated soil. *Int J Mol Sci* 2019; 20(9): 2189. DOI: [10.3390/ijms20092189](https://doi.org/10.3390/ijms20092189).
49. Luzi F, Fortunati E, Puglia D, et al. Optimized extraction of cellulose nanocrystals from pristine and carded hemp fibres. *Ind Crops Prod* 2014; 56: 175–186. DOI: [10.1016/j.indcrop.2014.03.006](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.03.006).
50. Akinjokun AI, Petrik LF, Ogunfowokan AO, et al. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from cocoa pod husk (CPH) biomass wastes. *Heliyon* 2021; 7(4): e06680. DOI: [10.1016/j.heliyon.2021.e06680](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06680).
51. Sangeetha VH, Varghese TO and Nayak SK. Value addition of waste cotton: effect of nanofibrillated cellulose on EVA/EVOH toughened polylactic acid system. *Waste Biomass Valorization* 2020; 11: 4119–4128. DOI: [10.1007/s12649-019-00738-2](https://doi.org/10.1007/s12649-019-00738-2).
52. Bhasney SM, Bhagabati P, Kumar A, et al. Morphology and crystalline characteristics of polylactic acid [PLA]/linear low density polyethylene [LLDPE]/microcrystalline cellulose [MCC] fiber composite. *Compos Sci Technol* 2019; 171: 54–61. DOI: [10.1016/j.compscitech.2018.11.028](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.11.028).
53. Naghmouchi I, Mutjé P and Boufi S. Olive stones flour as reinforcement in polypropylene composites: a step forward in the valorization of the solid waste from the olive oil industry. *Ind. Crops Prod* 2015; 72: 183–191. DOI: [10.1016/j.indcrop.2014.11.051](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.051).
54. Benyahia A, Merrouche A, Rahmouni ZEA, et al. Study of the alkali treatment effect on the mechanical behavior of the composite unsaturated polyester-alfa fibers. *Mechanics and Industry* 2014; 15(1): 69–73. DOI: [10.1051/meca/2013082](https://doi.org/10.1051/meca/2013082).
55. Yu T, Ren J, Li S, et al. Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites. *Compos Part A Appl Sci* 2010; 41(4): 499–505. DOI: [10.1016/j.compositesa.2009.12.006](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.12.006).
56. Gunti R, Ratna Prasad A and Gupta A. Mechanical and degradation properties of natural fiber reinforced PLA composites: jute, sisal, and elephant grass: mechanical and degradation properties of natural fiber reinforced PLA composites. *Polym Compos* 2016; 39: 1125–1136. DOI: [10.1002/pc.24041](https://doi.org/10.1002/pc.24041).
57. Bhiogade A and Kannan M. Studies on thermal and degradation kinetics of cellulose micro/nanoparticle filled polylactic acid (PLA) based nanocomposites. *Polym Polym Compos* 2021; 29: S85–S98. DOI: [10.1177/0967391120987170](https://doi.org/10.1177/0967391120987170).
58. Chieng BW, Ibrahim NA, Yunus W, et al. Poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: effects of graphene nanoplatelets. *Polymers* 2013; 6: 93–104. DOI: [10.3390/polym6010093](https://doi.org/10.3390/polym6010093).
59. Komal U, Lila M and Singh I. PLA/banana fiber based sustainable biocomposites: a manufacturing perspective. *Compos B Eng* 2019; 180: 107535. DOI: [10.1016/j.compositesb.2019.107535](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107535).
60. Zhang Q, Lei H, Cai H, et al. Microcrystalline cellulose, polylactic acid and polypropylene biocomposites and its morphological, mechanical, thermal and rheological properties. *Compos B Eng* 2019; 184: 107717. DOI: [10.1016/j.compositesb.2019.107717](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107717).
61. Zhang Q, Lei H and Cai H. Improvement on the properties of microcrystalline cellulose/polylactic acid composites by using activated biochar. *J Clean Prod* 2020; 252(8): 119898. DOI: [10.1016/j.jclepro.2019.119898](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119898).
62. Nur Diyana AF, Khalina A, Sapuan MS, et al. Physical, mechanical, and thermal properties and characterization of natural fiber composites reinforced poly(lactic acid): miswak (*Salvadora persica* L.) fibers. *Int J Polym Sci* 2022; 2022: 1–20. DOI: [10.1155/2022/7253136](https://doi.org/10.1155/2022/7253136).
63. Bajpai PK, Singh I and Madaan J. Tribological behavior of natural fiber reinforced PLA composites. *Wear* 2013; 297(1–2): 829–840. DOI: [10.1016/j.wear.2012.10.019](https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.10.019).
64. Awad S, Hamouda T, Midani M, et al. Polylactic acid (PLA) reinforced with date palm sheath fiber bio-composites: evaluation of fiber density, geometry, and content on the physical and mechanical properties. *J. Nat. Fibers* 2022; 20(1): 2143979. DOI: [10.1080/15440478.2022.2143979](https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2143979).

Article

Obtaining Cellulose Nanocrystals from Olive Tree Pruning Waste and Evaluation of Their Influence as a Reinforcement on Biocomposites

Sofía Jurado-Contreras ¹, Francisco J. Navas-Martos ¹, Ángeles García-Ruiz ², José A. Rodríguez-Liébana ¹ and M. Dolores La Rubia ^{2,3,*}

¹ Andaltec Technological Centre, Ampliación Polígono Industrial Cañada de la Fuente, C/Vilches 34, Martos, 23600 Jaén, Spain; sofia.jurado@andaltec.org (S.J.-C.); francisco-javier.navas@andaltec.org (F.J.N.-M.); jose-antonio.rodriguez@andaltec.org (J.A.R.-L.)

² Department of Chemical, Environmental and Materials Engineering, Campus Las Lagunillas, University of Jaén, 23071 Jaén, Spain; jogarcir@ujaen.es

³ University Institute for Research in Olive Grove and Olive Oil (INUO), Campus Las Lagunillas, University of Jaén, 23071 Jaén, Spain

* Correspondence: mdrubia@ujaen.es; Tel.: +34-953-212920

Abstract: The objective of this work is to improve the mechanical properties of polylactic acid (PLA) by incorporating cellulose nanocrystals (CNC) previously obtained from a cellulose pulp extracted from olive tree pruning (OTP) waste. Composites were manufactured by melt processing and injection moulding to evaluate the effect of the introduction of CNC with conventional manufacturing methods. This OTP-cellulose pulp was subjected to a further purification process by bleaching, thus bringing the cellulose content up to 86.1%wt. This highly purified cellulose was hydrolysed with sulfuric acid to obtain CNCs with an average length of 267 nm and a degradation temperature of 300 °C. The CNCs obtained were used in different percentages (1, 3, and 5%wt.) as reinforcement in the manufacture of PLA-based composites. The effect of incorporating CNC into PLA matrix on the mechanical, water absorption, thermal, structural, and morphological properties was studied. Maximum tensile stress and Young's modulus improved by 87 and 58%, respectively, by incorporating 3 and 5%wt. CNC. Charpy impact strength increased by 21% with 3%wt. These results were attributed to the good dispersion of CNCs in the matrix, which was corroborated by SEM images. Crystallinity index, glass transition, and melting temperatures were maintained.

Keywords: polylactic acid; composites; nanocellulose; olive tree pruning

Citation: Jurado-Contreras, S.; Navas-Martos, F.J.; García-Ruiz, Á.; Rodríguez-Liébana, J.A.; La Rubia, M.D. Obtaining Cellulose Nanocrystals from Olive Tree Pruning Waste and Evaluation of Their Influence as a Reinforcement on Biocomposites. *Polymers* **2023**, *15*, 4251. <https://doi.org/10.3390/polym15214251>

Academic Editor: Luis Alves

Received: 29 September 2023

Revised: 25 October 2023

Accepted: 26 October 2023

Published: 28 October 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

One of the main drawbacks of using petroleum-derived polymeric materials is the accumulation of waste derived from their use. The low biodegradability of these materials produces serious ecological imbalances and health risks [1,2]. In addition, these conventional plastics are non-renewable [3]. Currently, a large amount of research has been conducted to mitigate these problems in two main ways: (i) reuse and recycling of conventional plastics; (ii) manufacturing of new biodegradable polymeric materials (green composites) [2,4]. Biobased composites are hybrid materials that combine a polymeric matrix, from biological resources, with a suitable percentage of particles in order to obtain a material with improved properties. They have recently attracted increasing interest due to their good biocompatibility, low cost, density and toxicity, and biodegradability [5,6]. Among the most widely used biobased polymer matrices are starch, polylactic acid (PLA), and cellulose acetate [5,7].

50. Mandal, A.; Chakrabarty, D. Isolation of Nanocellulose from Waste Sugarcane Bagasse (SCB) and Its Characterization. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86*, 1291–1299. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.030>.
51. Frone, A.N.; Chiulan, I.; Panaitecu, D.M.; Nicolae, C.A.; Ghiurea, M.; Galan, A.-M. Isolation of Cellulose Nanocrystals from Plum Seed Shells, Structural and Morphological Characterization. *Mater. Lett.* **2017**, *194*, 160–163. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.02.051>.
52. Jiang, F.; Hsieh, Y.-L. Chemically and Mechanically Isolated Nanocellulose and Their Self-Assembled Structures. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *95*, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.022>.
53. Singh, H.; Kumar Verma, A.; Kumar Trivedi, A.; Gupta, M.K. Characterization of Nanocellulose Isolated from Bamboo Fibers. *Mater. Today Proc.* **2023**, in press. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.300>.
54. Dhali, K.; Daver, F.; Cass, P.; Adhikari, B. Isolation and Characterization of Cellulose Nanomaterials from Jute Bast Fibers. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 106447. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106447>.
55. Chirayil, C.J.; Joy, J.; Mathew, L.; Mozetic, M.; Koetz, J.; Thomas, S. Isolation and Characterization of Cellulose Nanofibrils from *Helicteres Isora* Plant. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *59*, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.04.020>.
56. Gao, A.; Chen, H.; Tang, J.; Xie, K.; Hou, A. Efficient Extraction of Cellulose Nanocrystals from Waste *Calotropis Gigantea* Fiber by SO₄2-/TiO₂ Nano-Solid Supercritical Catalyst Combined with Ball Milling Exfoliation. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *152*, 112524. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112524>.
57. Wang, I.; Zhu, X.; Chen, X.; Zhang, Y.; Yang, H.; Li, Q.; Jiang, J. Isolation and Characteristics of Nanocellulose from Hardwood Pulp via Phytic Acid Pretreatment. *Ind. Crops Prod.* **2022**, *182*, 114921. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114921>.
58. Theivasanthi, T.; Anne Christma, F.L.; Toyin, A.J.; Gopinath, S.C.B.; Ravichandran, R. Synthesis and Characterization of Cotton Fiber-Based Nanocellulose. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *109*, 832–836. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.054>.
59. Foo, M.L.; Ooi, C.W.; Tan, K.W.; Chew, I.M.L. A Step Closer to Sustainable Industrial Production: Tailor the Properties of Nanocrystalline Cellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunch. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 104058. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104058>.
60. Kassab, Z.; Abdellaoui, Y.; Salim, M.H.; Bouhfid, R.; Qaiss, A.E.K.; El Achaby, M. Micro- and Nano-Celluloses Derived from Hemp Stalks and Their Effect as Polymer Reinforcing Materials. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *245*, 116506. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116506>.
61. Lee, K.-Y.; Blaker, J.J.; Bismarck, A. Surface Functionalisation of Bacterial Cellulose as the Route to Produce Green Polylactide Nanocomposites with Improved Properties. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 2724–2733. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.08.016>.
62. Oksman, K.; Skrifvars, M.; Selin, J.-F. Natural Fibres as Reinforcement in Poly(lactic Acid) (PLA) Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 1317–1324. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00103-9).
63. Robles, E.; Urruzola, I.; Labidi, J.; Serrano, L. Surface-Modified Nano-Cellulose as Reinforcement in Poly(Lactic Acid) to Conform New Composites. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *71*, 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.075>.
64. Mulinari, D.; Voorwald, H.; Cioffi, M.O.; Rocha, G.; Silva, M. Surface Modification of Sugarcane Bagasse Cellulose and Its Effect on Mechanical and Water Absorption Properties of Sugarcane Bagasse Cellulose/HDPE Composites. *Bioresources* **2010**, *5*, 661–671. <https://doi.org/10.15376/biores.5.2.661-671>.
65. Xu, J.; Xu, X.; Xu, C.; Jing, Y.; Shentu, B. Preparation and Characterization of Micro/Nanocellulose Reinforced PVDF/Wood Composites. *Int. J. Biol. Macromol.* **2022**, *220*, 766–774. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.08.105>.
66. Tardy, B.L.; Yokota, S.; Ago, M.; Xiang, W.; Kondo, T.; Bordes, R.; Rojas, O.J. Nanocellulose–surfactant interactions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2017**, *29*, 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.02.004>.
67. Meng, W.; Zhang, X.; Hu, X.; Liu, Y.; Zhang, J.; Qu, X.; Abdel-Magid, B. Mechanical Properties and Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Poly(lactic Acid) Modified by Polyacrylic Elastomers and Cellulose Nanocrystals. *Polymers* **2023**, *15*, 3767. <https://doi.org/10.3390/polym15183767>.
68. Haafiz, M.K.M.; Hassan, A.; Zakaria, Z.; Inuwa, I.M.; Islam, M.S.; Jawaid, M. Properties of Poly(lactic Acid) Composites Reinforced with Oil Palm Biomass Microcrystalline Cellulose. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *98*, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.CARBPOL.2013.05.069>.
69. Ruz-Cruz, M.A.; Herrera-Franco, P.; Flores-Johnson, E.; Moreno-Chulim, M.V.; Galera-Manzano, L.M.; Valadez, A. Thermal and Mechanical Properties of PLA-Based Multiscale Cellulosic Biocomposites. *J. Mater. Res. Technol.* **2022**, *18*, 485–495. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.072>.
70. Voronova, M.; Surov, O.; Afineevskii, A.; Zakharov, A. Properties of Polyacrylamide Composites Reinforced by Cellulose Nanocrystals. *Heliyon* **2020**, *6*, e05529. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05529>.
71. Bitinis, N.; Verdejo, R.; Bras, J.; Fortunati, E.; Kenny, J.M.; Torre, L.; López-Manchado, M.A. Poly(Lactic Acid)/Natural Rubber/Cellulose Nanocrystal Bionanocomposites Part I. Processing and Morphology. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *96*, 611–620. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.068>.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Article

Manufacture and Characterization of Recycled Polypropylene and Olive Pits Biocomposites

Sofía Jurado-Contreras ¹, Francisco J. Navas-Martos ² , José A. Rodríguez-Liebana ² , Alberto J. Moya ^{1,3}  and M. Dolores La Rubia ^{1,3,*} 

¹ Department of Chemical, Environmental and Materials Engineering, Campus Las Lagunillas, University of Jaén, 23071 Jaén, Spain

² Andaltéc Technological Centre, Ampliación Polígono Industrial Cañada de la Fuente, C/Vilches 34, 23600 Martos, Spain

³ University Institute for Research in Olive Grove and Olive Oil (INUO), Campus Las Lagunillas, University of Jaén, 23071 Jaén, Spain

* Correspondence: mdrubia@ujaen.es; Tel.: +34-953-212920

Abstract: The present work studies the use of olive pit (OP) as a reinforcement in the manufacture of composites based on a post-consumer recycled polypropylene (rPP). In this way, it is feasible to provide added value from olive pits, a by-product resulting from the olive industry operations, while promoting the circular economy and reducing the use of fossil-based polymers. For this purpose, suitable samples were manufactured using 25 wt% and 40 wt% of OP. Additionally, the effect of incorporating additives was studied: (a) a process control additive (PA), and (b) a coupling agent of maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP). The results showed an improvement in Young's and flexural modulus with the OP addition. The incorporation of PA did not present any significant improvement in the properties of the materials, nevertheless it facilitated the biocomposite manufacturing process. As for the coupling agent, it significantly improved the mechanical properties, achieving the best results with the addition of the two types of additives and 40 wt% of OP. Moreover, the thermal properties were maintained, and there was an increase in crystallinity in all composites compared to rPP. According to the results of the fracture surface analysis, the coupling agent improves reinforcement-polymer matrix cohesion.

Keywords: olive pits; biocomposites; recycled polypropylene; MAPP; mechanical properties



Citation: Jurado-Contreras, S.; Navas-Martos, F.J.; Rodríguez-Liebana, J.A.; Moya, A.J.; La Rubia, M.D. Manufacture and Characterization of Recycled Polypropylene and Olive Pits Biocomposites. *Polymers* **2022**, *14*, 4206. <https://doi.org/10.3390/polym14194206>

Academic Editor: Nadka Tz. Dintcheva

Received: 11 September 2022

Accepted: 5 October 2022

Published: 7 October 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The circular economy emerges as an effective tool to face the economic mechanisms and development processes implemented so far, which have led to the ecological depletion of the planet [1]. Polymer materials have represented a breakthrough for society, allowing the production of an endless number of low-cost and highly useful products. However, their inert nature and their resistance to biodegradation can generate a serious environmental problem derived from the management of their waste. At present, the disposal of polymer waste in controlled landfills does not guarantee an adequate procedure from the point of view of sustainability. In addition, other alternatives for managing this waste, such as mechanical recycling and incineration, are not always adequate solutions for the problems it poses. Therefore, the development of biocomposite materials represents an effective option to adequately manage this plastic waste [2]. That is why, among the actions contemplated, in the circular economy, is the ability to reuse polymeric materials and the manufacture of biocomposites to reduce environmental impact [1]. The Circular Economy Action Plan adopted in 2020 by European Economic and Social Committee highlights the use of biodegradable plastics or plastics with bio-based raw materials as one of the new challenges in terms of sustainability [3].

60. Gümtüş, B.E.; Yağci, Ö.; Erdoğan, D.C.; Tasdemir, M. Dynamical Mechanical Properties of Polypropylene Composites Filled with Olive Pit Particles. *J. Test. Eval.* **2019**, *47*, 4. [[CrossRef](#)]
61. Anukam, A.I.; Mamphweli, S.N.; Reddy, P.; Okoh, O.O. Characterization and the Effect of Lignocellulosic Biomass Value Addition on Gasification Efficiency. *Energy Explor. Exploit.* **2016**, *34*, 865. [[CrossRef](#)]
62. Sclavons, M.; Laurent, M.; Devaux, J.; Carlier, V. Maleic Anhydride-Grafted Polypropylene: FTIR Study of a Model Polymer Grafted by Ene-Reaction. *Polymer* **2005**, *46*, 8062. [[CrossRef](#)]
63. Ragunathan, S.; Zainal, M.; Kamarudin, H.; Sam, S.T.; Ismail, H. The Effect of Polypropylene Maleic Anhydride on Polypropylene/(Recycled Acrylonitrile Butadiene Rubber)/(Sugarcane Bagasse) Composite. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2017**, *23*, 228. [[CrossRef](#)]
64. Ndiaye, D.; Diop, B.; Thiandoume, C.; Fall, P.A.; Farota, A.K.; Tidjani. Morphology and Thermo Mechanical properties of wood polypropylene composites. In *Polypropylen*; Dogan, F., Ed.; Intech Open Access: London, UK, 2012; pp. 415–428.
65. Minggang, L.; Xin, W.; Jie, L.; Tao, T. Synergetic Effect of Epoxy Resin and Maleic Anhydride Grafted Polypropylene on Improving Mechanical Properties of Polypropylene/Short Carbon Fiber Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2014**, *67*, 212–220. [[CrossRef](#)]
66. Arráez, F.J.; Ávila, M.; Arnal, M.L.; Müller, A.J. Study of the Influence of Pro-Oxidant Additives During the Oxodegradation of Polypropylene and High Impact Polystyrene Films. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* **2018**, *38*, 31–42.
67. Zainal, M.; Aihsan, M.Z.; Mustafa, W.A.; Santiagoo, R. Experimental Study on Thermal and Tensile Properties on Polypropylene Maleic Anhydride as a Compatibilizer in Polypropylene/Sugarcane Bagasse Composite. *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.* **2018**, *43*, 141–148.
68. Laske, S.; Kracalik, M.; Gschweil, M.; Feuchter, M.; Maier, G.; Pinter, G.; Thomann, R.; Friesenbichler, W.; Langecker, R. Estimation of Reinforcement in Compatibilized Polypropylene Nanocomposites by Extensional Rheology. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *111*, 2253–2259. [[CrossRef](#)]
69. Nosova, N.; Roiter, Y.; Samaryk, V.; Varvarenko, S.; Stetsyshyn, Y.; Minko, S.; Stamm, M.; Voronov, S. Polypropylene Surface Peroxidation with Heterofunctional Polyperoxides. *Macromol. Symp.* **2004**, *210*, 229–348. [[CrossRef](#)]



Article

Effect of Olive Pit Reinforcement in Polylactic Acid Biocomposites on Environmental Degradation

Sofía Jurado-Contreras ¹, Francisco J. Navas-Martos ¹, José A. Rodríguez-Liébana ¹ and M. Dolores La Rubia ^{2,3,*}

- ¹ Andaltec Technological Centre, Ampliación Polígono Industrial Cañada de la Fuente, C/Vilches 34, 23600 Martos, Spain; sofia.jurado@andaltec.org (S.J.-C.); francisco-javier.navas@andaltec.org (F.J.N.-M.); jose-antonio.rodriguez@andaltec.org (J.A.R.-L.)
- ² Department of Chemical, Environmental and Materials Engineering, Campus Las Lagunillas, University of Jaén, 23071 Jaén, Spain
- ³ University Institute of Research on Olive and Olive Oils (INUO), Campus Las Lagunillas, University of Jaén, 23071 Jaén, Spain
- * Correspondence: mdrubia@ujaen.es; Tel.: +34-953-212920

Abstract: Polylactic acid (PLA) is a biomaterial widely used as an alternative to petroleum-based polymeric matrices in plastic components. PLA-based biocomposites reinforced with lignocellulosic waste are currently receiving special attention owing to their mechanical properties, low toxicity, recyclability, and biodegradability. The influence of the percentage of waste on their properties and resistance to degradation are some of the points of great relevance. Therefore, a series of PLA-based biocomposites containing different percentages of olive pits (5, 15, 25 and 40% wt.) were manufactured and characterized both (a) immediately after manufacture and (b) after one year of storage under environmental conditions. The results obtained were analyzed to evaluate the influence of the incorporation of olive pits on the resistance to degradation (measured through Carbonyl Indices, CI), mechanical properties (tensile, flexural and impact strength), structure (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR; and, X-ray Diffraction, XRD), morphology (Scanning Electron Microscopy, SEM) and water absorption capacity of the manufactured materials. PLA degradation, corroborated by Differential Scanning Calorimetry (DSC), FT-IR, and XRD, resulted in a decrease in tensile and flexural strengths and an increase in the tensile and flexural moduli. This trend was maintained for the biocomposites, confirming that reinforcement promoted the PLA degradation.

Keywords: olive pit; polylactic acid; biocomposites; degradation



Citation: Jurado-Contreras, S.; Navas-Martos, F.J.; Rodríguez-Liébana, J.A.; La Rubia, M.D. Effect of Olive Pit Reinforcement in Polylactic Acid Biocomposites on Environmental Degradation. *Materials* **2023**, *16*, 5816. <https://doi.org/10.3390/ma16175816>

Academic Editor: Andrea Sorrentino

Received: 31 July 2023

Revised: 18 August 2023

Accepted: 22 August 2023

Published: 24 August 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Globally, 140 million tons of fossil-origin polymers are generated annually. The production of this type of plastic results in a large amount of wastage. In 2050, the annual production of 850 million tons of this waste is estimated [1]. Green biocomposites play a key role in reducing environmental problems related to plastic waste [2]. Polylactic acid (PLA) is one of the most widely produced bioplastics worldwide. Although this polymer is used in high-end applications, it is expensive to produce. Advancements in the production of PLA from corn starch and sugar cane have led to a reduction in its cost and increased its possible applications, such as in automotive components, food packaging, and the textile industry, among others. PLA has interesting properties such as biocompatibility, elasticity, thermoplastic behavior, good moldability, and rigidity [1,3]. However, it also has some limitations such as high brittleness, sensitivity to enzymatic and environmental degradation, and low resistance to impact [4].

The introduction of reinforcements of lignocellulosic origin is a practice for improving the mechanical, physical, and thermal properties of PLA without compromising its design and manufacturing capacity [4]. In addition, natural fibers, such as those derived from

23. ISO 179-1:2023; Plastics—Determination of Charpy Impact Properties—Part 1: Non-Instrumented Impact Test. ISO: Geneva, Switzerland, 2023.
24. Kósikova, B.; Slávikova, E. Use of lignin and pla as renewable additives of polypropylene films. *Wood Res.* **2011**, *56*, 393–402.
25. UNE-EN ISO 62:2008; Plastics—Determination of Water Absorption. ISO: Geneva, Switzerland, 2011.
26. Fehri, S.; Cinelli, P.; Colletti, M.; Anguillesi, I.; Lazzeri, A. Thermal Properties of Plasticized Poly (Lactic Acid) (PLA) Containing Nucleating Agent. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* **2016**, *7*, 85–88. [\[CrossRef\]](#)
27. Gullón, P.; Gullón, B.; Astray, G.; Carpena, M.; Fraga-Corral, M.; Prieto, M.A.; Simal-Gandara, J. Valorization of by-products from olive oil industry and added-value applications for innovative functional foods. *Food Res. Int.* **2020**, *137*, 109683. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
28. Valvez, S.; Maceiras, A.; Santos, P.; Reis, P.N.B. Olive Stones as Filler for Polymer-Based Composites: A Review. *Materials* **2021**, *14*, 845. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
29. Rodríguez, G.; Lama, A.; Rodríguez, R.; Jiménez, A.; Guillén, R. Fernández-Bolaños. Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 5261–5269. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
30. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D.H.; Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* **2007**, *86*, 1781–1788. [\[CrossRef\]](#)
31. Wan, L.; Zhang, Y. Jointly modified mechanical properties and accelerated hydrolytic degradation of PLA by interface reinforcement of PLA-WF. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2018**, *88*, 223–230. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
32. Karamanlioglu, M.; Alkan, Ü. Influence of time and room temperature on mechanical and thermal degradation of PLA. *Therm. Sci.* **2019**, *23*, 51. [\[CrossRef\]](#)
33. Perez, A.; Ramírez-Herrera, V.; Fuentes, F.; Rodrigue, D.; Silva, J.; Robledo-Ortiz, J. Crystallinity and impact strength improvement of wood-poly(lactic acid) biocomposites produced by rotational and compression molding. *Maderas Cienc. Tecnol.* **2021**, *23*, 1–16. [\[CrossRef\]](#)
34. Hegyesi, N.; Zhang, Y.; Kohári, A.; Polyák, P.; Sui, X.; Pukánszky, B. Enzymatic degradation of PLA/cellulose nanocrystal composites. *Ind. Crops Prod.* **2019**, *141*, 111799. [\[CrossRef\]](#)
35. Liu, W.; Zhang, S.; Yang, K.; Yu, W.; Shi, J.; Zheng, Q. Preparation of graphene-modified PLA/PBAT composite monofilaments and its degradation behavior. *J. Mater. Res. Technol.* **2022**, *20*, 3784–3795. [\[CrossRef\]](#)
36. Ramle, S.F.M.; Ahmad, N.; Fazita, M.; Zahidan, N.; Boon, J.G. Physical properties and soil degradation of PLA/PBAT blends film reinforced with bamboo cellulose. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **2020**, *596*, 012021. [\[CrossRef\]](#)
37. Zhao, Y.; Qiu, J.; Feng, H.; Zhang, M.; Lei, L.; Wu, X. Improvement of tensile and thermal properties of poly(lactic acid) composites with admicellar-treated rice straw fiber. *Chem. Eng. J.* **2011**, *173*, 659–666. [\[CrossRef\]](#)
38. Bhigade, A.; Kannan, M. Studies on thermal and degradation kinetics of cellulose micro/nanoparticle filled polylactic acid (PLA) based nanocomposites. *Polym. Polym. Compos.* **2021**, *29*, 85–98. [\[CrossRef\]](#)
39. Wang, F.; Nan, Z.; Sun, X.; Liu, C.; Zhuang, Y.; Zan, J.; Dai, C.; Liu, Y. Characterization of degradation behaviors of PLA biodegradable plastics by infrared spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2022**, *279*, 121376. [\[CrossRef\]](#)
40. Fernández-Barranco, C.; Yebra-Rodríguez, A.; Jiménez-Millán, J.; Navas-Martos, F.J.; Yebra, A.; Koziol, A.E.; La Rubia, M.D. Photo-oxidative degradation of injection molded sepiolite/polyamide66 nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *189*, 105545. [\[CrossRef\]](#)
41. Hong, H.; Xiao, R.; Guo, Q.; Liu, H.; Zhang, H. Quantitatively Characterizing the Chemical Composition of Tailored Bagasse Fiber and Its Effect on the Thermal and Mechanical Properties of Polylactic Acid-Based Composites. *Polymers* **2019**, *11*, 1567. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
42. Fernández-Calderón, C.; Romero-Guzmán, D.; Ferrández-Montero, A.; Pérez-Giraldo, C.; González-Carrasco, J.L.; Lieblich, M.; Benavente, R.; Ferrari, B.; González-Martín, M.L.; Gallardo-Moreno, A.M. Impact of PLA/Mg films degradation on surface physical properties and biofilm survival. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2020**, *185*, 110617. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
43. Upadhyay, R.K.; Mishra, A.K.; Kumar, A. Mechanical Degradation of 3D Printed PLA in Simulated Marine Environment. *Surf. Interfaces* **2020**, *21*, 100778. [\[CrossRef\]](#)
44. Podkościelna, B.; Gargol, M.; Goliszek, M.; Klepka, T.; Sevastyanova, O. Degradation and flammability of bioplastics based on PLA and lignin. *Polym. Test.* **2022**, *111*, 107622. [\[CrossRef\]](#)
45. Scaffaro, R.; Lopresti, F.; Botta, L. Preparation, characterization and hydrolytic degradation of PLA/PCL co-mingled nanofibrous mats prepared via dual-jet electrospinning. *Eur. Polym. J.* **2017**, *96*, 266–277. [\[CrossRef\]](#)
46. Elsayy, M.A.; Kim, K.; Park, J.; Deep, A. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *79*, 1346–1352. [\[CrossRef\]](#)
47. Iñiguez-Franco, F.; Auras, R.; Burgess, G.; Holmes, D.; Fang, X.; Rubino, M.; Soto-Valdez, H. Concurrent solvent induced crystallization and hydrolytic degradation of PLA by water-ethanol solutions. *Polymer* **2016**, *99*, 315–323. [\[CrossRef\]](#)
48. Wolf, M.; Gil-Castell, Ó.; Cea, J.; Carrasco, J.; Ribes, A. Degradation of Plasticized Poly(lactide) Composites with Nanofibrillated Cellulose in Different Hydrothermal Environments. *J. Polym. Environ.* **2022**, *31*, 2055–2072. [\[CrossRef\]](#)

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

ANEXO MENCIÓN INDUSTRIAL



Universidad de Jaén

Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales

María Dolores La Rubia García profesora Titular de Universidad, del Departamento Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, tutora y directora de la tesis de la alumna Sofia Jurado Contreras, solicita con el siguiente informe que esta Tesis Doctoral pueda ser considerada con Mención Industrial. En este sentido, desea trasladar a la Comisión Académica del programa de doctorado las siguientes consideraciones:

Expone:

Que existe una entidad externa, Fundación Andaltec I+D+i, que ha mostrado su interés en que la Tesis Doctoral de Sofia Jurado Contreras se desarrolle en las líneas de investigación de interés de la empresa. Para ello, propone que Francisco Javier Navas Martos, codirector de la Tesis, supervise los trabajos de investigación desarrollados en dicha Tesis Doctoral.

La Fundación Andaltec I+D+i, ha propuesto que la Tesis Doctoral de Sofia Jurado Contreras como un desarrollo experimental dentro del proyecto liderado por Andaltec: “Aprovechamiento de Residuos Industriales para la FABricación de COMposites Poliméricos “ARIFACOP” concedido en la convocatoria de subvenciones destinada a Centros Tecnológicos de la provincia de Jaén para contribuir a la competitividad de los distintos sectores económicos, en el marco del Plan de Empleo y Empresa de la Provincia de Jaén en el año 2022 y cuyos objetivos se describen en la Memoria resumida del proyecto (ANEXO).

Que la doctoranda cumple con los requisitos para la Mención Industrial:

- a) La existencia de un contrato laboral entre Andaltec y la doctoranda.
- b) La doctoranda participa en un proyecto de desarrollo experimental que se desarrolla en la empresa y que tiene relación directa con la tesis que realiza. Esta relación directa se acredita mediante la memoria que se presenta en el ANEXO.



Universidad de Jaén

Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales

Solicita:

Se valore la Memoria justificativa de la relación directa del proyecto ARIFACOP con la Tesis Doctoral y se tengan en cuenta lo expuesto en este informe para la Mención Industrial de la Tesis Doctoral.

Jaén 6 de septiembre de 2023

JURADO
CONTRERAS
SOFIA -
77370547L

Firmado
digitalmente por
JURADO CONTRERAS
SOFIA - 77370547L
Fecha: 2023.09.07
21:38:03 +02'00'

Doctoranda

Firmado por LA RUBIA GARCIA MARIA
DE LOS DOLORES - ***1839** el día
7 de septiembre 2023 con un
certificado emitido por AC FNMZ
Usarcon

Tutora

NAVAS
MARTOS
FRANCISCO
O JAVIER -
77337440D

Firmado
digitalmente
por NAVAS
MARTOS
FRANCISCO
JAVIER -
77337440D

Directores

ANEXO

MEMORIA JUSTIFICATIVA DE LA RELACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL CON EL PROYECTO ARIFACOP

El desarrollo de la Tesis Doctoral titulada APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS DEL OLIVAR PARA EL DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS, se está realizando en el marco del proyecto liderado por la Fundación Andaltéc: Aprovechamiento de Residuos Industriales para la Fabricación de COMposites Poliméricos "ARIFACOP". Este proyecto, concedido en la convocatoria de subvenciones destinada a Centros Tecnológicos de la provincia de Jaén para contribuir a la competitividad de los distintos sectores económicos, en el marco del Plan de Empleo y Empresa de la Provincia de Jaén en el año 2022, tiene como objetivo principal desarrollar y fabricar materiales compuestos innovadores de base polimérica utilizando residuos procedentes de industrias localizadas en la provincia de Jaén como fuente de refuerzo, carga o precursor de las matrices poliméricas. Los residuos industriales que aborda el proyecto ARIFACOP son los procedentes del sector del olivar, industrias cervecera y papelera.

La Tesis Doctoral está abordando el uso de los residuos del olivar y las industrias afines para la obtención de composites para usos industriales concretos tales como automoción, muebles, envases, impresión 3D, entre otros.

La tesis se ha centrado en cuatro objetivos específicos del proyecto ARIFACOP que son:

- Desarrollar biocomposites poliméricos utilizando como carga y/o refuerzo hueso de aceituna (OE1).
- Reducir la cantidad de plásticos de origen fósil en los composites poliméricos finales (OE3).
- Fabricación de piezas prototipo a partir de los materiales desarrollados (OE4).
- Análisis de la influencia del aprovechamiento del residuo más viable en el impacto ambiental del material a través de un Análisis de Ciclo de Vida (OE5).

El presente proyecto y por tanto la Tesis Doctoral vinculada a él tienen una alta carga innovadora por varios motivos:

- Se pretende un uso alternativo para los residuos del olivar, buscando producir un incremento del valor añadido de los mismos y por tanto un aumento de la competitividad de las empresas que los generan.
- Se van a desarrollar materiales más sostenibles y con menor porcentaje de plásticos procedente de fuentes no renovables al incrementar el porcentaje de residuos presente

en el material final, reduciéndose de esta forma la dependencia de los recursos no renovables.

- Los materiales desarrollados presentan naturaleza polimérica y pueden ser procesados por las tecnologías y maquinaria convencionales de la industria de transformación de plásticos.
- Se pretende generar sinergias entre sectores muy potentes de nuestra provincia como es el agroalimentario y el sector del plástico.
- Se espera que los materiales resultantes provoquen una reducción de la huella ambiental como consecuencia de la reducción del porcentaje de materiales procedentes de fuentes no renovables presente en el composite final.
- Los productos fabricados con estos materiales serán más ligeros y con un menor consumo de recursos no renovables en su fabricación, por tanto, más rentable económicamente y más eficiente desde el punto de vista medioambiental.

En resumen, esta Tesis Doctoral vinculada al proyecto ARIFACOP pretende conseguir el aprovechamiento y revalorización de residuos industriales presentes en la industria jiennense con el objetivo de obtener materiales compuestos de base polimérica que a su vez pueden ser explotados en otro sector tan potente de la provincia como es el sector del plástico.

El desarrollo de estos materiales innovadores permitirá potenciar y consolidar la industria de la provincia de Jaén a nivel nacional e internacional, como una industria de referencia en el marco de los materiales poliméricos y la sostenibilidad medioambiental. Además, permitirá introducir el sector del plástico de la provincia en el marco de los biocomposites. Por tanto, este proyecto tendrá un impacto positivo en dos sectores estratégicos de la zona: por un lado, el sector del plástico, que representa un porcentaje importantísimo en el PIB de la provincia de Jaén; y por otro lado, el sector agroalimentario, clave para la provincia. El buen desarrollo del proyecto y la obtención de buenos resultados, podría dar lugar a la creación de una spin-off en la provincia de Jaén dedicada a la fabricación de los biocomposites poliméricos innovadores basados en los residuos industriales de la provincia.

Los trabajos desarrollados, hasta ahora, en el marco del proyecto ARIFACOP por la doctoranda Sofía Jurado Contreras han dado resultados muy relevantes que se han publicado en 3 artículos en revista indexadas en el JCR, siendo en dos de ellos la doctoranda primera autora.

Lista de publicaciones:

- **Jurado-Contreras, S.**; Navas-Martos, F.J.; Rodríguez-Liébana, J.A.; Moya, A.J.; La Rubia, M.D. Manufacture and Characterization of Recycled Polypropylene and Olive Pits Biocomposites. *Polymers* 2022, 14, 4206. <https://doi.org/10.3390/polym14194206>
- **Jurado-Contreras, S.**; Navas-Martos, F.J.; Rodríguez-Liébana, J.A.; La Rubia, M.D. Effect of Olive Pit Reinforcement in Polylactic Acid Biocomposites on Environmental Degradation. *Materials* 2023, 16, 5816. <https://doi.org/10.3390/ma16175816>
- Rodríguez-Liébana JA, Navas-Martos FJ, **Jurado-Contreras S**, et al. Manufacture and characterisation of polylactic acid biocomposites with high-purity cellulose isolated from olive pruning waste. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2023;0(0). doi:10.1177/07316844231162286



Fundación Andaltec I+D+i
PI Cañada de la Fuente
C/ Vilches 34
23600 MARTOS (Jaén) Spain
Tlf +34953 555 117
Fax +34953 555 118

Martos, a 19 de mayo de 2023

ASUNTO: Participación de Dña. Sofía Jurado Contreras en los proyectos ARIFACOP y LIFE COMPOLIVE.

Yo, Francisco Javier Navas Martos, representando a la entidad FUNDACIÓN ANDALTEC I+D+i en calidad de Jefe del Departamento de Nuevos Desarrollos, confirmo que Dña. Sofía Jurado Contreras ha participado activamente en la realización de los proyectos: (a) ARIFACOP "APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS INDUSTRIALES PARA LA FABRICACIÓN DE COMPOSITOS POLIMÉRICOS" (financiado por la Diputación de Jaén con referencia G-23492655) y LIFE COMPOLIVE "NEW GENERATION OF BIOCOMPOSITES BASED ON OLIVE FIBERS FOR INDUSTRIAL APPLICATIONS" (financiado por la Comisión Europea con referencia LIFE18 ENV/ES/000309 COMPOLIVE), ambos liderados por esta institución. Más concretamente, ha llevado actividades relacionadas con su Tesis Doctoral, estableciéndose un marco propicio para la condición de **Doctorado Industrial**.

Y para que conste, al objeto que pretenda, firmo este documento en lugar y fecha indicada en el encabezamiento

Atentamente,

Francisco Javier Navas Martos
Director del Departamento de Nuevos Desarrollos de ANDALTEC