

Treball de Fi de Grau

Titulació: Enginyeria Química

**AVALUACIÓ DE LA BIODEGRADACIÓ DE MESCLES
PLA/ABS EN ENTORNS NATURALS**

MEMÒRIA

Autor: Martí Callau Bonvehí

Director/s: Jordi Bou Serra

Ponent:

Convocatòria: Juny 2016



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Resum

Aquest és un projecte que està enfocat de cara l'estudi d'un seguit de polímers plàstics. El que s'estudiarà és la capacitat de degradació d'unes mostres determinades de mescles d'REX-PLA amb ABS, ABS pur, i REX-PLA pur.

Els mètodes emprats per determinar com de degradables són aquests plàstics seran dos diferents que intentaran simular unes condicions naturals. Per una banda sotmetrem un seguit de mostres a la radiació solar i a les inclemències del temps, i per altra disposarem unes mostres d'iguals dimensions i proporcions enterrades en uns tests amb un sòl biològicament actiu.

D'aquesta manera podrem veure en quin entorn les nostres mescles es veuen més afectades, i també podrem dir quina de les mostres resulta ser més o menys resistent a tals condicions.

Les mostres que emprarem correspondran a cadascuna de les setmanes que englobaran els tres mesos que dura el projecte, és a dir, que cada setmana extraurem una mostra i així en podrem avaluar l'evolució al llarg del temps.

Aquestes mostres seran analitzades i se'n podran realitzar les comparacions pertinents dels resultats obtinguts per pèrdua de massa, espectroscòpia IR i cromatografia GPC.

Finalment realitzarem un estudi econòmic i un estudi ambiental per tal de tenir una idea més complerta de la feina feta i de l'impacte generat durant aquest temps.

De les proves realitzades se n'han obtingut uns resultats, els quals indiquen que, en les deu setmanes que ha durat l'assaig, cap de les mostres que contenen ABS s'ha degradat significativament quan han estat enterrades al sòl. Per contra, REX-PLA sí que ho ha fet en una proporció petita.

En referència a les mostres exposades al sol, es pot concloure que el REX-PLA sí s'ha degradat apreciablement, especialment en el paràmetre de la massa molar. Per altra banda, les mostres que contenen ABS pateixen un fort esgrogueïment, que queda una mica suavitzat si conté agent compatibilitzant, el que indica que una bona mescla dels components (ABS i REX-PLA) millora les propietats del material final.

Sumari

RESUM	1
SUMARI	2
1. PREFACI	5
1.1. Origen del projecte.....	5
1.2. Motivació.....	5
2. INTRODUCCIÓ	7
2.1. Objectius del projecte.....	7
2.2. Abast del projecte	8
3. PLÀSTICS BIODEGRADABLES	9
3.1. Àcid làctic.....	9
3.2. Lactida	9
3.3. PLA (àcid polilàctic).....	10
3.4. Propietats d'un PLA estàndard	12
3.4.1. Propietats mecàniques.....	12
3.4.2. Propietats tèrmiques	13
3.5. REX-PLA.....	14
4. MESCLES DE PLÀSTICS	15
4.1. Mescles de PLA amb polímers comercials.....	17
4.1.1. Poliglicols:	17
4.1.2. L'acetat de polivinil (PVA):.....	17
4.1.3. Poliolefines:.....	18
4.1.4. Resines d'estirè:.....	18
4.1.5. Poliacetals:.....	18
4.1.6. Polimetacrilats:.....	19
4.1.7. Policarbonat:	19
4.1.8. ABS:.....	19
4.2. ABS, un plàstic amb bones propietats.....	20
4.3. Propietats d'un ABS estàndard.....	21
4.3.1. Propietats mecàniques.....	22
4.3.2. Propietats tèrmiques	22
4.4. Les mescles de REX-PLA/ABS	22
5. DEGRADACIÓ I BIODEGRADACIÓ DEL PLA	24
5.1. Mecànica de degradació.....	25
5.2. Normatives de degradació	27

5.2.1.	ASTM D5525	28
5.2.1.1.	Abast	28
5.2.2.	DIN EN ISO 17556.....	28
5.2.2.1.	Abast	28
5.2.2.2.	Principi.....	29
5.2.2.3.	Condicions experimentals	29
5.2.2.4.	Preparació del material experimental	29
5.2.2.5.	Material de referència.....	29
5.2.2.6.	Preparació del sòl.....	29
5.2.3.	OCDE 307.....	30
6.	DEGRADACIÓ PLA EN AMBIENTS NATURALS	31
6.1.	Preparació de les mostres	31
6.2.	Assaig de mostres enterrades	32
6.3.	Assaig de mostres exposades al sol.....	33
7.	TÈCNiques D'ESTUDI DE LA DEGRADACIÓ DEL PLA	34
7.1.	Pèrdua de massa.....	34
7.2.	Espectrometria IR	34
7.2.1.	Fonament teòric	34
7.2.1.1.	Model mecànic-quàntic de vibració	35
7.2.1.2.	Modes normals de vibració.....	35
7.2.1.3.	Bandes actives d'infraroig	36
7.2.2.	Preparació dels films.....	37
7.3.	GPC	37
7.3.1.	Fonament teòric	38
7.3.2.	Preparació de les mostres.....	39
8.	RESULTATS	41
8.1.	Evolució de la pèrdua de massa.....	41
8.1.1.	Mescla 70/30 (PLA/ABS)	41
8.1.2.	Mescla 70/27/3 (PLA/ABS/ABS+Anhídrid maleic).....	42
8.1.3.	Mescla 70/24/6 (PLA/ABS/ABS+Anhídrid maleic).....	43
8.1.4.	REX-PLA.....	44
8.1.5.	ABS.....	46
8.2.	Espectres IR	47
8.2.1.	Identificació dels pics	47
8.2.2.	Interpretació dels espectres	49

8.2.3.	Mescla 70/30/0.....	49
8.2.4.	Mescla 70/27/3.....	51
8.2.5.	Mostres 70/24/6	53
8.2.6.	Mostres REX-PLA.....	55
8.2.7.	Mostres ABS	56
8.3.	Cromatografia GPC	58
8.3.1.	Mescla 70/30/0.....	59
8.3.2.	Mescla 70/27/3.....	60
8.3.3.	Mescla 70/24/6.....	61
8.3.4.	REX-PLA.....	62
8.3.5.	ABS.....	63
8.4.	Esgroguement.....	64
8.4.1.	Mescla 70/30/0.....	64
8.4.2.	Mescla 70/27/3.....	65
8.4.3.	Mescla 70/24/6.....	66
8.4.4.	REX-PLA.....	67
8.4.5.	ABS.....	67
8.4.6.	Anàlisi de l'RGB	68
8.5.	Condicions de l'experiment.....	68
8.5.1.	Temperatura	69
8.5.2.	Humitat.....	70
8.5.3.	Precipitacions.....	71
8.5.4.	Irradiància Solar	71
9.	ESTUDI ECONÒMIC	73
9.1.	Cost material.....	73
9.2.	Cost humà.....	74
9.3.	Cost total	74
10.	ESTUDI AMBIENTAL	75
10.1.	Tractament de residus	75
10.2.	Emissió de compostos orgànics volàtils	75
11.	PLANIFICACIÓ DEL TREBALL	77
	CONCLUSIONS	78
	BIBLIOGRAFIA	80
	Referències bibliogràfiques	80

1. Prefaci

1.1. Origen del projecte

Aquest treball consisteix en una petita part d'un projecte dut a terme a l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, UPC, on l'objectiu principal és estudiar la capacitat de degradació de certes mescles de PLA, un plàstic biodegradable, amb ABS un polímer no degradable. També s'avaluarà l'efecte de la incorporació de petites proporcions de un nou polímer derivat del PLA, el REX-PLA. Aquest treball s'ha dut a terme en el marc del projecte de recerca finançat MAT2013-40730-P.

1.2. Motivació

Els plàstics, avui en dia, tenen gran importància en el món de la indústria, ja que són materials que poden prendre gran varietat de propietats segons la seva estructura. La gran varietat de plàstics és una conseqüència de la gran versatilitat d'aquests productes que poden obtenir-se sintèticament amb facilitat. A més a més, degut als seus baixos costos de producció, els darrers anys els plàstics han servit per substituir altres materials que podrien resultar més cars o de pitjors propietats.

Des de principis del segle XX han estat produint-se plàstics industrialment i cada cop les seves propietats són més bones (més resistents, més durs, etc.). La seva producció també han anat en augment i això ha ocasionat que s'arribin a generar grans quantitats de residus que poden arribar a ser un greu problema pels ecosistemes.

Per aquest motiu, els darrers anys, s'ha estat promocionant la investigació de polímers que puguin o bé ser totalment reciclables, o bé que puguin ser degradats i que d'aquesta manera, si no són reciclats, puguin causar el mínim impacte en la natura.

És per això que un plàstic com el PLA ha pres importància en el món dels polímers, però el fet de que sigui un plàstic poc resistent obliga a crear mescles i veure'n la degradació d'aquestes.

2. Introducció

En aquest treball es mostrarà el seguiment realitzat sobre unes mostres de diferents mescles de REX-PLA/ABS que han estat exposades a unes condicions naturals, simulant quina degradació podria experimentar en un sòl qualsevol, ja sigui enterrat o bé a la intempèrie.

Les mescles emprades seran 3:

- 70% ABS, 30% REX-PLA
- 70% ABS, 27% REX-PLA, 3% ABS contenint anhídrid maleic
- 70% ABS, 24% REX-PLA, 6 % ABS contenint anhídrid maleic

També prendrem ABS pur i PLA pur com a referències per comprovar quin dels plàstics és el que es degrada.

2.1. Objectius del projecte

Els objectius generals marcats per aquest treball són els d'estudiar el nivell de biodegradació que pot tenir un plàstic obtingut de la mescla d'un polímer biodegradable, com el REX-PLA combinat amb un de no degradable, l'ABS, el qual donarà les propietats mecàniques requerides a la mescla si està present en proporcions adequades. L'àmbit del treball serà estudiar la degradació per exposició a ambients naturals com la radiació solar o l'enterrament en sòls biològicament actius.

Els objectius específics són els següents:

- Desenvolupar els assaigs de degradació en sòls i per exposició solar a l'ETSEIB
- Estudiar la degradació per pèrdua de massa i pes molecular de mostres de REX-PLA mesclades amb ABS enterrades en sòls biològicament actius
- Estudiar la degradació per pèrdua de massa i pes molecular de mostres de REX-PLA mesclades amb ABS exposades al sol i a les inclemències atmosfèriques
- Avaluar els canvis químics per espectroscòpia IR de les mostres degradades
- Avaluar l'esgrogueïment de les mostres de mescles de REX-PLA/ABS exposades al sol

2.2. Abast del projecte

L'abast d'aquest treball és l'estudi d'una forma concreta d'avaluar la degradació de les mostres esmentades en l'apartat anterior quan aquestes estan exposades a unes condicions específiques. En aquest cas doncs les condicions seran dues de diferents: mostres enterrades en un sòl biològicament actiu o bé a l'aire lliure, a la intempèrie, i orientades de tal manera que rebin el major impacte o radiació del sol.

3. Plàstics biodegradables

3.1. Àcid làctic

L'àcid làctic és un àcid carboxílic òpticament actiu. Consta d'un grup hidroxil en el carboni adjunt al grup carboxil i això provoca que aquest carboni sigui un centre quiral i que la molècula tingui els seus consegüents enantiòmers: àcid L-làctic (isòmer L), que és el més comú i l'àcid (D)-làctic (isòmer D) que no és tan abundant.

Val a dir que l'àcid làctic és un compost químic important en molts processos bioquímics, que molts organismes poden arribar a sintetitzar, i que un gran nombre de éssers vius són capaços de metabolitzar.

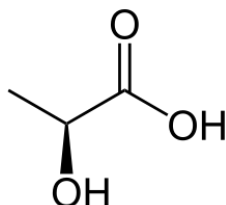


Figura 1: Àcid làctic

Aquest àcid làctic es pot obtenir molent aquelles plantes riques en midó extraient-ne d'aquesta manera un sucre no refinat, la dextrosa. Aquest sucre patirà un procés de fermentació i d'aquí n'apareixerà l'àcid làctic.

A partir d'aquest àcid és difícil produir un bon plàstic, ja que al polimeritzar aquesta molècula s'allibera H_2O que provoca una hidrolització de l'enllaç èster i com a conseqüència se n'obté un plàstic de baix pes molecular.

3.2. Lactida

La lactida és un derivat de l'àcid làctic, en concret, una molècula de lactida, és el resultat de la condensació controlada (menys de $200^{\circ}C$) de dues molècules d'àcid làctic.

L'obtenció de la lactida és important perquè és capaç de generar un plàstic de major pes molecular que el que s'obté mitjançant la polimerització de l'àcid làctic.

Per aconseguir el PLA la lactida es purificada a través d'una destil·lació al buit, generant una pasta o massa fosa sense dissolvent que donarà lloc a una molècula en forma d'anell que acabarà convertint-se en una cadena llarga de polímers de PLA mitjançant una polimerització.

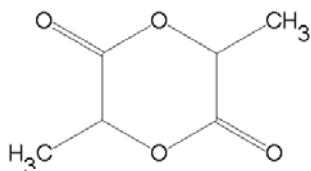


Figura 2: Lactida

D'aquest procés se'n recolliran les granes (petites boletes) i a partir d'aquestes s'elaboraran diferents plàstics amb diferents propietats segons l'interès que es tingui.



Figura 3: Granes de PLA

3.3. PLA (àcid polilàctic)

L'àcid polilàctic és un polímer (polièster) alifàtic, termoplàstic, amorf i semi-cristal·lí. Es va usar per primera vegada el 1960 amb el desenvolupament de les sutures biodegradables però en l'actualitat també s'estudia el seu paper en la alliberació controlada de fàrmacs i implants ossis reabsorbibles. També val a dir que és inodor, resistent a la humitat i al greix, també és clar i brillant. A més a més aporta característiques de barrera del gust i de l'olor.

Les característiques mecàniques, farmacèutiques i de bioabsorció depenen de paràmetres com la composició química, el pes molecular i de la addició de radicals en les seues cadenes. La degradació del PLA és més lenta si la cristal·linitat és elevada igual com si el pes molecular també ho és.

El PLA és un bioplàstic que és dels més usats en l'indústria dels plàstics en aquests moments i això és perquè es considera un material fàcilment degradable i no tòxic; a més a més, no és difícil ni car d'aconseguir.

Depenent del producte desitjat i els microorganismes estudiats es tria una matèria prima

diferent. La més estesa és la producció de PLA a partir de la dacsca. La dacsca és un derivat del blat de moro que fermenta i dona lloc a l'àcid làctic, el qual després reacciona formant un di-èster cíclic, conegut com a lactida.

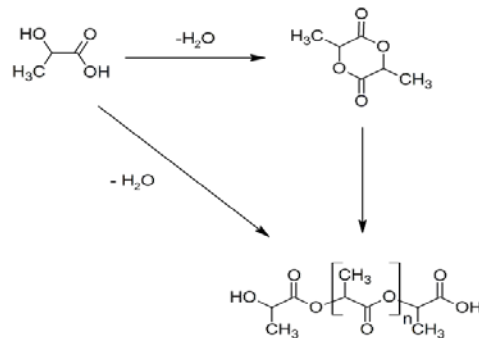


Figura 4: Formació de la lactida

L'àcid làctic es converteix en el dímer o el lactida que es purifica i es polimeritza a àcid poli-làctic sense necessitat de solvents. Els pesos moleculars del polímer PLA fabricats pel mètode de ROP ("ring-opening polymerization") poden ser controlat pel temps de residència, la temperatura, la concentració, i el catalitzador emprat. La proporció i la seqüència de d'àcid D- i L-làctic en el polímer final també es poden controlar.

El isomerisme òptic del PLA aporta una gran influència sobre el metabolisme del monòmer i les propietats del polímer resultant.[1]

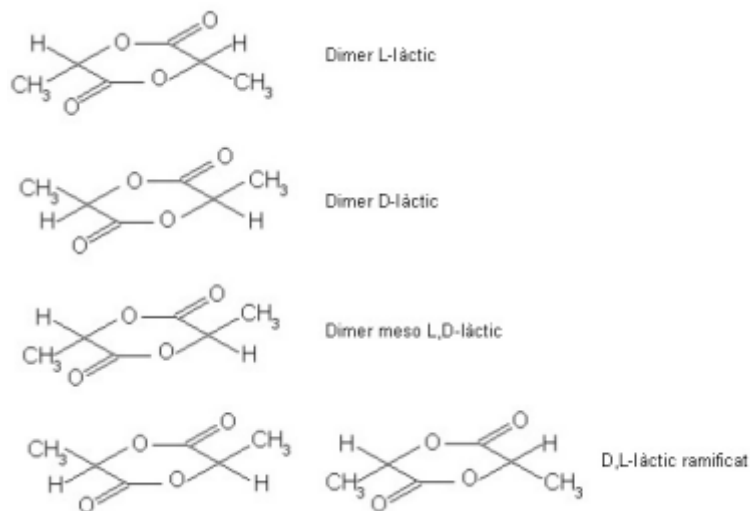


Figura 5: Monòmers que resulten de l'àcid làctic

3.4. Propietats d'un PLA estàndard

Taula 1: Taula de característiques generals d'un PLA estàndard

Propietats	
Fórmula química	$(C_3H_4O_2)_n$
Densitat	1.210–1.430 g/cm ³
Punt de fusió	150–160 °C
Solubilitat en aigua	Insoluble en aigua

3.4.1. Propietats mecàniques

Taula 2: Taula de propietats mecàniques d'un PLA estàndard

	Valor mínim	Valor màxim	Unitats
Resistència a flexió	0.89	1.03	MPa
Elongació	1.5	380	%
Resistència a l'impacte	0.16	1.35	J/cm
Resistència a la tracció	10	60	MPa
Mòdul de Young	350	2800	MPa

L'àcid polilàctic, en termes mecànics, és definit com un polímer termoplàstic amorf o semicristal·lí. Degut a la versatilitat de l'àcid polilàctic comentada anteriorment aquest compte amb unes propietats mecàniques comparables als polímers petroquímics excepte pel que fa a l'elongació, inconvenient que pot ser solucionat mitjançant la copolimerització o amb l'addició de plastificants.

Un PLA pot ser modificat per ser tan dur com un acrílic, tan tou com el polietilè, flexible com un elastòmer o pot ser processat per donar un ampli ventall de resistències. Així mateix com a propietats de caire general a l'àcid polilàctic se'l valora també per la seva suavitat, resistència al ratllat i al desgast. A més el PLA és inodor, resistent a la humitat i al greix, clar i brillant com el PS, aporta propietats de barrera del gust i la olor com el

PVC. És estable a la llum UV no decolorant-se i presenta una baixa inflamabilitat. També hem de destacar que és soluble en dissolvents com ara el tetrahidrofurà, benzè, acetonitril o dioxà, però és insoluble en etanol, metanol i hidrocarburs alifàtics.

Tot i que el PLA tingui unes propietats mecàniques semblants a altres polímers provinents de recursos no renovables, aquestes es veuen afectades en major mesura davant l'exposició a temperatures elevades de forma contínua.

3.4.2. Propietats tèrmiques

Les propietats tèrmiques més importants d'un polímer venen definides per la Tg i la Tm. La Tg és la temperatura de transició vítria (o glass transition temperature). És característica de polímers termoplàstics amorfs o semicristal·lins i es defineix com aquella temperatura en què el material passa de ser rígid a ser gomós. La Tm és la temperatura de fusió (o melting temperature), és característica de materials termoplàstics semicristal·lins i es defineix com la temperatura en què el material es fon, és a dir que esdevé un líquid.

Taula 3: Taula de propietats tèrmiques d'un PLA estàndard

	Valor mínim	Valor màxim	Unitats
Temperatura de transició vítria	45	65	°C
Temperatura de fusió	150	160	°C

Degut a la naturalesa quiral de l'àcid làctic, existeixen diferents formes de l'àcid polilàctic. El PLLA provinent de la polimerització de la L- Lactida presenta una temperatura de transició vítria compresa entre 60-65°C i una temperatura de fusió d'entre 150-160°C. Sabem per tant que les propietats de l'àcid polilàctic seran funció, no només de la llargada de cadena, si no també de la puresa òptica del material.

Els PLA comercials que podem trobar en el mercat estan formats per una mescla dels enantiòmers PLLA i el copolímer PDLLA, provinents de la polimerització dels enantiòmers de l'àcid làctic LLA i DLLA respectivament . El percentatge de cada un dels enantiòmers present en el PLA comercial serà el principal determinant de les propietats d'aquest. Els polímers derivats dels monòmers D i L són materials semicristal·lins. Un PLA amb més d'un 90% de PLLA tendeix a ser més cristal·lí que un PLA amb una puresa de PLLA

inferior, que tendeix a ser amorf. Així podem dir que la temperatura de fusió (T_m) i la temperatura de transició vítria (T_g) disminueixen al disminuir el percentatge de PLLA present en el PLA comercial. [2]

3.5. REX-PLA

El REX-PLA (reactive extruded PLA) és una modificació del PLA comercial que s'obté mitjançant una extrusió reactiva d'una etapa amb estirè glicidil acrilat, fet que li proporciona una estructura característica.

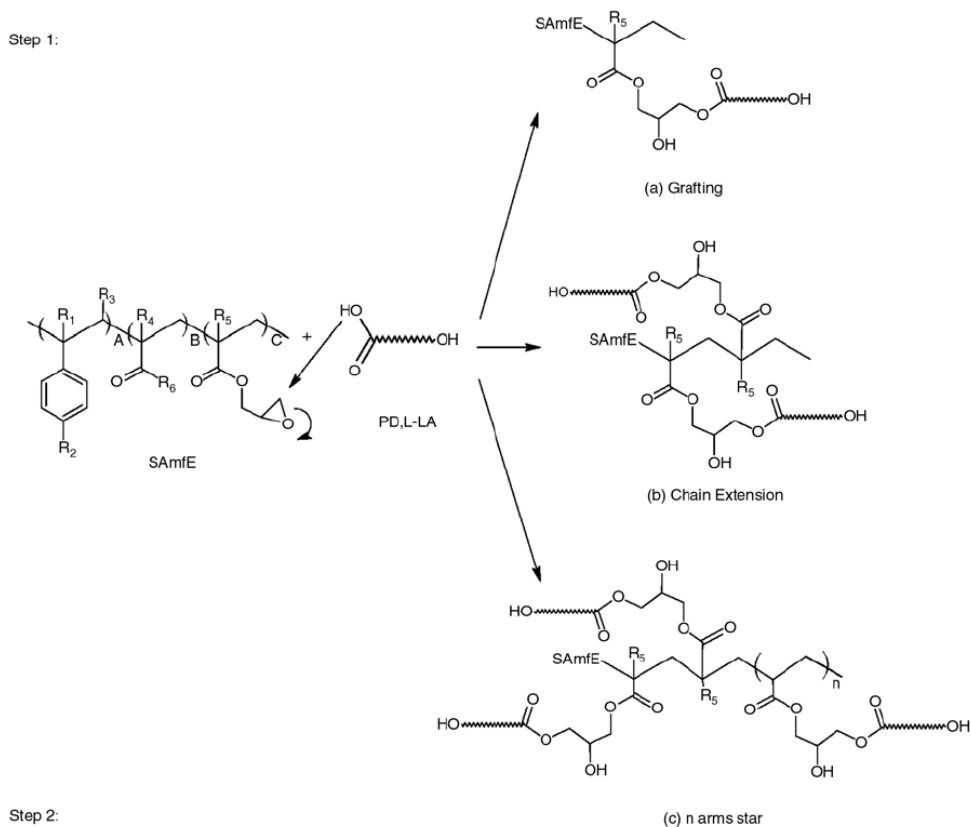


Figura 1: REX-PLA obtingut a partir d'un isòmer del PLA

Aquest material presenta propietats millors que el PLA comercial i actualment s'està investigant la seva aplicació en diversos objectes de plàstic. Malgrat tot, no es coneix perfectament el seu comportament davant la biodegradació i per això cal fer els assaigs que es presenten en aquest projecte.

Estudis anteriors realitzats en aquest mateix centre de la UPC indiquen que el REX-PLA és biodegradable però en un nivell inferior al PLA comercial. Per completar i quantificar amb certesa el grau de biodegradació del REX-PLA es duen a terme aquests experiments de biodegradació en entorns naturals. [3]

4. Mescles de plàstics

Malgrat les bones propietats físiques i reològiques que ofereix el PLA, s'han estat estudiant i treballant l'addició de diversos additius per tal d'aconseguir unes propietats millors per a àmbits més específics i així obtenir-ne, a partir del mateix PLA, un ampli rang de funcionalitats.

La mescla de dos polímers pot ser miscible o bé immiscible, depenent de si les cadenes polimèriques que formen els respectius polímers són d'una sola fase homogènia o de fases separades amb dominis individuals provinents dels dos components. És per això que apareix la terminologia referent a la "compatibilitat" o "incompatibilitat" per tal de definir com de bé es poden arribar a mesclar dos polímers diferents. Una mescla serà "compatible" quan aquesta és totalment miscible (una fase) a les interaccions i dona lloc a unes propietats físiques favorables.

Per altra banda, el terme "incompatible" serà emprat per aquelles mescles de dues fases o que resultin tenir unes propietats físiques pobres: laminació al rebre impactes, grans variacions de viscositat, de polaritat o d'estabilitat, etc.

Val a dir que la majoria de polímers no són miscibles amb d'altres polímers, i això es deu al fet de que els factors d'entalpia i/o entropia no siguin prou favorables. Hi ha una gamma de polímers amb sistemes miscibles, i tot i que aquests acaben tenint propietats similars als de la mitjana de polímers d'un sol component, ofereixen menys problemes pel que fa a l'aparença, direccionalitat de propietats i reologia.

Tot i això, la majoria de polímers comercials són, de fet, immiscibles (sistemes de dues fases), ja que disposen de propietats molt útils. És el cas de l'ABS i polièsters. L'avantatge que presenten aquestes mescles de dues fases, si s'optimitzen els factors de control, és el potencial per obtenir propietats majors o millors que les que ofereixen els components sols.

Per tal de realitzar una mescla de diferents polímers, s'han de tenir en compte molts factors per poder obtenir un polímer resultant amb unes propietats útils. Generalment, la barreja per fusió s'ha de dur a terme per sobre la temperatura de transició vítria del component amorfs i també per sobre de la temperatura de fusió dels polímers semi-cristal·lins, ja que d'aquesta manera es podrà controlar la viscositat resultant i obtenir la dispersió òptima.

Per les mescles de PLA el límit inferior de temperatura ronda els 180°C. Tots aquells polímers que requereixin altes temperatures de processament (>270°C) seran considerats mals candidats per a realitzar mescles amb el PLA, ja que donarien lloc a la degradació tèrmica d'aquest. En canvi, tots aquells polímers (o copolímers) amb un punt

de fusió inferior seran adequats com a candidats a la mescla. A més a més, el rati de viscositat que s'ha de buscar obtenir en la temperatura de processament entre el PLA fos i l'altre polímer hauria de ser d'un valor entre 0.1 i 10, cosa que permetrà obtenir una dispersió apropiada. Caldrà, també, variar tant la temperatura de processament com el pes molecular per poder millorar la barreja.

Per altra banda, per aconseguir una bona mescla, també prendrà importància l'ús d'un bon equipament, una òptima alimentació igualment que el control de les condicions d'altres processos.

Un altre aspecte que caldrà vigilar són els polímers amb un alt contingut d'aigua i additius nucleofílics, ja que provocaran pèrdues de massa molecular del PLA durant la composició i com a conseqüència sen derivarà una mescla amb unes propietats físiques pobres. En qualsevol cas, l'asseccament de tots els components serà essencial en tota mescla.

En el cas de les mescles de dues fases, immiscibles, trobem que tant la morfologia com les propietats físiques depenen i estan controlades per els ratis de pes (o volum), de viscositat i de la tensió de les interfacials de ambdós components.

En aquest treball estudiarem, en concret, mescles de PLA/ABS (dues fases) i en aquests casos, a baixos nivell d'un dels polímers o component, per exemple d'ABS, en la mescla farà que aquest es disposi en dominis petits tal i com mostra la figura 6. Per contra, si la quantitat d'ABS és major es disposarà tal com es mostra a la figura 7.

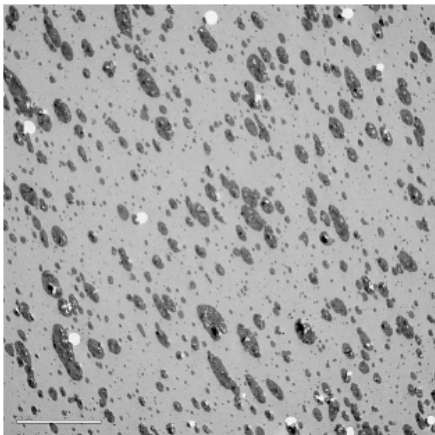


Figura 3: PLA amb baix contingut d'ABS (Nature Works, 2007. Technology Focus Report: Blends of PLA with Other Thermoplastics)

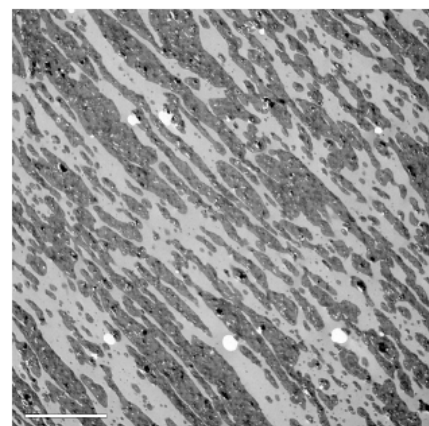


Figura 2: PLA amb gran quantitat d'ABS (Nature Works, 2007. Technology Focus Report: Blends of PLA with Other Thermoplastics)

Les propietats de cada mescla immiscible dependran, doncs, de la morfologia i de les propietats físiques de cada component juntament amb la capacitat d'adhesió entre dominis que puguin tenir aquests dos. Aquestes propietats, tant físiques com tèrmiques, variaran segons la proporció de cada component; ja que com major sigui la proporció d'un component, les propietats de la mescla seran més semblants a aquest.

Si la compatibilitat interfacial dels components del polímer no és prou bona, es produirà un fenomen de desunió de les dues fases al aplicar-hi petites tensions, seguit de l'aparició esquerdes.

Per tant, baixes tensions interfacials seran adequades per permetre una bona dispersió d'un polímer amb un altre i així mateix donar lloc a unes bones propietats físiques. [4]

4.1. Mescles de PLA amb polímers comercials

4.1.1. Poliglicols:

L'òxid de polietilè (PEO) i l'òxid de polipropilè (PPO) s'han barrejat amb PLA. Generalment els glicols de baix pes molecular (300-1000 pes molecular) són miscibles amb PLA però el PPO es converteix immiscible degut al seu alt pes molecular. Aquests polímers, especialment PEO, s'utilitzen per augmentar la velocitat de transmissió d'aigua i de bio-degradació del PLA. També es poden utilitzar com a plastificants polimèrics per reduir el mòdul de Young i augmentar la flexibilitat.

Pel que fa als polietilenglicols (PEG) d'alt pes molecular (20.000) se sap que són miscibles en PLA fins aproximadament un 50%, però per sobre d'aquest nivell, el PEG es cristal·litza i es redueix la ductilitat de la mescla.

4.1.2. L'acetat de polivinil (PVA):

Un altre polímer notificat a ser miscible amb el PLA és el PVA. Només s'observa una temperatura de transició vítria en cadascuna de les proporcions que pugui tenir una mescla, amb una constant disminució d'aquesta fins al voltant de 37°C a 100% PVA. A baixos nivells de PVA (5-10%) s'augmenta la resistència a la tracció d'allargament del PLA alhora que redueix significativament la taxa de pèrdua de pes durant la biodegradació. Quan el PVA és hidrolitzat parcialment a polivinil alcohol d'etil-co-vinil, la barreja es converteix en immiscible al voltant del 10% en contingut d'alcohol vinílic.

4.1.3. Poliolefines:

A causa de la significativa diferència en la polaritat entre el PLA i les poliolefines (polipropilè i polietilè), les barreges d'aquests components donen lloc a sistemes incompatibles amb males propietats físiques. Tot i això, combinacions de tres components, com ara el metacrilat de glicidili amb polietilè, s'han utilitzat amb cert èxit.

El grup epoxi a la PE pot reaccionar amb el grup àcid del PLA, formant un polímer d'empelt que resideix en la interfase dels dos components, la reducció de la energia interfacial i l'augment de l'adhesió de la combinació de dues fases. bloc també s'han sintetitzat per separat i s'afegeix a les mescles de PLA i poliolefines, augmentant la seva ductilitat significativament.

4.1.4. Resines d'estirè:

Resines de poliestirè i poliestirè d'alt impacte (High Impact Polystyrene, HIPS) són polímers no-polars i, generalment, no acostumen a ser gaire compatibles per realitzar barreges amb PLA.

La tensió interfacial entre PLA i poliestirè ha estat mesurada prenent valors al voltant de $5,4 \cdot 10^{-5}$ N/cm (utilitzant el tècnica de fibra incrustada). Aquesta pobra adhesió condueix a una reducció de les propietats físiques. Per tant, aquelles resines que presentin altes proporcions de PLA, resultaran tenir pitjors propietats físiques que les que no en disposen; és per això que no serà convenient, normalment, realitzar tal mescla.

4.1.5. Poliacetals:

Una sèrie de mescles de polímers que contenen PLA i acetals, juntament amb additius i càrregues addicionals, han estat patentades.

Són mescles que han resultat tenir bona resistència a la calor entre d'altres propietats. A més a més, aquelles mescles amb un contingut de fins el 30% d'acetal tenen la qualitat de ser transparents, cosa que els hi dona un valor afegit i a la vegada indica que el PLA i els acetals són una mescla miscible.

Val a dir, però, que els acetals són molt inestables en presència d'àcid, generant formaldehid que acabarà donant lloc a escumes i/o fumants. Per aquest motiu caldrà vigilar la formació d'àcids alhora de processar el PLA; l'ús d'agents tampons o neutralitzants seran de gran ajut en aquest aspecte.

4.1.6. Polimetacrilats:

El PLA sembla ser miscible amb polimetilmetacrilat (PMMA) entre altres acrilats i copolímers de metacrilats. Només s'observa una temperatura de transició vítria (T_g) en cadascuna de les diverses mescles de PLA / PMMA.

En aquest aspecte trobem que el PMMA eleva la T_g de la barreja, però redueix la velocitat de cristallització de PLA, que pot ser perjudicial per a una alta productivitat en parts cristallitzades. Els films de barreges de PMMA / PLA són transparents i tenen altes elongacions, cosa que remarca que es tracta d'una mescla miscible. També s'ha demostrat que la barreja de PLA amb resines d'acrilat d'alt pes molecular afecten significativament la reologia i augmenten l'extensibilitat de la fosa de PLA.

4.1.7. Policarbonat:

El policarbonat (PC) es combina amb PLA amb la intenció de poder prendre avantatge de la seva resistència a la calor i la seva tenacitat. El PC també és molt fàcil de modificar amb no-halògens retardants de flama i *Fujitsu* i *Toray* han desenvolupat una barreja 50/50 de PC i PLA que conté agents de resistència a la ignició dissenyats per a ordinadors portàtils. Aquesta composició té la capacitat de ser resistent a la calor i resistent a la flama.

La incorporació d'alts nivells de policarbonat en el PLA (> 50%) requereix temperatures de processament prop de la temperatura de descomposició tèrmica de PLA, pel que es fa difícil preparar aquests tipus de mescles. Els baixos nivells de policarbonat (per exemple 20%) donen lloc a barreges opaques.

4.1.8. ABS:

ABS amb alt contingut de cautxú (50-85% cautxú), és emprat per augmentar la duresa del PLA aconseguint-se, generalment, grans resultats. Pel que fa a l'ABS amb continguts de cautxú del 5 al 22%, també serveixen per fer mescles amb PLA.

La temperatura de fusió de processament d'ambdós components són similars, cosa que permet la fàcil barreja d'aquests. Tot i això aquesta barreja no resulta ser miscible i acaba donant lloc a mescles opaques i amb unes propietats físiques i tèrmiques que són les que s'esperen de la barreja de dues fases.[4]

4.2. ABS, un plàstic amb bones propietats

L'ABS (acrylonitrile butadiene styrene), o acrilonitril butadiè estirè, és un polímer termoplàstic amorf utilitzat àmpliament en la indústria del plàstic, bàsicament per la producció d'articles d'ús domèstic i de consum. La seva lleugeresa juntament amb la seva capacitat de ser mollejat per injecció i després extruït el fan molt útil per la fabricació de productes com ara canonades, para-xocs dels automòbils, instruments musicals i molts d'altres.

Està classificat com un copolímer estirènic ja que s'obté de la polimerització de l'estirè amb l'acrilonitril amb presència del butadiè, estructures dels quals es representen a la figura 9. Les proporcions de cada un poden variar però generalment es troben al voltant d'un 15-35% pel cas de l'acrilonitril, un 5-30% de butadiè i entre 40-60% d'estirè.

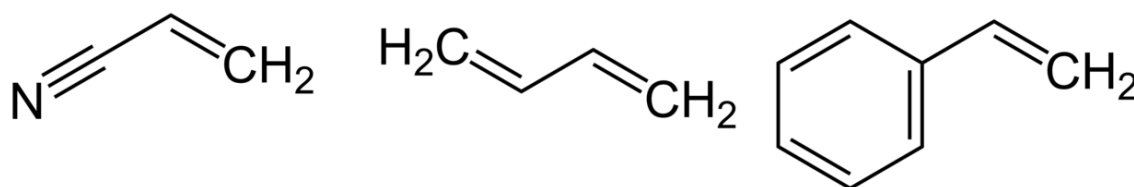


Figura 9: Acrilonitril, butadiè i estirè respectivament

El resultat d'aquesta polimerització és un ter-polímer amb una estructura de dues fases, on l'estirè i l'acrilonitril formen una matriu contínua, el que es coneix com la fase SAN (styrene-acrylonitrile resine, o resina d'estirè-acrilonitril) juntament amb la fase interna, dispersada per la matriu formada pel butadiè. De fet, l'ABS es pot considerar un polímer SAN en el qual se li afegeix una fase de butadiè.

Aquesta fase SAN té unes propietats similars al poliestirè: és transparent, brilla i és dur. També té una gran estabilitat, un gran mòdul elàstic i permet l'obtenció acabats de superfície de gran qualitat. Pel que fa a l'acrilonitril es pot dir que és el component que proporciona gran resistència tèrmica i duresa, però per altra banda també és responsable de la fragilitat d'aquest. La fase de butadiè serà emprada per resoldre aquest punt en contra de la fragilitat donant una bona resistència als impactes i una bona duresa inclús a baixes temperatures.

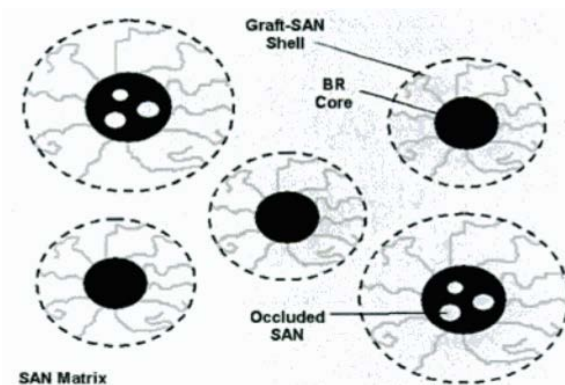


Figura 10: Fase SAN

Les propietats de cada tipus d'ABS dependran de les proporcions de cada monòmer. La morfologia del material i del nivell d'interacció entre la fase interna i la matriu també seran rellevants en aquestes propietats. Aquesta dependència de les propietats respecte a les proporcions de cada monòmer queda representada en la següent figura (Figura 11).

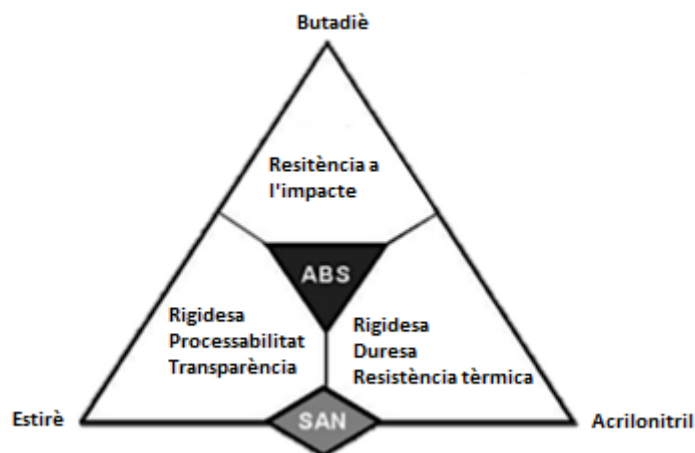


Figura 11: Propietats que aporta cada monòmer

4.3. Propietats d'un ABS estàndard

Taula 4: Taula de les característiques generals d'un ABS

Propietats	
Fórmula química	$(C_8H_8 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N)_n$
Densitat	1,060 – 1,080 g/cm ³
Punt de fusió	Indeterminat, és un polímer amorf
Solubilitat en aigua	Insoluble en aigua

4.3.1. Propietats mecàniques

Taula 5: Taula de les propietats mecàniques d'un ABS

	Valor mínim	Valor màxim	Unitats
Resistència a la tracció	42,5	44,8	MPa
Elongació	23	25	%
Mòdul de Young	2,25	2,28	GPa
Resistència a la flexió	60,6	73,1	MPa
Resistència a l'impacte	2,46	2,94	J/cm

4.3.2. Propietats tèrmiques

	Valor mínim	Valor màxim	
Temperatura de transició vítria	100	110	°C
Temperatura de fusió	Indeterminada	Indeterminada	°C

La temperatura de fusió per un ABS no té cap valor estipulat ja que aquesta pot variar molt depenent de la composició i la proporció dels monòmers que el conformen.[5]

4.4. Les mescles de REX-PLA/ABS

Al Centre Català del Plàstic de Terrassa s'han desenvolupat unes mescles REX-PLA amb ABS comercial amb propietats millorades. Aquests "blends" s'han preparat per extrusió reactiva a partir de REX-PLA i ABS de fonts diferents:

Per una banda, unes mescles contenen només el REX-PLA i ABS, mesclats a la

màquina d'extrusió. Per millorar la compatibilitat de les mescles entre el PLA i l'ABS s'ha estudiat, a més, la incorporació d'anhídrid maleic, un agent que facilita la mescla termodinàmica entre el PLA i l'ABS. En principi, la compatibilitat entre els components de mescla donaria lloc a materials amb millors propietats, però no és evident aquest resultat a nivell de degradació o biodegradació.

5. Degradació i biodegradació del PLA

La biodegradació del PLA, com per a altres polímers, està influenciada per la morfologia de l'estat sòlid, el grau de cristal·linitat, estructura química primària, com ara la presència de grups funcionals, i l'equilibri de hidrofilitat-hidrofobicitat de PLA.

El grau de cristal·linitat és el principal factor determinant de la velocitat de biodegradació dels polímers sòlids (Mochizuki i Hiramí, 1997). En conseqüència, mentre s'intenta estudiar els efectes de l'estructura química en la degradació, és important que es compleixi que els graus de cristal·linitat de les varies mostres siguin pràcticament iguals. D'altra manera se'n podrien extreure conclusions errònies pel que fa a la identitat del factor dominant que afecta al grau de degradació de polímers sòlids.

En general l'escissió de la cadena principal del PLA té lloc allà on es localitzen els enllaços èsters, donant pas a la formació d'oligòmers. Per tant, el nombre d'oligòmers generats després de l'escissió de la cadena dependrà del nombre d'enllaços èster presents en la cadena principal del PLA.

Normalment, la biodegradació es produeix en tres passos. En el primer, té lloc la despolimerització; tot seguit, en el segon pas, la despolimerització del PLA genera àcid làctic. Finalment, en l'últim pas, l'àcid làctic es consumeix en el cicle de l'àcid cítric on es descompon en CO_2 i H_2O amb presència d'un enzim produït pels microorganismes.

La biodegradació del PLA es desenvolupa per dos camins: la degradació enzimàtica i la degradació no-enzimàtica (procés químic, típicament per hidròlisi).

EL principal mètode de degradació d'homopolímers basats en àcid làctic és la hidròlisi, la qual es pot dividir en 3 etapes importants:

- Procés de degradació per difusió d'aigua en el material (inicialment en les zones més amorfes) seguit d'una hidròlisi
- Fragmentació del material a Oligo-(àcid L-làctic) (OLLA).
- Finalment, a través de una hidròlisi més extensiva acompanyada per una fagocitosi, la difusió i el metabolisme

L'extensió de de la hidròlisi dependrà de la mida, l'hidrofilitat del polímer donat i de la cristal·linitat d'aquest. També influiran factors com ara el pH i la temperatura. Habitualment, el temps de degradació és més curt per aquells polímers de poc pes molecular, amb caràcter més hidròfil i més amorfs. Per tal d'aconseguir temps específics de degradació és comú recórrer a la copolimerització amb polímers amb determinats pesos moleculars i grups terminals.

Una vegada la poli-L-lactida, en medi aquós, pateix la hidròlisi enzimàtica i no-enzimàtica, s'experimenta una pèrdua de massa deguda a una major degradació sense subproductes perjudicials. Després de la degradació hidrolítica, el pes molecular de les partícules resultant disminueix i n'augmenta la cristal·linitat.

Enzims com les lipases o el polihidroxicanoat (PHA) despolimerases trenquen els enllaços èster del polièsters alifàtics com el PLA. Ara bé, l'acció d'aquests enzims dependrà fortament de la font de microorganismes.

Per altra banda, trobem que el grau de degradació enzimàtica serà menor si s'incrementa el grau de cristal·linitat del polímer. En casos on trobem dispositius grans fets de PLA, veiem que on es produeix una major degradació és dins del material i no pas en la zona de la superfície degut als efectes de l'autocatàlisi dels grups carboxílics.

Aquest grau de degradació no-enzimàtica també dependrà, òbviament, de les condicions de temperatura i humitat. A mesura que s'augmenten ambdues variables, el grau de degradació també augmenta.

Temperature	Onset of fragmentation	Onset of biodegradation
4°C 40°F	64 months	123 months
13°C 55°F	25 months	48 months
25°C 77°F	6 months	11.4 months
30°C 86°F	4.4 months	8.5 months
50°C 122°F	1.5 months	2.9 months
60°C 140°F	8.5 days	16 days
70°C 158°F	1.8 days	3.5 days

*In water.

Figura 4: Temps de vida del PLA [7]

5.1. Mecànica de degradació

Durant la primera fase de degradació, el pes molecular disminueix ràpidament juntament amb el pes total de la mostra. Per contra, en la segona fase el decrement del pes molecular es fa menys sever, i el mateix succeeix amb la pèrdua de pes global. Aquest fenomen és degut a la iniciació de la formació de monòmer. Durant la tercera i última fase, quan ja deixa d'experimentar una pèrdua de pes, s'observa que fins a un 50% del polímer s'ha convertit en monòmer.

Ara bé, la hidròlisi dels oligòmers solubles contínua, fins que es transformen en àcid làctic.

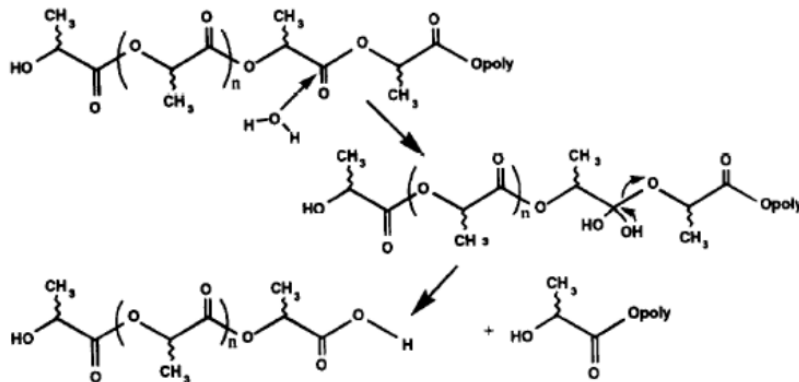


Figura 5: Trencament de les cadenes polimèriques. Hidròlisi dels enllaços èster.

Recentment, un gran nombre de publicacions han demostrat que les cinètiques de degradació no es poden només descriure per mitja de les ruptures espontànies de les cadenes, ja que hi ha un gran nombre de grups terminals que hi contribueixen amb força.

Tot i això una explicació mecànica és difícil de donar per tal fenomen, ja que les constants de velocitat estan influenciades per molts factors; entre ells l'accés a l'aigua del polímer, la mobilitat molecular, la constant local dielèctrica, el pH local, etc.

Evidentment, la contribució per part les escissions de final de cadena s'incrementa amb el decrement del pes molecular del polímer, ja que la fracció de grups finals de cadena augmenta com a conseqüència del procés de degradació. [6]



5.2. Normatives de degradació

Els assaigs de degradació i biodegradació de plàstics es poden dur a terme de formes molt diferents: en medi aquós, per compostatge, en medis orgànicament vius com plasma salí, en condicions naturals (mar, sols, exposició intempèrie,...), per reacció en enzims, i molts mes. Per això, molts d'ells s'han estandarditzat per poder controlar verdaderament els resultats i afirmar si un plàstic és o no biodegradable.

Algunes de les normes de biodegradació de plàstics són les següents:

INSTITUTION	TITLE	REFERENCE NUMBER
ASTM	Simulated landfill	ASTM D5525
	Aerobic microbial activity	ASTM D5247
	CO2 generation in aerobic environments including sewage sludge	ASTM D5209
	Activated sewage sludge	ASTM D5271
	Controlled composting	ASTM D5338.
ISO	Anaerobic biodegradation in a high solids sewerage environment	ISO 15985
	Controlled aerobic composting test	ISO 14855
	Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil	ISO 17556
	Biodegradability tests specific designed for polymeric materials	ISO 14851 and ISO 14852.
OECD	Ready Biodegradability	(301)
	Inherent Biodegradability	(302)
	Simulation Test	(303)
	Biodegradation in Soil	(304)
	Aerobic and anaerobic transformation in soil	(307).

A continuació passo a comentar algunes normes més interessants per aquest treball.

5.2.1. ASTM D5525

5.2.1.1. Abast

Aquesta pràctica cobreix l'exposició dels plàstics a un entorn de prova específica. L'entorn de prova és un reactor a escala de laboratori que simula un abocador amb activitat biològica millorada. L'activitat biològica es veu reforçada per l'addició d'humitat, lixiviats de recirculació, i escalfant a 35°C.

L'exposició de plàstic es produeix en presència d'un flux subterrani que dona lloc a una degradació anaeròbica. Els mitjans estàndard que s'utilitzen en la pràctica simulen un corrent de residus sòlids municipals. La pràctica permet l'ús d'altres mètodes per representar fluxos de residus particulars.

Aquesta pràctica proporciona mostres exposades durant diversos períodes per així comparar amb els controls aplicats. Aquest entorn de prova no necessàriament reproduïx les condicions que podrien ocórrer en un abocador especial.

5.2.2. DIN EN ISO 17556

5.2.2.1. Abast

Aquest estàndard internacional especifica un mètode per a determinar la biodegradació aeròbica final de materials plàstics a un terra mitjançant el mesurament de la demanda d'oxigen en un respiròmetre o la quantitat de diòxid de carboni després. Aquest mètode ha estat designat per tal de proporcionar un grau òptim de biodegradabilitat ajustant la humitat del terra emprat.

Si el terra usat no és adaptat adequadament, llavors, l'estudi simularà la biodegradació en un entorn natural.

Aquest mètode és aplicable per materials com:

- Polímers naturals o sintètics, copolímers o mesclades d'ambdós tipus
- Materials plàstics que continguin additius com ara plastificants o colorants
- Polímers solubles en aigua
- Materials que, sota les condicions experimentals, no inhibeixin l'activitat dels microorganismes presents al sòl.

5.2.2.2. Principi

El material plàstic, que és la principal font de carboni i energia, és mesclada amb el sòl. La mescla estarà en un recipient durant un cert període de temps on la quantitat de diòxid de carboni generada serà avaluada.

5.2.2.3. Condicions experimentals

Les condicions idònies són realitzar l'experiment en un lloc lliure de vapors tòxics i preferiblement amb un interval de temperatures d'entre 20-25 °C. Altres temperatures poden servir per experiments en altres condicions.

5.2.2.4. Preparació del material experimental

La quantitat de material a estudiar ha de ser suficient per poder superar qualsevol variació de diòxid de carboni o oxigen de l'entorn. Les proporcions adequades seran de 100 o 300 mg de plàstic a estudiar per 100 o 300 g de sòl respectivament.

El material a estudiar ha de ser utilitzat, preferiblement, en forma de pols, però també pot fer-se servir en forma de film, fragments o articles conformats.

Experiments recents han demostrat que el grau final de degradació del material és independent a la forma d'aquest. Tot i això, val a dir que la velocitat de degradació si que dependrà de la forma.

En cas de voler comparar diferents mescles, però, serà important que les mostres prenguin dimensions i formes similars.

Tanmateix, la forma, dimensió i tipus de recipients dependrà de la forma de la mostra a avaluar.

5.2.2.5. Material de referència

Per una anàlisi òptima dels resultats s'ha d'incloure en l'experiment un material del que se'n coneguin les cinètiques de biodegradació. Si és possible, la mida i la forma d'aquestes mostres de referència han de ser similars a la de les altres mostres.

5.2.2.6. Preparació del sòl

S'ha d'emprar sòl natural que vingui de boscos o camps, o també, depenent del propòsit de l'experiment, sòl que ja hagi estat exposat a un experiment amb el mateix material. Cal que les partícules que conformen aquest sòl siguin de un valor al voltant de 2 mm i que no hi hagin restes de plantes o sòlids orgànics per evitar que la seva descomposició afecti a l'esdevenir de l'experiment; també cal treure roques o altres materials inerts.

És important saber-ne les característiques, i per això s'ha d'analitzar les següents propietats:

- Capacitat de retenció de l'aigua
- pH
- contingut de material orgànic

5.2.3. OCDE 307

El mètode descrit en aquesta guia està dissenyada per avaluar la transformació aeròbica i anaeròbica de substàncies químiques a terra. Els experiments es duen a terme per determinar la taxa de transformació de la substància d'assaig, i la naturalesa i les taxes de formació i declivi dels productes de transformació, al qual les plantes i organismes del sòl poden estar exposats.

Aproximadament de 50 a 200 g de mostra de sòl (un sòl franc sorrenc o franc llimós o franc argilós o sorra) es tracten amb la substància d'assaig i es desen a la foscor, en flascons de tipus biomètric o en sistemes de flux continu en condicions controlades de laboratori.

També mostres de sòl tractades s'incuben en condicions de prova. Aquestes mostres s'utilitzen per a mesures de biomassa durant i al final dels estudis. Els estudis de la velocitat de degradació normalment no haurien d'excedir de 120 dies.

Els flascons d'incubació es retiren a intervals de temps apropiats i les mostres de sòl s'extreuen amb dissolvents apropiats, de diferent polaritat, i es van analitzant per a la substància d'assaig i/o productes de transformació. Els productes volàtils també es recullen per a la seva anàlisi utilitzant dispositius d'adsorció apropiats. Usant el material de ^{14}C , les diferents taxes de mineralització de la substància d'assaig es poden mesurar atrapant quantitat de $^{14}\text{CO}_2$ i un balanç de masses, incloent-hi la formació de residus lligats sòl, pot ser establerta.

6. Degradació PLA en ambients naturals

En aquest treball intentarem estudiar la degradació d'un seguit de mescles de PLA i ABS en dos entorns naturals diferents. Un dels experiments realitzats consta en estudiar l'evolució d'aquestes mescles quan estan exposades al sol, a la intempèrie.

Per altra banda, també hem fet el mateix per mostres que es troben enterrades en un sòl que ha estat elaborat seguint en la mesura possible les normes de la ISO 17556.

6.1. Preparació de les mostres

Les mostres de diferents mescles que han de ser objecte d'estudi han de complir certes proporcions per tal de poder obtenir uns bons resultats. Les condicions a que seran sotmeses no són agressives, i es per això que caldrà que siguin fines i amb una superfície de contacte amb l'entorn suficientment grans.

Les mides que es van estipular d'entrada per a les mescles van ser de 10cm de llarg per 1,5cm d'ample. El gruix, que ja venia determinat per el material que s'havia destinat per aquest experiment, d'uns pocs mil·límetres. D'aquesta manera, fent que totes les mostres de cada mescles tinguin les mateixes dimensions, s'evita que la forma o el pes tinguin influència a l'hora de degradar la mostra.

Ara bé, els films de PLA i d'ABS sols, del quals s'havien de preparar les mostres, eren de menor densitat que les de les mescles PLA/ABS i per això es va proposar que en el cas de les mostres de PLA i ABS sols les dimensions fossin una mica majors, per contrarestar el factor del pes (11cm x 2cm).

Els material que s'han emprat per l'estudi són:

- ABS pur marca Terluran GP22 d'Ineos (Rolle, Switzerland), provinent de la transformació d'aquest plàstic al CCP
- REX-PLA pur, provinent de la transformació d'aquest plàstic al CCP
- Una mescla de 70 % de REX-PLA amb 30 % d'ABS marca Terluran GP22 d'Ineos (Rolle, Switzerland), mesclat a una extrusora de doble fus del CCP
- Una mescla 70 % de REX-PLA amb 27 % d'ABS marca Terluran GP22 d'Ineos (Rolle, Switzerland) i un 3% d'ABS amb agent compatibilitzant (anhídrid maleic) marca Bondyram 6000 de Polyram (Israel), mesclat a una extrusora de doble fus del CCP

- Una mescla 70 % de REX-PLA amb 24 % d'ABS marca Terluran GP22 d'Ineos (Rolle, Switzerland) i un 6% d'ABS amb agent compatibilitzant (anhídrid maleic) marca Bondyram 6000 de Polyram (Israel), mesclat a una extrusora de doble fus del CCP

La selecció de les mostres permetrà estudiar l'efecte de l'ABS sobre la degradació del PLA, així com l'efecte de l'agent compatibilitzant sobre el REX-PLA.

Un cop decidides les mostres i les mides, es van preparar 21 mostres de cada polímer, 10 per cada experiment corresponents a cada una de les setmanes de duració de l'experiment i 1 com a referència sense degradar.

6.2. Assaig de mostres enterrades

Aquest estudi s'ha realitzat amb l'objectiu de veure com reaccionen un seguit de mostres de mescles de PLA/ABS en un entorn que es consideri natural. Per simular aquestes condicions s'han enterrat les mostres en uns tests omplerts amb substrat orgànic per a plantes (marca Compo-Sana) i també amb branquillons i altres fustes per tal de donar esponjositat.

Aquests test, però han de ser d'una alçada major a la de les mostres, per així poder cobrir tot a la mostra de terra. També és important mencionar que, per poder diferenciar a quina setmana correspon cada una, n'hauem de deixar un tros que sobresurti de la superfície que estarà adequadament marcat.



Figura 7: Tests etiquetats per tal de poder distingir les mostres enterrades



Figura 6: Tests amb les mostres enterrades no completament

A partir d'aquí només cal anar regant el test amb aigua destil·lada cada setmana per tal de mantenir unes condicions d'humitat que permetin als microorganismes seguir el seu cicle de vida. Cada setmana, a la vegada, se n'extreu una mostra de cada tipus plàstic. Per tenir constància de les condicions a les quals estaran exposades les mostres cal fer un recull de les variables climatològiques com ara la temperatura, la quantitat de pluja per metre quadrat, radiació solar, etc.

Cada cop que s'extregui una mostra es pesa i es guarda hermèticament per evitar que pateixi cap altre tipus de afectació.

6.3. Assaig de mostres exposades al sol

Un altra aspecte que es vol avaluar en aquest treball és la degradació que pot patir un plàstic al estar exposada a la llum solar directa.

Per poder dur a terme aquest experiment es va plantejar col·locar les mostres en un panell orientat de manera que li toqués el sol en la major mesura possible. Lligant les mostres, prèviament foradades, amb un filferro es va obtenir l'efecte desitjat.

Aquestes mostres, igualment, es van anar traient setmanalment, i tot seguit pesar i guardar hermèticament.

Val a dir que a part de rebre l'impacte del sol també van estar exposades a l'impacte del vent, pluja i inclús calamarsa.



Figura 9: Panell enginyat pel professor Bou



Figura 8: Zona d'un terrat de l'ETSEIB escollida per la realització de l'experiment

7. Tècniques d'estudi de la degradació del PLA

7.1. Pèrdua de massa

Per dur a terme una anàlisi quantitativa de la degradació de les mescles estudiades és adequat veure'n la pèrdua de massa soferta per cada mostra al final de l'experiment.

Per això es mesuren amb una precisió de grams amb 3 decimals la massa de cadascuna de les mostres abans de ser exposades a les condicions naturals durant el temps que correspongui. Un cop hagi passat aquest període, s'extrauran i es pesaran altre cop. Aquestes mostres estaran humides degut a la humitat del sòl i per això és indicar esperar a que aquestes s'assequin. D'altra manera estaríem pesant una humitat que originàriament no forma part del polímer.

Un cop totes les mostres han estat pesades es realitza el quocient entre massa inicial i massa final i se n'obté una relació, que al ser normalitzada, mostra amb claredat l'evolució de la pèrdua de massa de les mostres al llarg de les setmanes.

7.2. Espectrometria IR

7.2.1. Fonament teòric

L'espectroscòpia és una tècnica analítica que es basa en la detecció de l'absorció o l'emissió de radiació electromagnètica d'energia per part de la substància a analitzar. Cada substància té la capacitat de absorbir o emetre a una longitud d'ona determinada, i aquesta propietat la caracteritza. Gràcies a aquest fet és possible la diferenciació entre substàncies.

En concret l'espectrometria IR, o també coneguda com a espectrometria infraroja, contempla i treballa amb les longitud d'ona del rang d'infraroig. Aquesta regió es troba compresa aproximadament entre valors de nombre d'ona de 12800 a 10 cm^{-1} .

Aquesta regió es divideix en 3 sub-regions, IR proper (de 12800 a 4000 cm^{-1}), IR mitjà (de 4000 a 400 cm^{-1}) i IR llunyà (de 400 a 10 400 cm^{-1}).

És en el rang de IR mitjà on els espectròmetres treballen, i la seva gran visibilitat permet poder analitzar mostres en estat líquid, pols, pastes, dissolucions, gasos i, com serà el nostre cas, en films.

La radiació infraroja emesa interactua amb la mostra i provoca en aquesta alguna alteració. Aquesta alteració està relacionada amb els canvis d'estat vibracional de les molècules. L'espectre vibracional d'una molècula es considera una propietat física única i característica d'aquesta. És per això que s'anomena a l'espectre d'una molècula la seva "empremta dactilar", ja que comparant un espectre d'una mostra desconeguda i comparant-la amb una de referència pots arribar a distingir què la compon.

Malgrat aquest aspecte, s'ha de dir que no és tant fàcil assignar a cada banda que aparegui en l'espectre a un moviment atòmic específic. Això, de totes maneres, no és essencial a l'hora de realitzar anàlisis qualitius i quantitius.

7.2.1.1. Model mecànic-quàntic de vibració

Per entendre com es generen aquestes bandes val la pena entendre que motiva a una molècula a vibrar més o menys. En una molècula, a distàncies intermoleculars, hi ha un balanç de forces atractives degut a les masses dels àtoms (M_1 i M_2) i interaccions repulsives provocades pels electrons dels diferents àtoms.

Subministrant energia a aquesta molècula es trenca aquest equilibri de forces i apareixerà una vibració que dependrà de les masses dels àtoms i de la elasticitat (k) de l'enllaç que els uneix. Aquesta vibració s'expressa segons:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{equació 1})$$

$$\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \quad (\text{equació 2})$$

D'aquestes equacions se'n pot deduir que com més forts o més rígids siguin els enllaços químics, majors seran les freqüències observades. Per altra banda, masses atòmiques menors també tendiran a originar freqüències majors.

7.2.1.2. Modes normals de vibració

Les vibracions en molècules poliàtomiques són molt més complexes que en una simple molècula diatòmica que només pot vibrar en una manera.

El nombre de maneres independents de vibració en una molècula de N àtoms es calcula assumint que el moviment de cada àtom es pot descriure en termes de desplaçaments al llarg de tres direccions espacials, de manera que tindrem $3N$ desplaçaments a considerar (la molècula posseeix $3N$ graus de llibertat).

Tres combinacions d'aquests desplaçaments resulten en el moviment en l'espai de tota la molècula i per tant es corresponen amb translacions del seu centre de masses. Si la

molècula és no-lineal, altres tres combinacions de desplaçaments especifiquen la rotació de tota la molècula al voltant del seu centre de masses, pel que queden $3N-6$ combinacions de desplaçaments en els àtoms que deixen el centre de masses i l'orientació de la molècula inalterats.

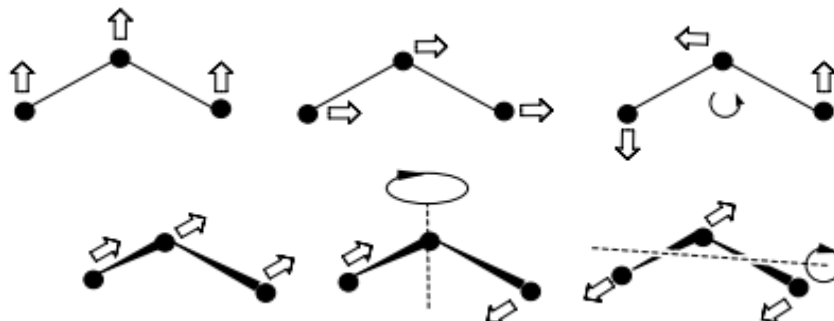


Figura 10: 3 modes normals corresponents amb translacions del seu centre de masses (a dalt) i $3 \times 3 - 6 = 3$ combinacions de desplaçaments amb el centre de masses inalterat (a baix)

A mesura que intervenen major nombre d'àtoms en la molècula augmenten el nombre de maneres normals i amb ells la dificultat de visualitzar-individualment. El coneixement de la simetria de la molècula com un tot i de la simetria de cada mode normal és crucial a l'hora de racionalitzar l'estudi de les vibracions moleculars.

7.2.1.3. Bandes actives d'infraroig

No totes els modes normals d'una molècula necessàriament apareixen en l'espectre com pics d'absorció.

- El requeriment general per absorbir radiació infraroja és que la vibració ha de produir un canvi net en el moment dipolar de la molècula.
- En molècules altament simètriques és freqüent que parells o tríades de maneres siguin idèntics. En aquest cas es diuen modes de vibració degenerats i donen lloc a una sola banda.
- Les vibracions que tenen freqüències molt properes solen aparèixer com una sola banda.
- Les vibracions que tenen poca intensitat poden no ser observades.

7.2.2. Preparació dels films

Per poder preparar un film que sigui de proporcions òptimes per a la lectura de l'espectre IR s'ha de procurar elaborar un film que sigui prou extens per tal de poder-se col·locar al punt de lectura de l'aparell, i també que sigui suficient prim per aconseguir reduir l'opacitat del plàstic. D'aquesta manera el raig de l'IR podrà traspasar-lo i aconseguir la lectura desitjada.

Per a obtenir aquests films primerament s'ha de preparar la dissolució. Una concentració de 50 g/L és la que va semblar més adequada i amb la que es van obtenir millors resultats.

Primerament, s'enrasen 1,5 mL amb una solució de cloroform, preparada prèviament, el recipient escollit per aquest procés mitjançant una pipeta Pasteur. Cal realitzar l'enrasat en una campana extractora per evitar la intoxicació per inhalació de cloroform.

Per tal d'aconseguir la concentració desitjada es necessiten 75 mg de mostra. Aquests 75 mg s'obtenen de retallar petits bocins de la mostra original (que té una massa d'1 g aproximadament).

Tot seguit, es deixa reposar per permetre que es dissolgui el polímer per efecte del cloroform i al cap d'unes hores, s'obté una pasta molt viscosa amb la que es poden fer els films.

Aquesta pasta s'aboca en un vidre llis i net i llavors s'expandeix amb l'ús d'una vareta de vidre, aconseguint d'aquesta manera una pel·lícula ben prima. Aquest procés s'ha de dur, també, en una campana extractora per evitar inhalar el cloroform que s'evapora de la pel·lícula.

Un cop tot el cloroform s'ha evaporat tenim la pel·lícula seca, el film. Llavors només cal desenganxar-lo del vidre amb ajuda d'una fulla tallant metàl·lica i ja es pot emprar per l'espectrometria.[8]

7.3. GPC

El GPC (Gel Permeation Chromatography) és un mètode basat en columnes de resina que serveix per a poder determinar els pesos moleculars de les mostres analitzades.

Un punt molt important a l'hora de caracteritzar un polímer és la mida molecular, ja que té una gran influència en les propietats d'aquest. És per mitja dels pesos moleculars com s'avalua la mida d'aquestes molècules.

Els polímers estan formats per molècules de diferents mides, és a dir, no tenen un tipus de molècula amb els seu corresponent pes molecular. És per això que existeix una distribució de pesos moleculars, que serà ponderada segons la concentració de cada mida de cadena.

Per tant, la caracterització de la mida mitja del polímer s'ha de fer per mitjà de mètodes estadístics: calculant el valor mitjà de mides del polímer.

En aquest mètode es consideren varis mitjanes estadístiques, donant lloc a diferents valors de pesos moleculars, els quals són complementaris per tal conduir a una bona anàlisi.

$$\overline{M}_n = \sum X_i \cdot M_i = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \text{ (equació 3)}$$

$$\overline{M}_w = \sum W_i \cdot M_i = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \text{ (equació 4)}$$

On:

$$\overline{M}_n = \text{Pes molecular mitjà en número} \left[\frac{g}{mol} \right]$$

$$\overline{M}_w = \text{Pes molecular mitjà en pes} \left[\frac{g}{mol} \right]$$

$$X_i = \text{Fracció molar de les molècules de mida } i \left[\frac{\text{mols de } i}{\text{mols totals}} \right]$$

$$W_i = \text{Fracció màssica de les molècules de mida } i \left[\frac{g \text{ de } i}{g \text{ totals}} \right]$$

$$M_i = \text{Pes molecular de les molècules de mida } i \left[\frac{g}{mols} \right]$$

$$N_i = \text{Número total de molècules de mida } i \left[mol \right]$$

Per explicar com són obtinguts aquests valors de pesos moleculars s'ha d'entendre el funcionament de la cromatografia de permeabilitat en gel (GPC).

7.3.1. Fonament teòric

El GPC és una tècnica cromatogràfica que separa les diferents molècules d'un polímer segons la seva mida en dissolució. El mecanisme consisteix en la capacitat que tenen les diferents molècules de entrar o no en els porus presents en el gel que conforma la columna cromatogràfica. Com més petites siguin les molècules més facilitat tindran per

quedar retingudes en els esmentats porus i, per tant, més temps romandran retingudes. Per contra, les molècules més grans que no càpiguen en els porus surten de la columna més ràpidament. Gràcies a aquest fenomen podrem separar les molècules segons la seva mida.

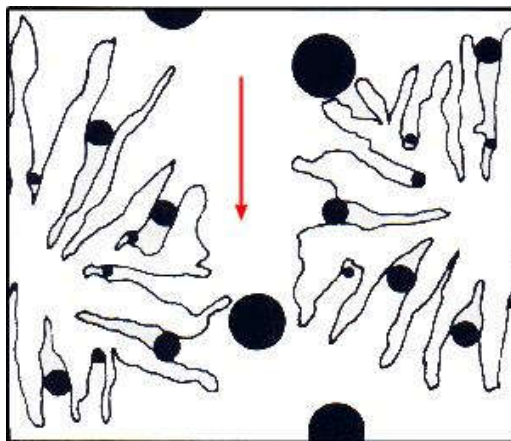


Figura 11: Resina o gel encarregada de retenir les molècules segons la seva mida

Ara bé, aquesta tècnica es tracta d'un mètode indirecta, la qual cosa comportarà un calibratge previ amb mostres de pes molecular conegut. Amb aquest pes molecular i el temps de retenció experimentat es realitza una relació que finalment porta al calibratge adequat.

7.3.2. Preparació de les mostres

Per permetre a l'instrument de GPC analitzar una mostra s'ha de preparar una dissolució d'aquesta en uns recipients específics adaptats. Aquests recipients han de contenir una concentració al voltant de 2 g/L. Al tenir una marca d'enrasat d'1.5 mL l'ideal és, doncs, preparar mostres de 3 mg.

Per obtenir aquest massa de les mostres simplement seguirem el procés descrit en la tècnica anterior, tallant una part de la mostra original i retallant aquest fins a obtenir el pes indicat.

La dissolució que emprarem és de cloroform, ja que permet dissoldre el polímer i a la vegada no interfereix en la lectura del GPC. La pipetejarem amb una pipeta Pasteur del vas de precipitats on hi tenim la dissolució i l'abocarem amb precisió al corresponent recipient.

8. Resultats

8.1. Evolució de la pèrdua de massa

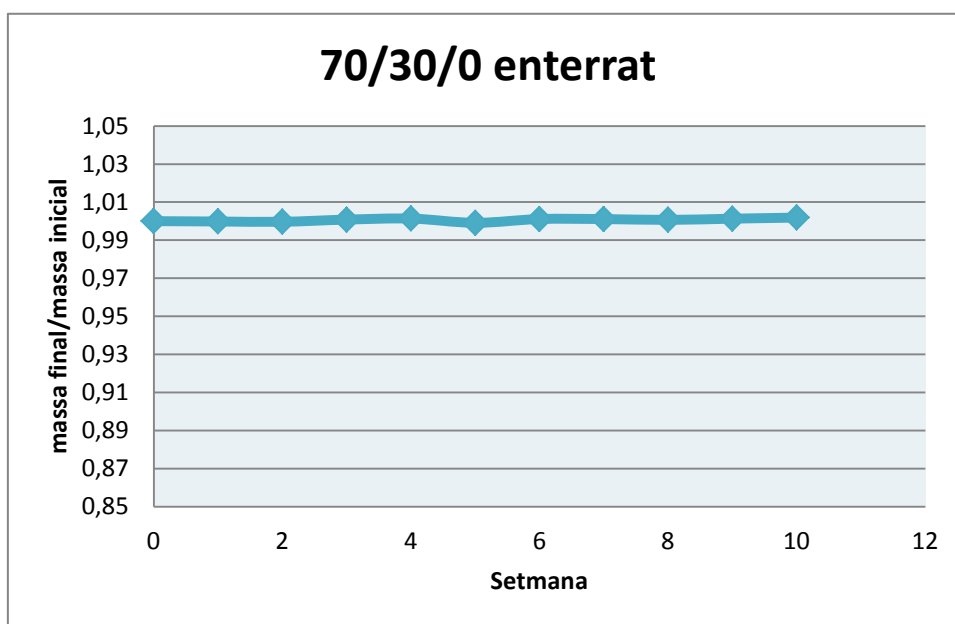
Tal i com s'ha explicat amb anterioritat, avaluant la pèrdua de massa que pateixen les mostres podrem determinar en certa manera, quant s'ha arribat a degradar la nostra mescla de polímers.

La millor manera de avaluar aquesta pèrdua de massa és calculant-ne el quocient que determina l'equació 3 i graficar-ho per tal de veure que és el que realment succeeix a mesura que avancen les setmanes amb una mateixa mostra.

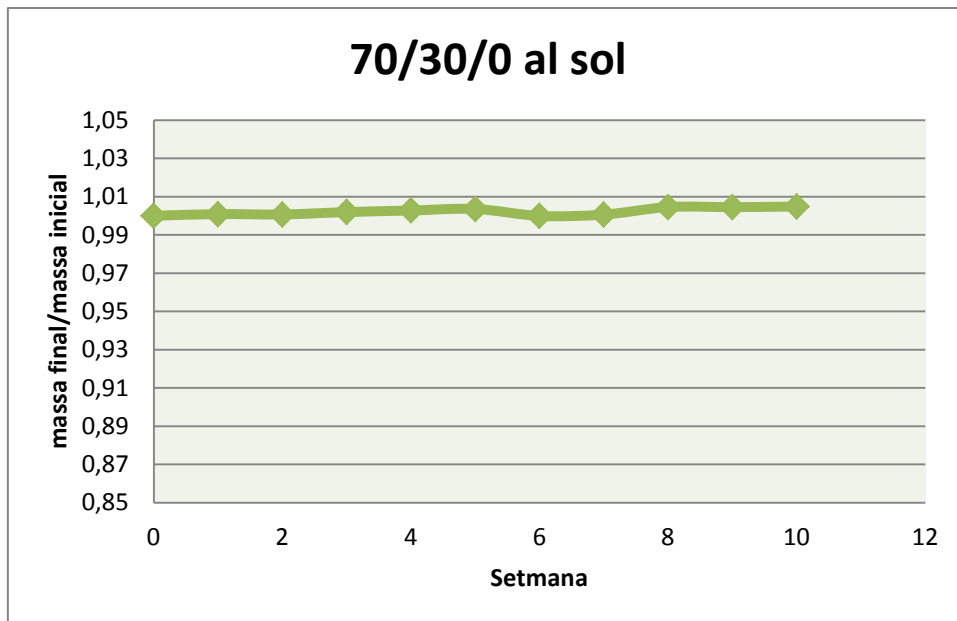
$$\frac{\text{massa final (sec)}}{\text{massa inicial}} < 1 \text{ (equació 5)}$$

Per cada mescla se n'extreu dues mostres cada setmana, cada una correspon a un experiment diferent (mostres enterrades o exposades al sol). D'aquesta manera també aconseguirem deduir en quines condicions la degradació pren més força.

8.1.1. Mescla 70/30 (PLA/ABS)



Gràfic 1: Pèrdua de massa de les diferents mostres de 70/30 enterrades. Mostra una recta sense pendent.

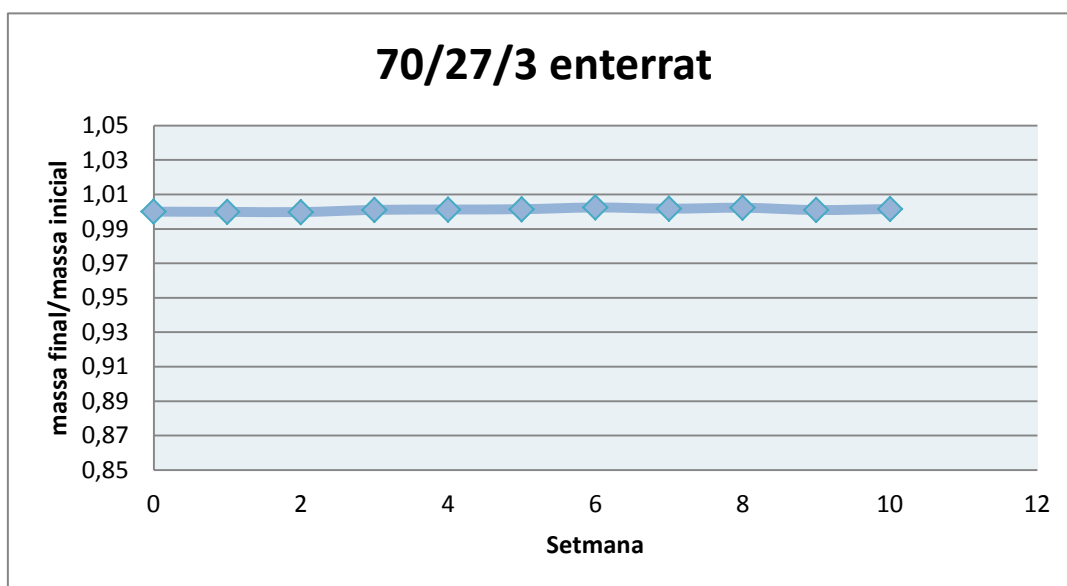


Gràfic 2: Pèrdua de massa de les diferents mostres de 70/30 exposades al sol. Mostra una recta sense pendent.

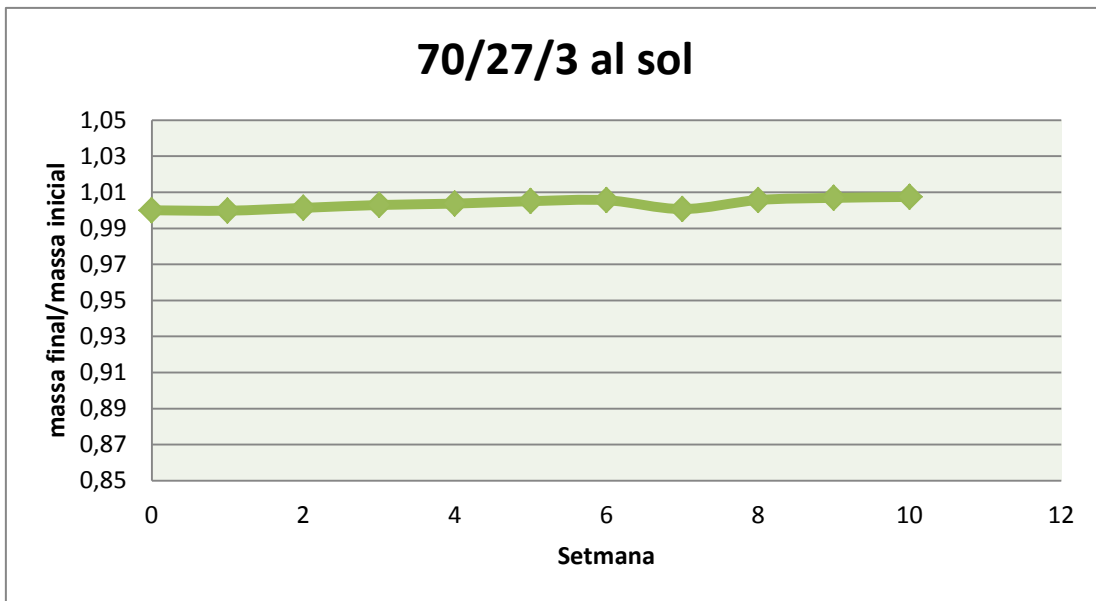
S'observa, doncs, que en el cas de la mescla de PLA/ABS amb proporcions de 70/30, en cap dels casos es pot apreciar una pèrdua de massa significativa. Això ens porta a concloure que la degradació no ha tingut lloc o que si ho ha fet ha estat en poca mesura.

Per acabar de treure'n cap conclusió, però, s'haurà d'analitzar les altres dades proporcionades per altres mètodes, ja que aquesta no és del tot conclouent.

8.1.2. Mescla 70/27/3 (PLA/ABS/ABS+Anhídrid maleic)



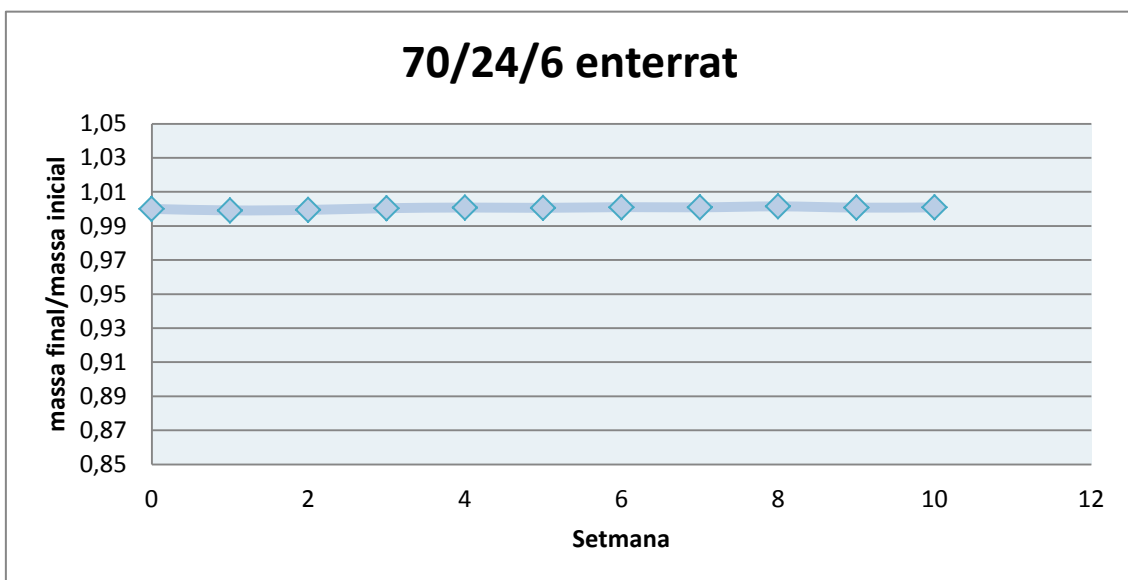
Gràfic 3: Pèrdua de massa de les diferents mostres de 70/27/3 enterrades. Mostra una recta sense pendent.



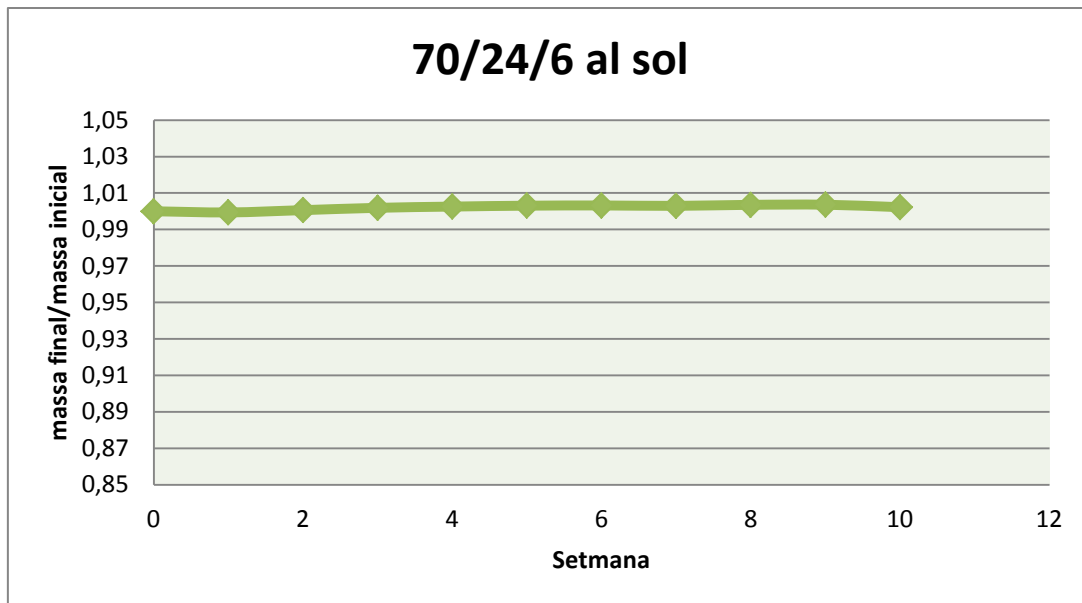
Gràfic 4: Pèrdua de massa de les diferents mostres de 70/27/3 exposades al sol. Mostra una recta sense pendent.

Novament, ara amb la mescla de PLA/ABS/X de 70/27/3, es pot observar que la pèrdua de massa en ambdós experiments és pràcticament inexistent.

8.1.3. Mescla 70/24/6 (PLA/ABS/ABS+Anhídrid maleic)



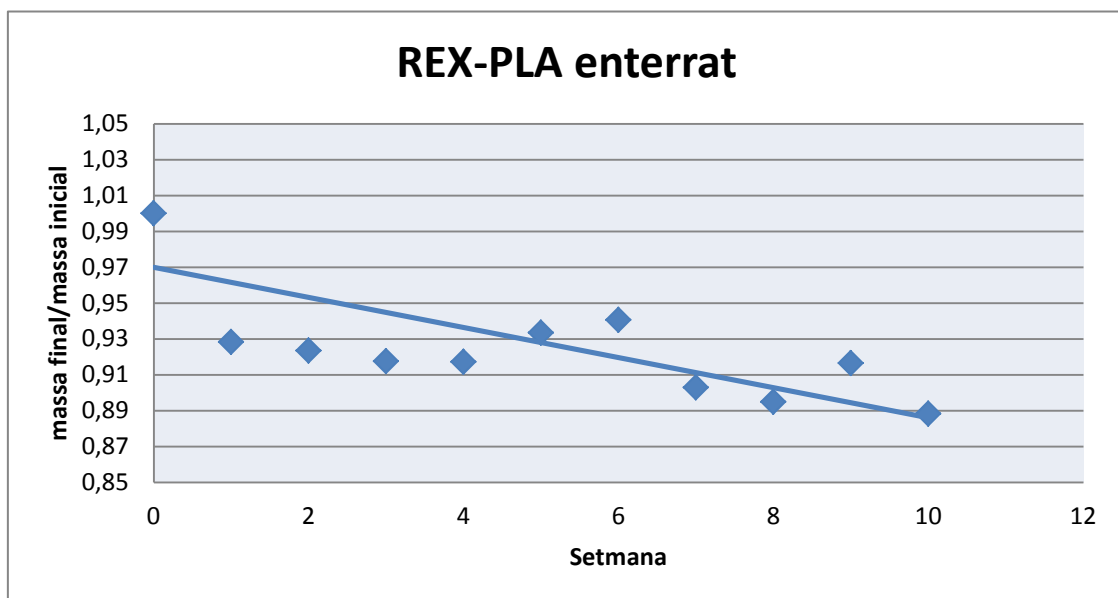
Gràfic 5: Pèrdua de massa de les diferents mostres de 70/24/6 enterrades. Mostra una recta sense pendent.



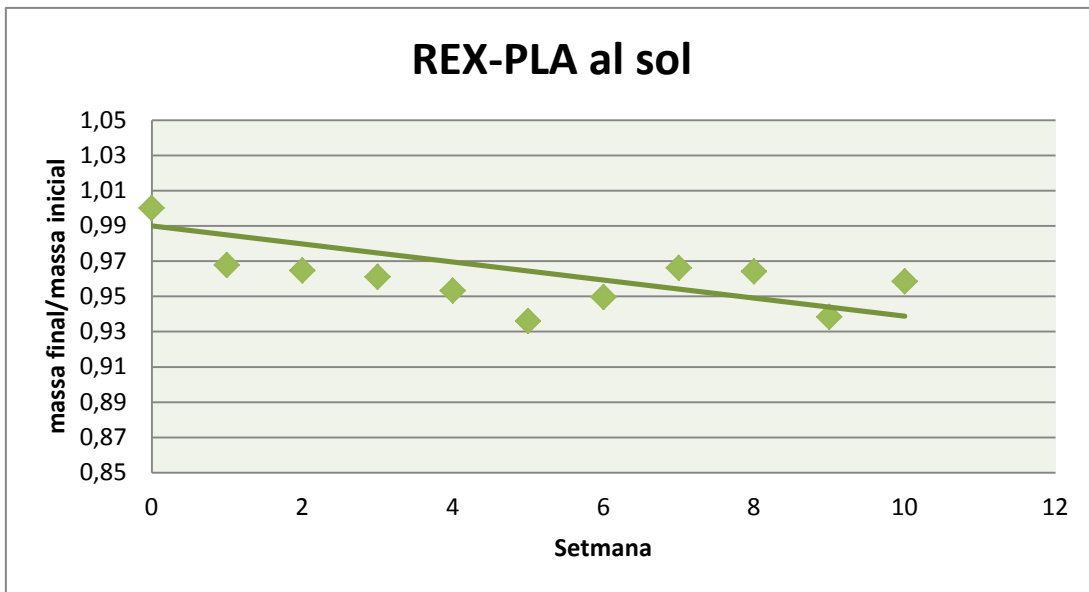
Gràfic 6: Pèrdua de massa de les diferents mostres de 70/24/6 exposades al sol. Mostra una recta sense pendent.

Altra vegada, veiem que la diferència entre la massa final i la inicial per qualsevol de les setmanes és nul·la, cosa que ens demostra que no hi ha hagut pèrdua de massa durant l'experiment per la mostra de 7024/6.

8.1.4. REX-PLA



Gràfic 7: Pèrdua de massa de les diferents mostres de REX-PLA enterrades. Es pot observar un pendent negatiu considerable.

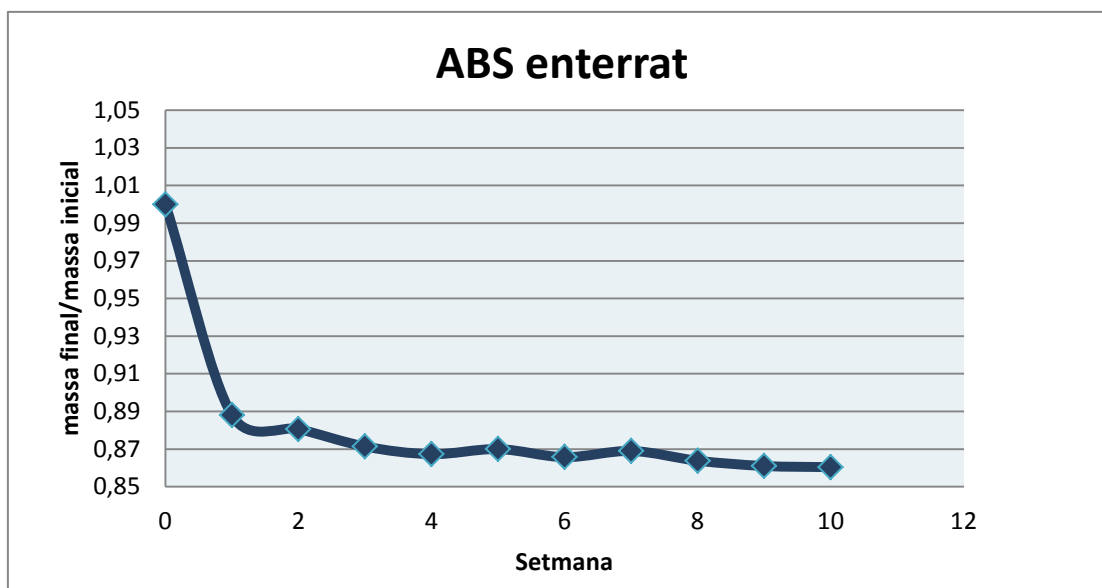


Gràfic 8: Pèrdua de massa de les diferents mostres de REX-PLA exposades al sol. Presenta un petit pendent negatiu.

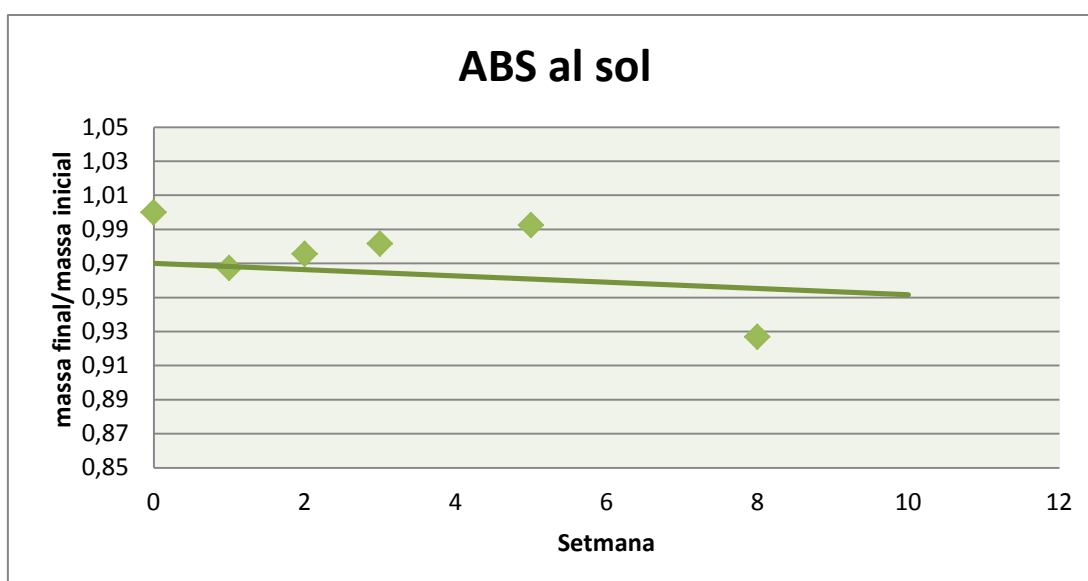
En el cas del PLA si que es pot apreciar una tendència a disminuir per part de la corba representada de les mostres enterrades. No és tant clar en el cas de PLA exposat al sol, la qual cosa ens fa deduir que la mostra es degrada més ràpidament quan es veu exposada a microorganismes.

També es pot intuir certa disminució en la massa final de les mostres exposades al sol, però no és una disminució tant significativa com la del cas de les mostres enterrades.

8.1.5. ABS



Gràfic 9: Pèrdua de massa de les diferents mostres d'ABS. S'observa una gran pèrdua de massa la primera setmana i després el pendent passa a ser molt lleuger.



Gràfic 10: Pèrdua de massa de les diferents mostres d'ABS. S'intueix un pendent negatiu significatiu.

En el cas de l'ABS es pot apreciar que quan està enterrat es veu degradat sobretot en la primera setmana, després d'aquesta la disminució no és tant notable però tot i així és força significativa. Pel que fa a l'ABS exposat al sol és més difícil extreure'n cap conclusió degut a la pèrdua d'algunes mostres a causa del vent, que va propiciar que es despregués del seu suport. Tot i així, amb la línia de tendència dibuixada es pot intuir una pèrdua de massa substancial.

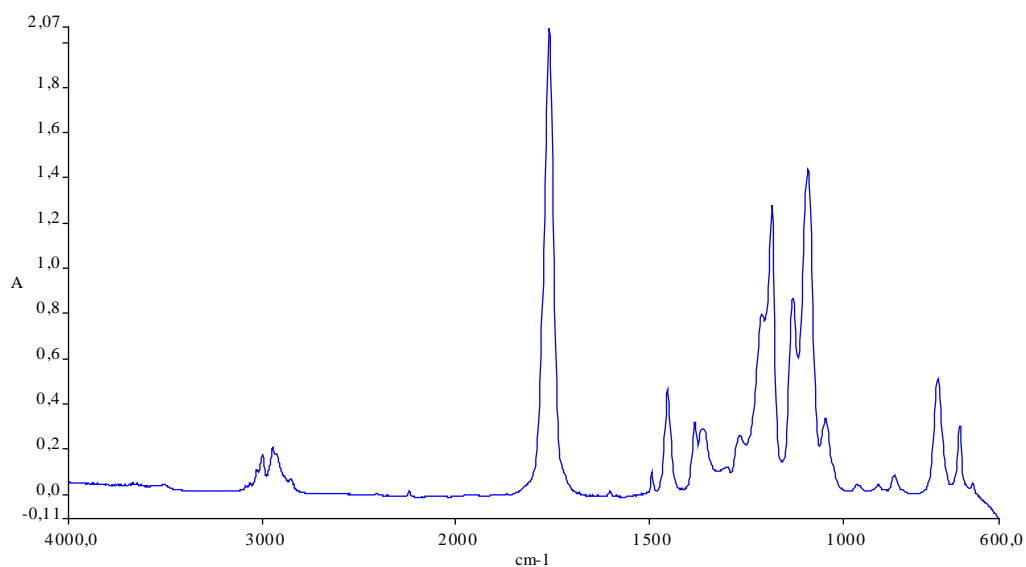
8.2. Espectres IR

En aquest apartat avaluarem la degradació d'una forma qualitativa i també quantitativa. Mitjançant els espectres d'infraroig obtinguts de la manera explicada amb anterioritat podrem veure pics representatius dels grups característics tant de PLA com d'ABS. Val a dir que per tal d'aconseguir un anàlisi vàlid quantitativament cal que tots els films emprats en aquest apartat siguin d'un gruix el més semblant possible.

Per poder avaluar-ne la degradació primer s'han de conèixer quins grups són els que generen els pics que es poden observar i, a la vegada, veure quins d'aquests grups corresponen a cada plàstic o polímer del que estem treballant.

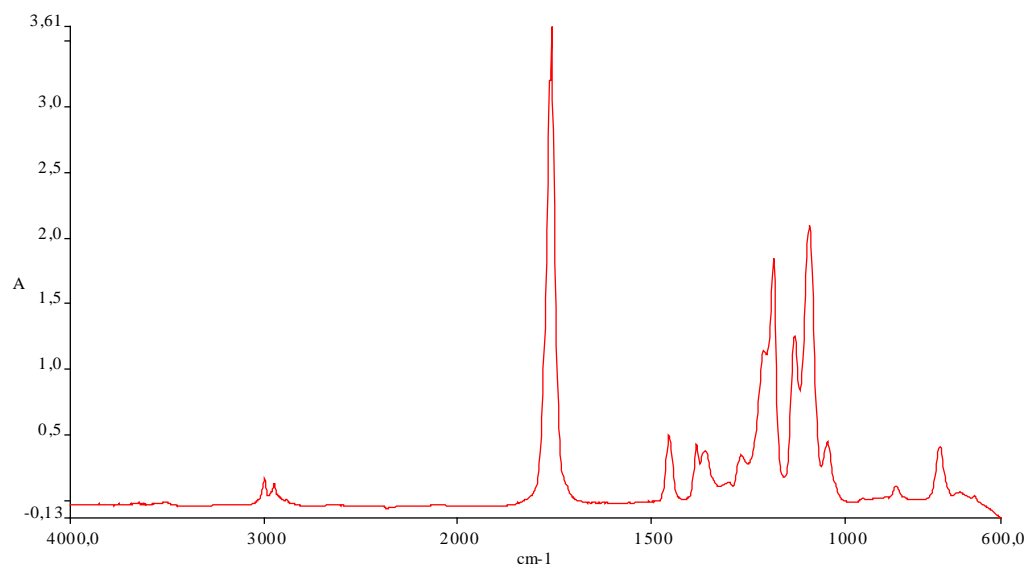
8.2.1. Identificació dels pics

En el cas que estem estudiant, de la degradació de mescles PLA/ABS en entorns naturals, la degradació no serà suficientment gran per veure'n la disminució amb l'espectre obtingut, així que haurem d'ampliar-lo per poder fer una interpretació més detallada i exacte.



Gràfic 11: Espectre típic d'una mescla PLA/ABS, en concret d'una mescla 70/27/3 de la setmana 4

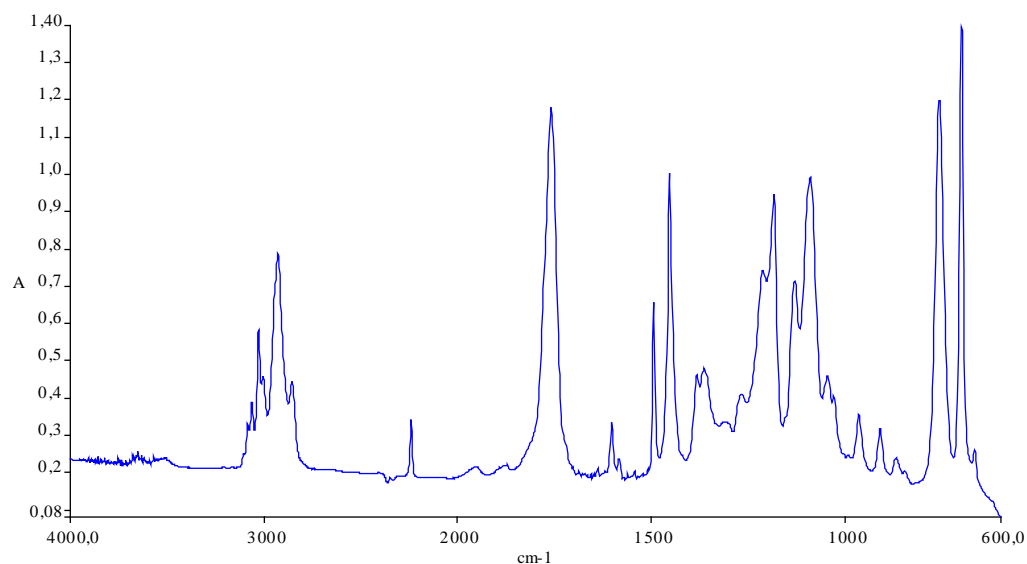
Tal i com mostra el gràfic 11, els espectres que obtindrem tindran aquest aspecte pel que fa a les mescles PLA/ABS i pel cas de PLA o ABS els que apareixen als gràfics 12 i 13 respectivament.



Gràfic 12: Espectre propi del PLA, corresponent a la setmana 8

D'aquests espectres podem dir que els pics que són característics del PLA són els següents:

- 3000 cm^{-1} correspon a l'enllaç C-H
- 1750 cm^{-1} correspon a l'enllaç C=O
- $1090 - 1180\text{ cm}^{-1}$ correspon a l'enllaç C-O



Gràfic 13: Espectre obtingut de una mostra d'ABS, setmana 9

Pel que fa a l'ABS l'enllaç que el caracteritza, $\text{C}\equiv\text{N}$, el trobarem a 2230 cm^{-1} .

Per estudiar la degradació del PLA, doncs, haurem d'observar la disminució en l'absorbància en algun dels pics corresponents al mateix PLA esmentats just fa un moment. Com que tots els pics sofriran el mateix comportament podem centrar-nos només en un dels 3, per exemple, el de l'enllaç C=O.

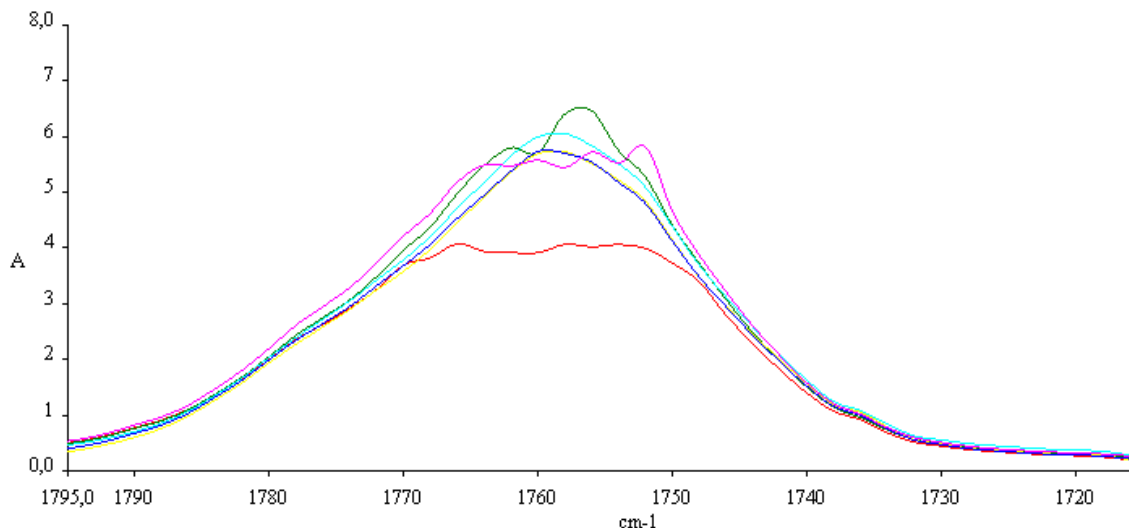
8.2.2. Interpretació dels espectres

Un cop sabem com es manifesta la suposada biodegradació podem veure si realment es produeix amb una amplificació d'un dels pics dels espectres. Evidentment, per fer una deducció acurada compararem les mostres de diferents setmanes de la mateixa mescla.

Per realitzar aquesta comparació emprarem les mostres que puguin ser més significatives.

8.2.3. Mescla 70/30/0

Enterrades



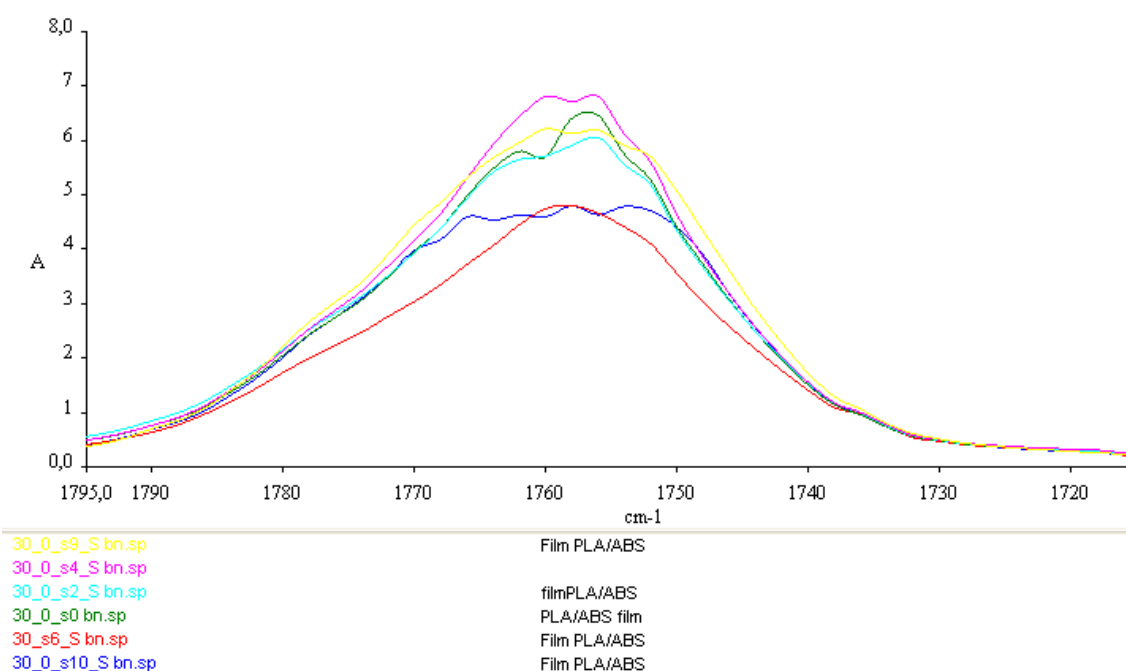
30_0_s5_Ebn.sp	Film PLA/ABS
30_0_s9_Ebn.sp	Film PLA/ABS
30_0_s8_Ebn.sp	Film PLA/ABS
30_0_s2_Ebn.sp	filmPLA/ABS
30_0_s0_bn.sp	PLA/ABS film
30_s6_Ebn.sp	Film PLA/ABS

Gràfic 14: Espectres agrupats d'un seguit de mostres de la mescla 70/30/0 enterrades i correctament ampliat per poder estudiar amb precisió la disminució dels pics en cas d'haver-se produït una degradació significativa.

En el cas les mescles sense anhídrid maleic es pot observar com la mescla que presenta un pic més accentuat és la de la setmana verda (30_0_s0), la qual cosa concorda amb el nostre raonament: conté més PLA a la setmana 0. A mesura que les setmanes avancen es pot arribar a intuir com el pic que correspon a l'enllaç C=O del PLA va disminuint, es va degradant.

En la setmana 6, però veiem un pic que podria ser erroni degut a un error experimental que hagi pogut comportar una mala lectura per part de espectròmetre.

Exposades al sol

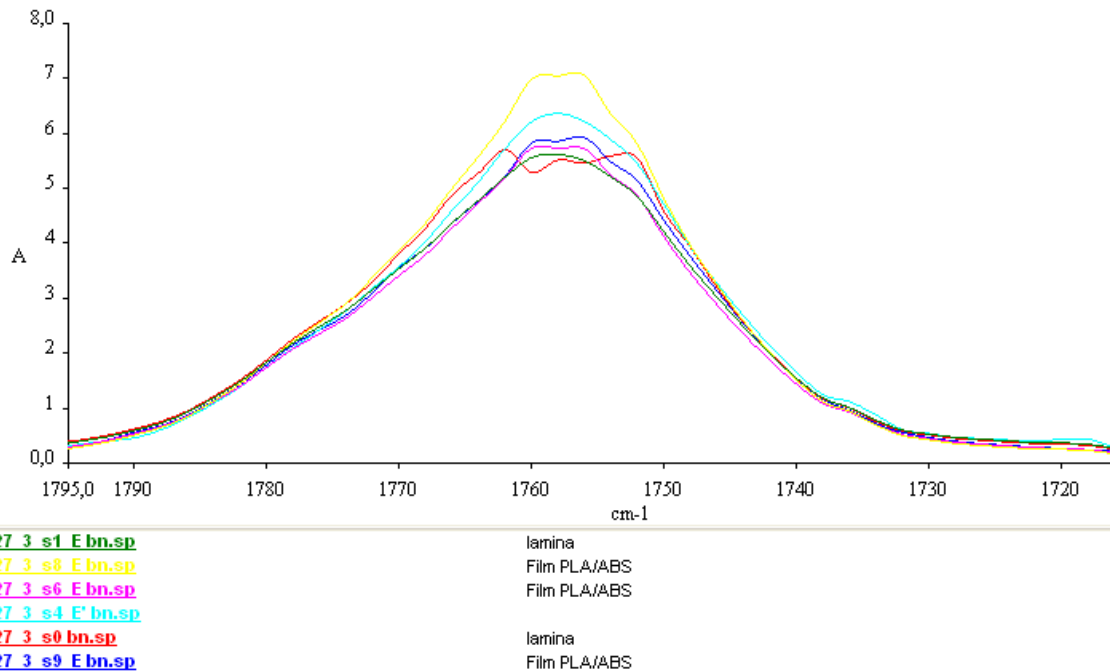


Gràfic 15: Espectres agrupats d'un seguit de mostres de la mescla 70/30/0 exposades al sol i correctament ampliat per poder estudiar amb precisió la disminució dels pics en cas d'haver-se produït una degradació significativa.

En aquest cas la mostra de la setmana 10 es veu, d'entrada, clarament per sota de la resta de mostres (a excepció, com abans, de la setmana 6 en vermell), cosa que pot portar a deduir que la degradació ha existit al llarg de les setmanes. Ara bé, la mostra de la setmana 9, en groc, i la de la setmana 4, en lila, apareixen amb una absorbància màxima de pic un pèl per sobre del que els hi correspondria teòricament.

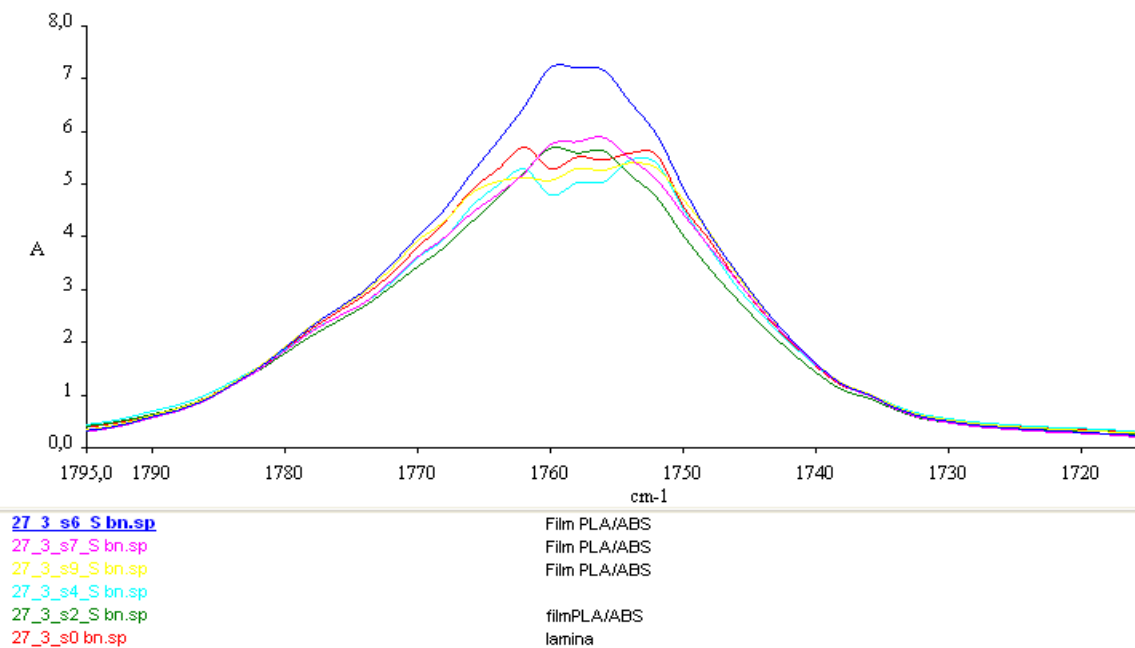
8.2.4. Mescla 70/27/3

Enterrades



Gràfic 16: Espectres agrupats d'un seguit de mostres de la mescla 70/27/3 enterrades i degudament ampliat per poder estudiar amb precisió la disminució dels pics en cas d'haver-se produït una degradació significativa.

En aquest espectre es presenten uns pics que es comprenen en un petit rang d'absorbància, és a dir que estan molt agrupats, a excepció del que correspon al de la setmana 8, en groc, que surt per sobre, possiblement per algun error experimental (film més gruixut del compte). La resta, com s'ha mencionat, semblen estar en un rang molt petit d'absorbància, la qual cosa ens fa pensar que el procés de degradació ha sigut poc significatiu o al menys menor que en el cas de la mescla de 70/30/0.

Al sol

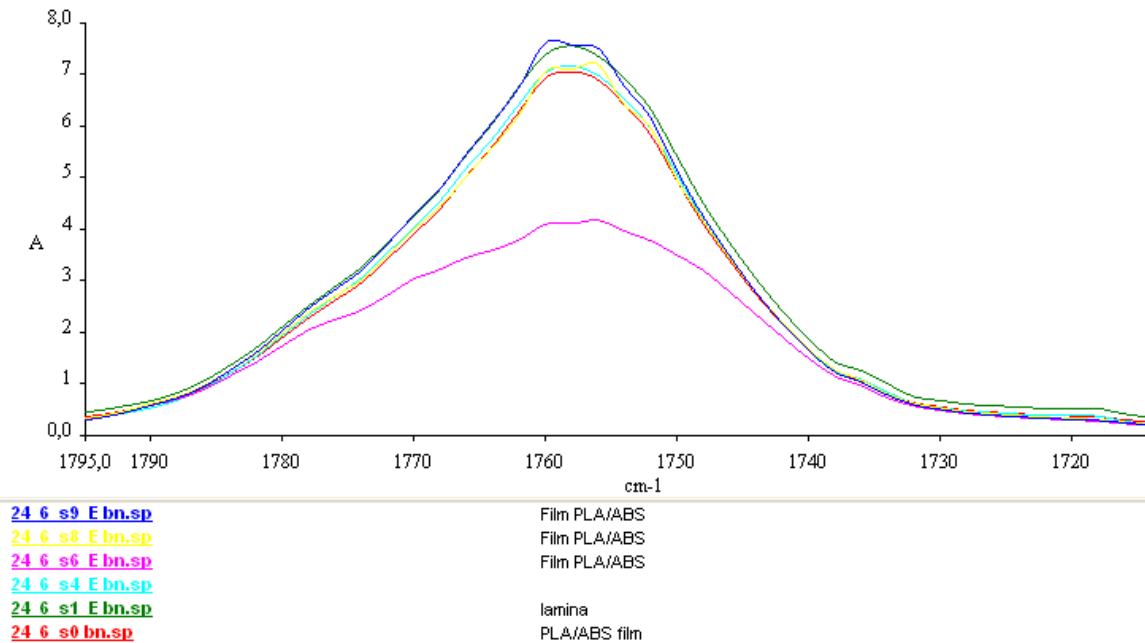
Gràfic 17: Espectres agrupats d'un seguit de mostres de la mescla 70/27/3 exposades al sol i correctament ampliat per poder estudiar amb precisió la disminució dels pics en cas d'haver-se produït una degradació significativa.

Novament, però ara en el cas de les mostres exposades al sol, veiem que tots els pics força junts (a pesar del pic de la setmana 6, en blau).

Podem concloure, doncs, que és difícil entreveure una degradació d'aquest PLA segons els gràfics obtinguts.

8.2.5. Mostres 70/24/6

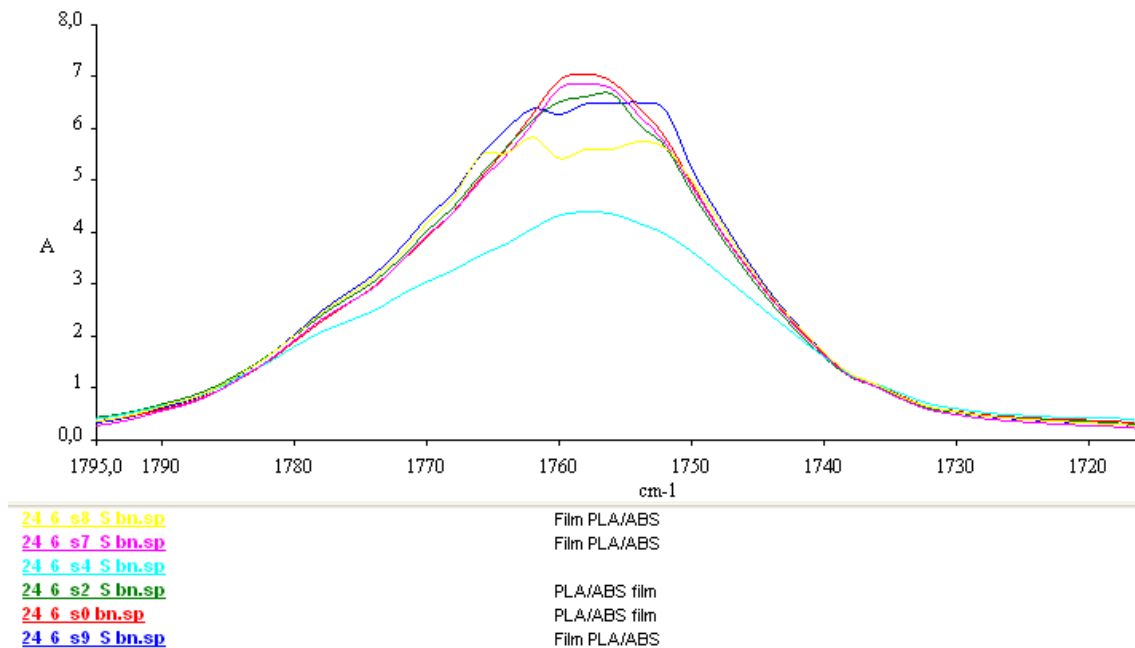
Enterrades



Gràfic 18: Espectres agrupats d'un seguit de mostres de la mescla 70/24/6 enterrades i correctament ampliat per poder estudiar amb precisió la disminució dels pics en cas d'haver-se produït una degradació significativa.

En l'espectre del 70/24/6 enterrat al terra, veiem que altra vegada les diferències entre absorbàncies de pic són mínimes, sense tenir en compte el de la setmana 6 que apareix estranyament petit.

Podem dir, aleshores, que la degradació en aquest tipus de mescla al llarg de 10 setmanes és mínim o inclús inexistent.

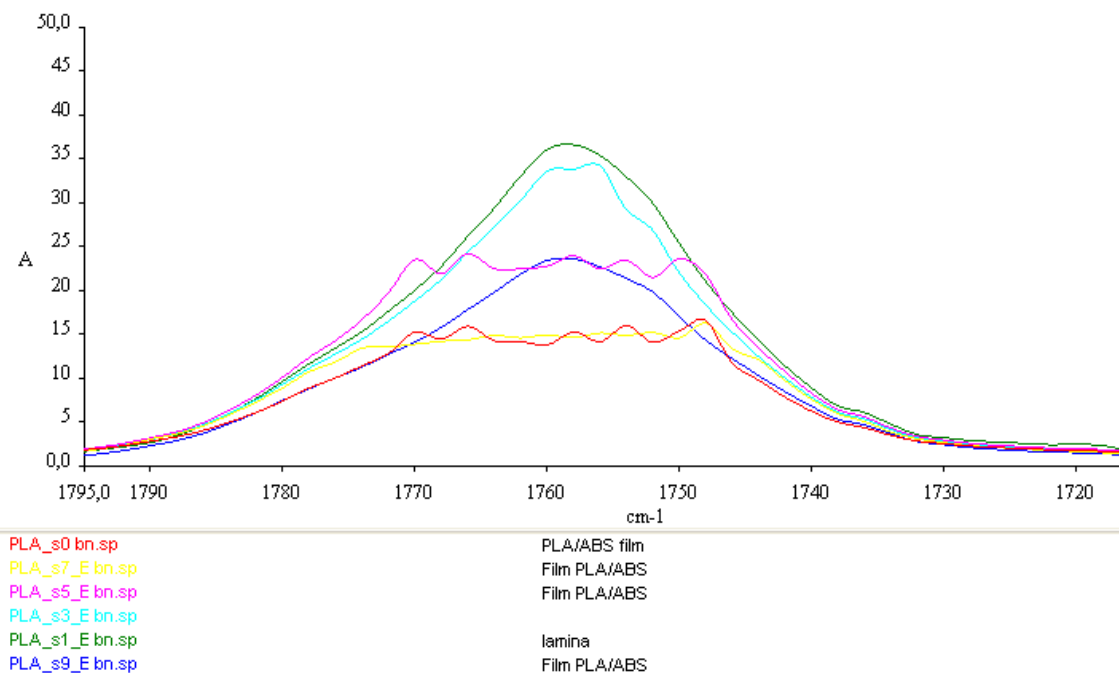
Al sol

Gràfic 19: Espectres agrupats d'un seguit de mostres de la mescla 70/24/6 exposades al sol i correctament ampliat per poder estudiar amb precisió la disminució dels pics en cas d'haver-se produït una degradació significativa.

De la mateixa manera que en l'anterior espectre veiem un pic sospitosament petit, que ens fa pensar que és degut a algun error experimental. Pel que fa als altres pics també podem veure que aparèixen força propers els uns amb els altres i per tant no es pot dir amb certesa que hi ha hagut degradació, ans al contrari, sembla que no n'hi hagi hagut.

8.2.6. Mostres REX-PLA

Enterrades

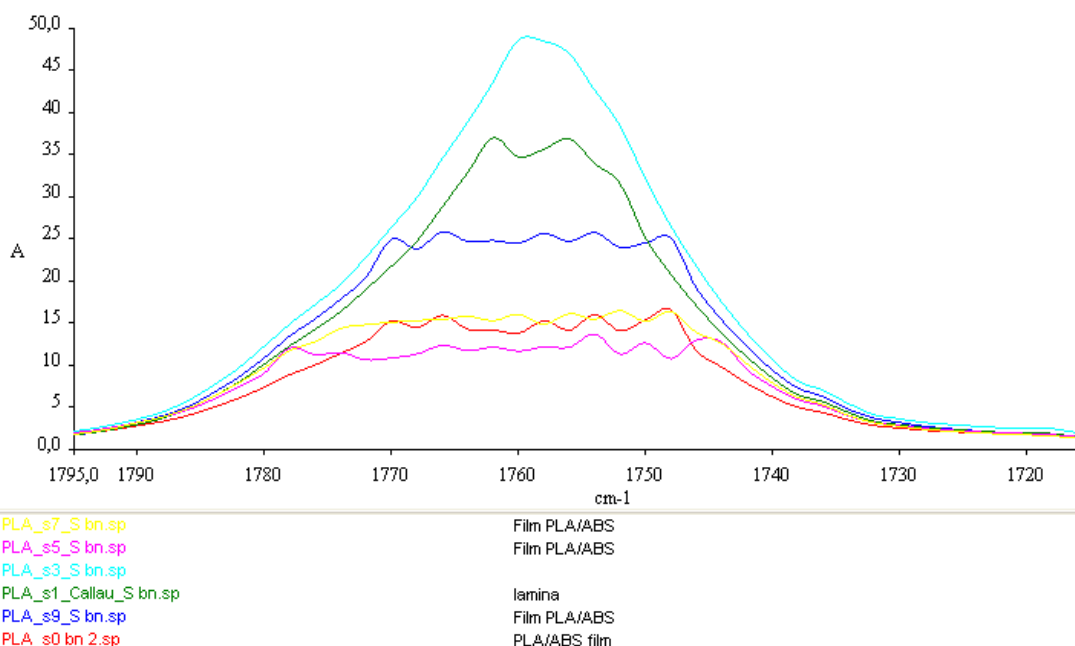


Gràfic 20: Espectres agrupats d'un seguit de mostres de PLA enterrades i correctament ampliat per poder estudiar amb precisió la disminució dels pics en cas d'haver-se produït una degradació significativa.

Pel que fa al PLA sense mesclar amb ABS s'observen uns pics que no estan ben definits (setmana 5 en lila, setmana 0 en vermell i en groc la setmana 7) ja que els films de PLA eren extremadament fins i això va comportar que la mínima variació de gruix fos molt notable. Malgrat això, si ens fixem en els pics que si que s'han representat apropiadament veiem com si que es pot apreciar que el senyal de la setmana 1 (verd) és més fort que el de la setmana 3 (turquesa) i aquest també major que el de la setmana 9 (blau fosc).

Així doncs podem dir que en el cas del REX-PLA si que ha existit una degradació que es veu reflectida amb la menor senyal d'un enllaç que és característic, ja que ha anat desapareixent al llarg de l'experiment.

Al sol

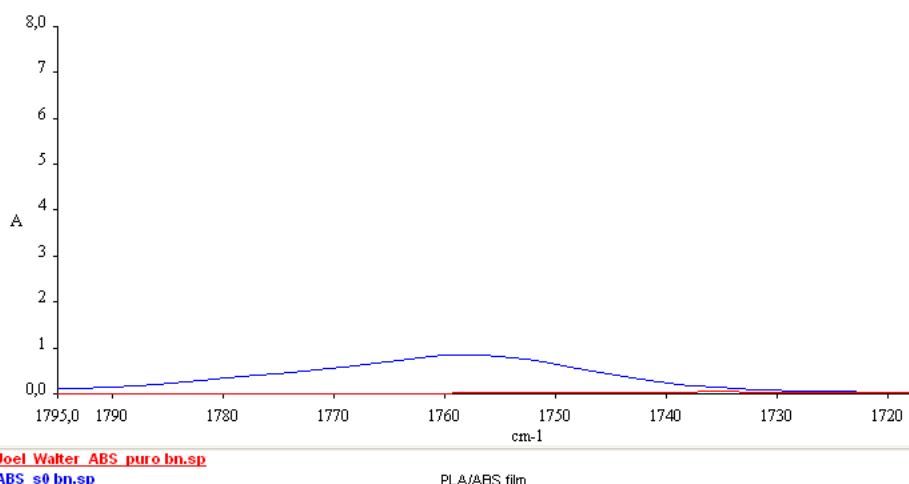


Gràfic 21: Espectres agrupats d'un seguit de mostres de PLA exposat al sol i correctament ampliat per poder estudiar amb precisió la disminució dels pics en cas d'haver-se produït una degradació significativa.

Aquesta vegada, pel PLA que ha rebut l'impacte directe del sol, l'espectre ens aporta poca informació, ja que els pics apareixen retallats i no exemplifiquen correctament quina és la quantitat d'enllaç C=O present en el polímer.

8.2.7. Mostres ABS

Per l'estudi del comportament de l'ABS enfront unes condicions com les descrites en aquest treball vam prendre unes mostres d'ABS que van resultar no ser 100% ABS. D'aquest fet ens en vam adonar durant l'anàlisi dels espectres IR d'aquest polímer. Vam fixar-nos que el nostre material presentava un petit pic en la zona de 1750 cm⁻¹, el qual és un pic representatiu del PLA tal i com mostra la següent figura.



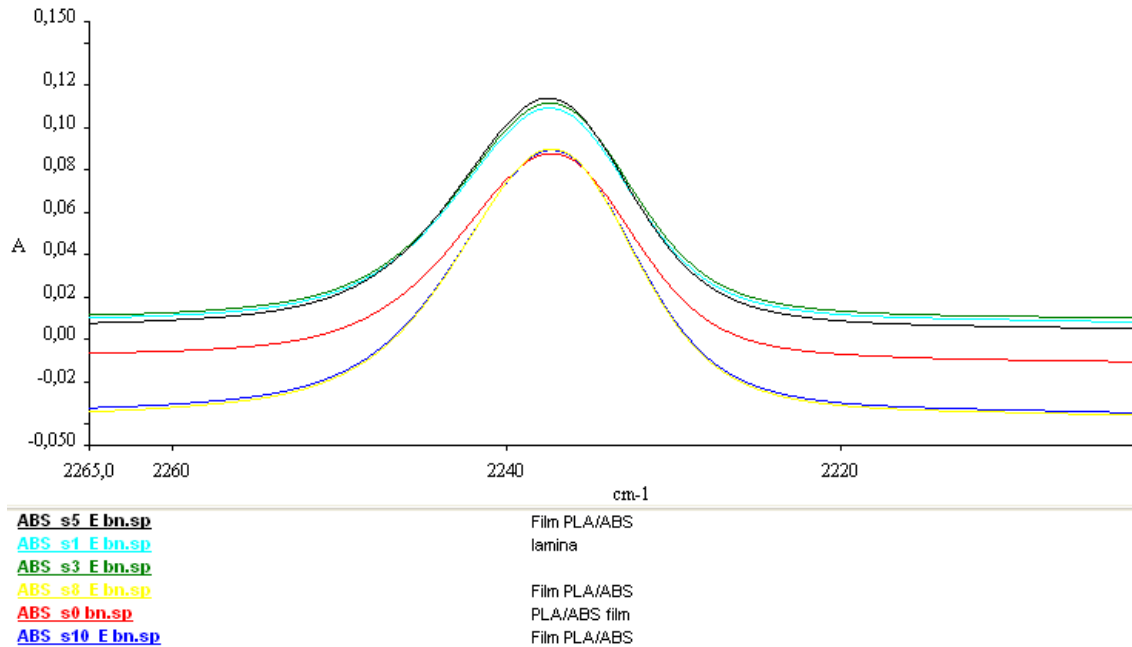
Sent



Gràfic 22: L'espectre d'ABS treballat en aquest experiment presenta un pic característic del PLA mentre que l'ABS pur no.

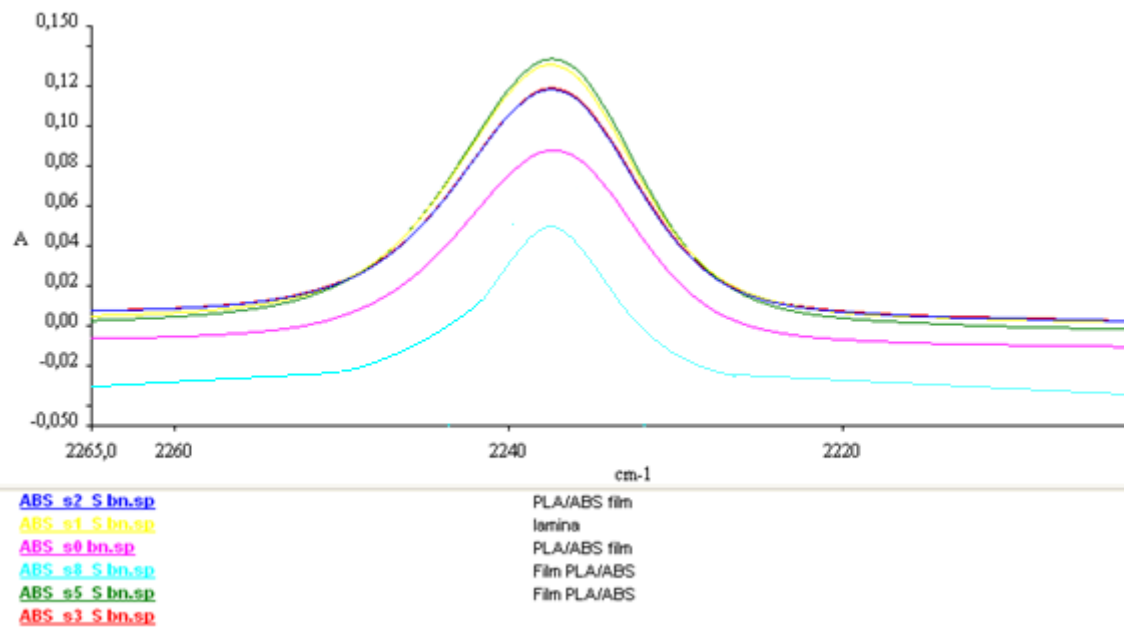
conscients d'aquest fet, doncs, podem prosseguir a extreure les conclusions adients pel que fa als espectres obtinguts d'ABS enterrat i ABS exposat al sol.

Enterrades



Gràfic 23: Espectres agrupats d'un seguit de mostres d'ABS enterrat i correctament ampliat per poder estudiar amb precisió la disminució dels pics en cas d'haver-se produït una degradació significativa.

Com s'ha explicat anteriorment, el pic a avaluar pel que fa l'ABS és el que apareix als 2230 cm^{-1} en aquest cas la normalització també es va fer amb referència al pic present a 830 cm^{-1} i és per això que aquí els pics no parteixen des del mateix punt. Tenint això en compte podem observar que els pics semblen ser tots pràcticament d'igual magnitud i per això podem concloure que no hi ha degradació en l'ABS.

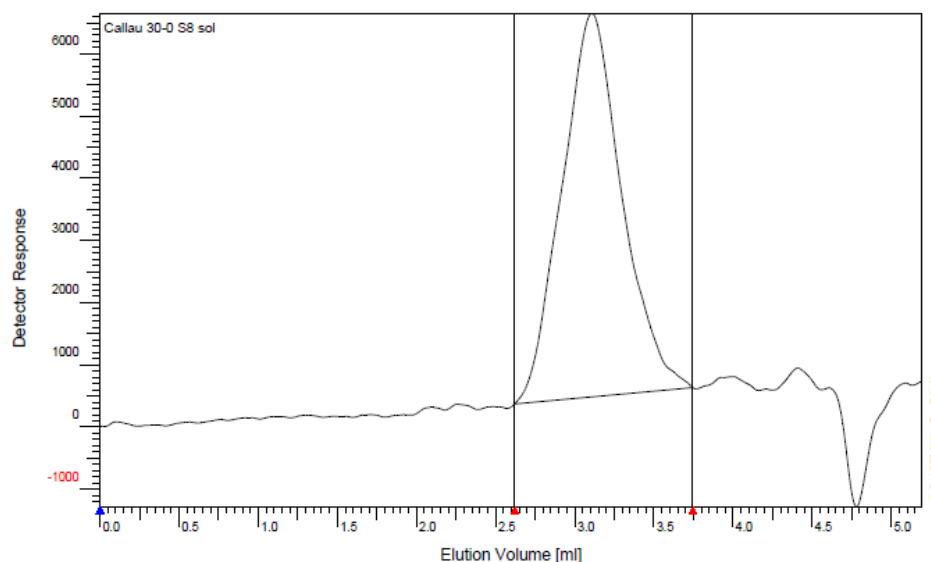
Al sol

Gràfic 24: Espectres agrupats d'un seguit de mostres d'ABS exposat al sol i correctament ampliat per poder estudiar amb precisió la disminució dels pics en cas d'haver-se produït una degradació significativa.

En aquest cas, d'ABS al sol, en podem extreure exactament les mateixes conclusions que l'ABS enterrat, no hi ha degradació.

8.3. Cromatografia GPC

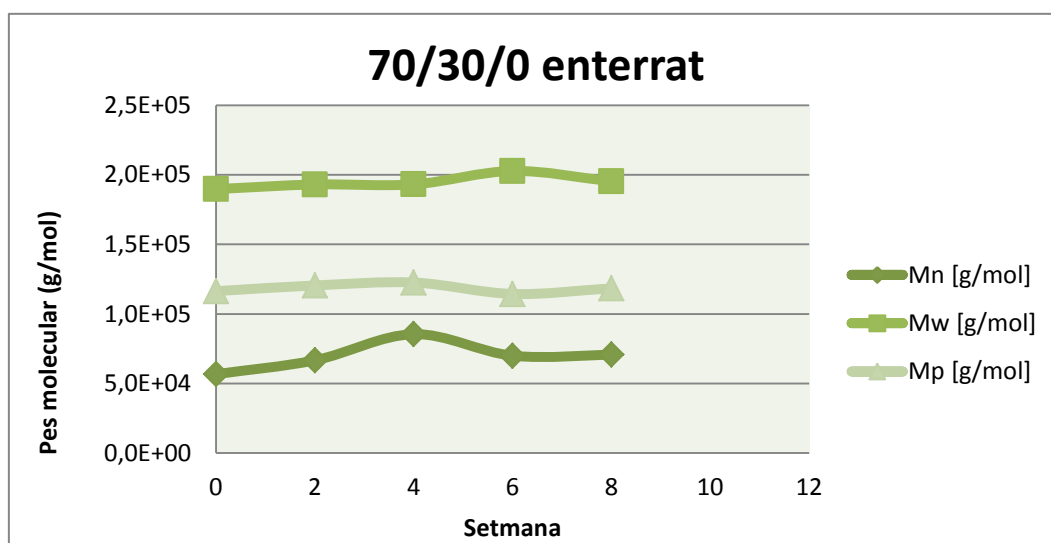
Amb l'ús de la cromatografia GPC podem determinar quina és la pèrdua del pes molecular de les nostres mostres, i d'aquesta manera, veure quin és el polímer que s'ha degradat, ja que en podem comparar el pic característic d'aquest i ens proporcionarà el valor del pes molecular.



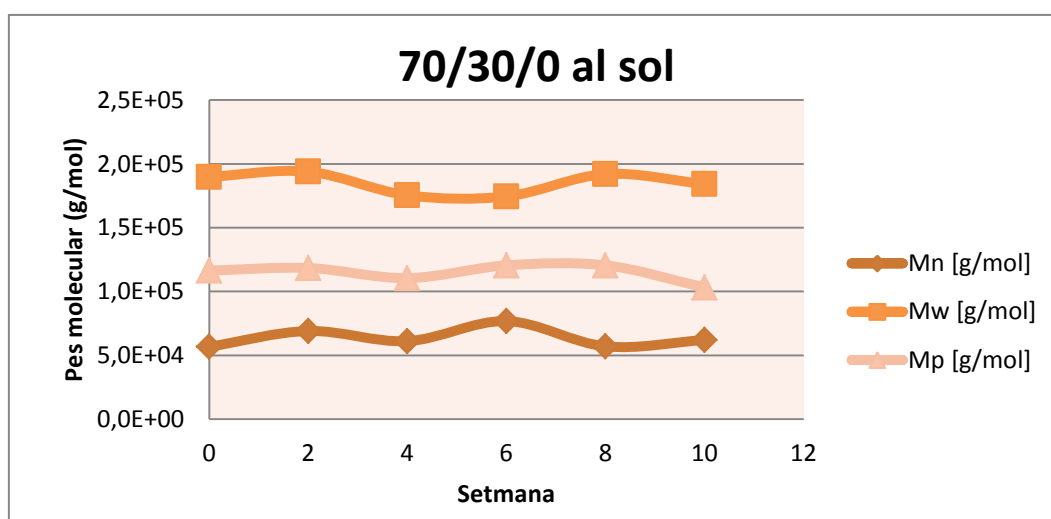
Per tant, analitzant la variació de pes molecular proporcionat per tal pic, podrem avaluar l'evolució de les nostres mostres. Tot seguit es mostraran els resultats obtinguts d'aquest experiment.

És important saber que els valors obtinguts sobre el pes molecular de cada mostra han estat calculats de tres maneres diferents per l'instrument de GPC i aquestes tres corresponen a M_w (pes molecular mitjà en pes), M_n (pes molecular mitjà en número), explicats a l'apartat teòric del GPC, i també apareixerà M_p (pes molecular mitja referent al pic màxim).

8.3.1. Mescla 70/30/0



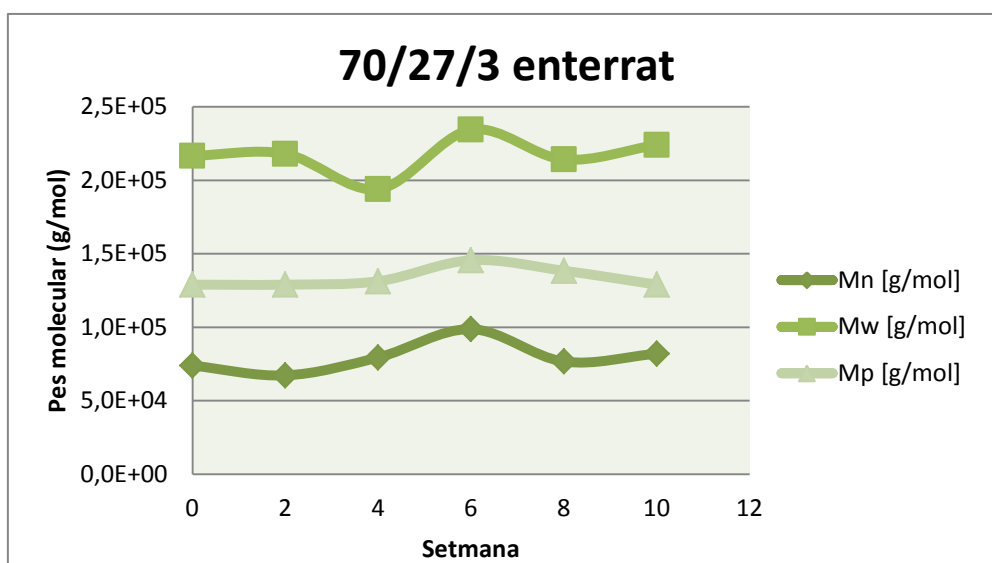
Gràfic 26: Evolució del pes molecular de les mostres de 70/30/0 que han estat enterrades



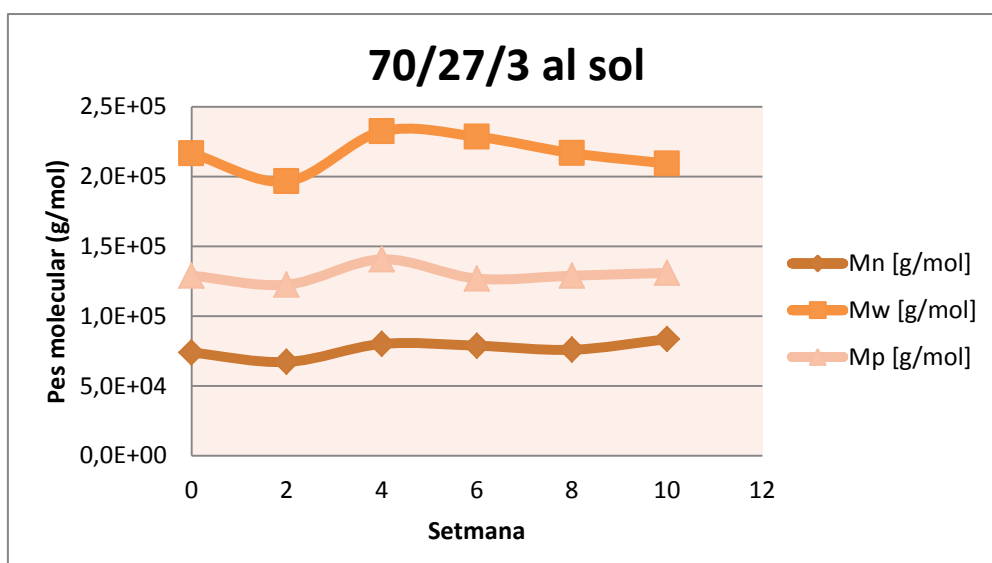
Gràfic 27: Evolució del pes molecular de les mostres de 70/30/0 que han estat exposades al sol

Per les mostres sense contingut d'ABS amb anhidrid maleic es pot observar que la pèrdua de pes molecular es pot considerar inexistent, tant per les mostres enterrades com per les mostres exposades a la radiació solar. Els pesos moleculars que van de la setmana 0 a la última tenen tots valors molt similars i això resulta amb una línia pràcticament horitzontal.

8.3.2. Mescla 70/27/3



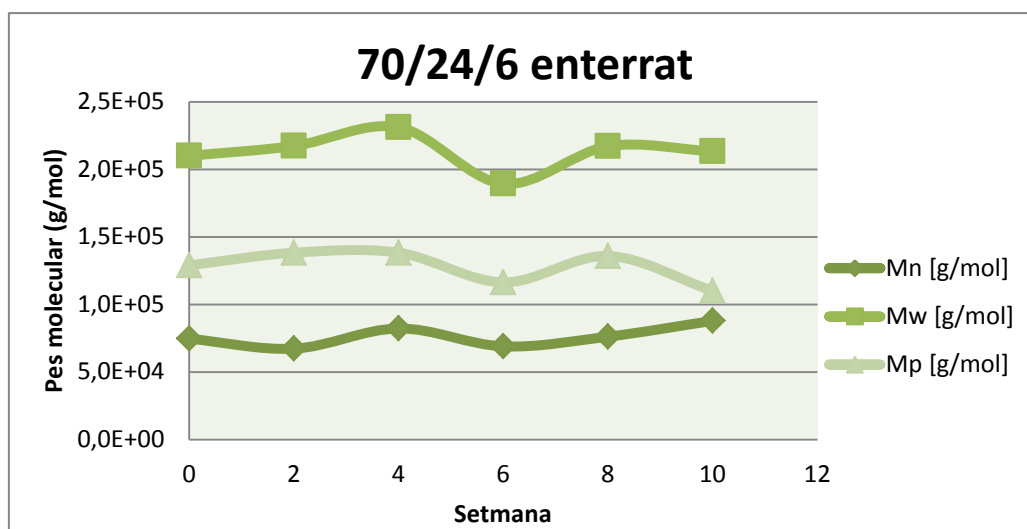
Gràfic 28: Evolució del pes molecular de les mostres de 70/27/3 que han estat enterrades



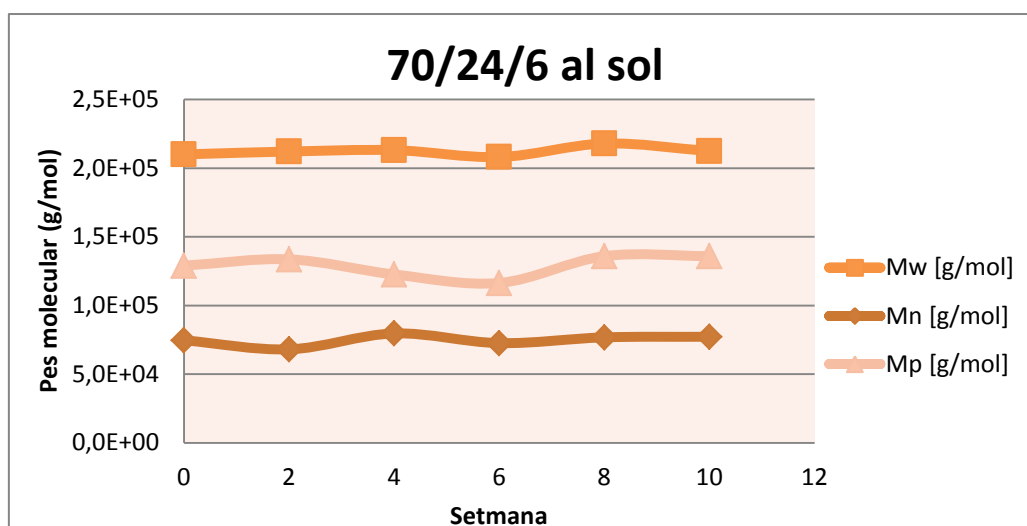
Gràfic 29: Evolució del pes molecular de les mostres de 70/27/3 que han estat exposades al sol

exposades al sol

En el cas de les mostres de mescla REX-PLA/ABS amb un 3% d'ABS amb anhídrid maleic trobem una pèrdua de pes molecular molt similar al de les mostres anteriors sense ABS amb anhídrid maleic. En els dos experiments, de mostres enterrades i mostres exposades al sol, hem obtingut una variació pràcticament nul·la del pes molecular.

8.3.3. Mescla 70/24/6

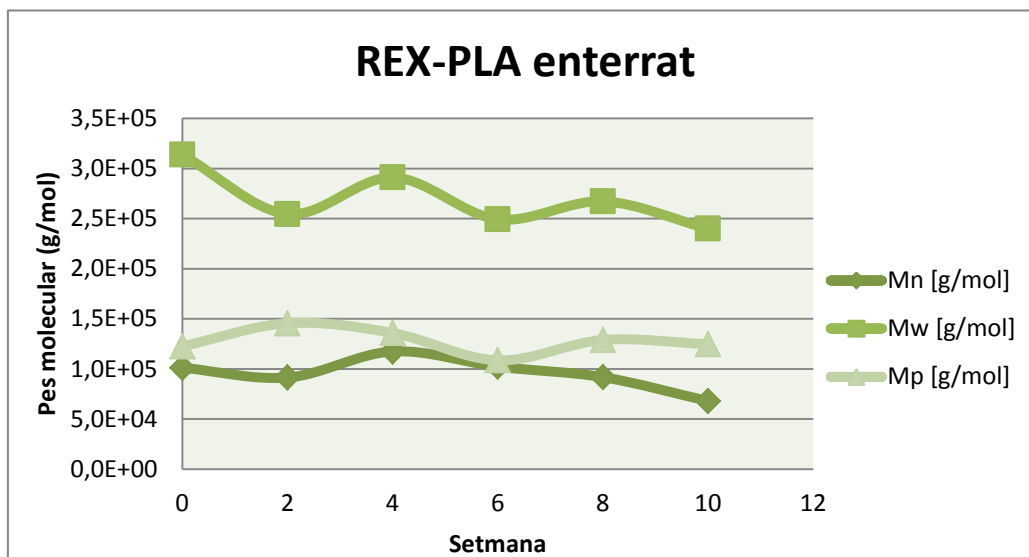
Gràfic 30: Evolució del pes molecular de les mostres de 70/24/6 que han estat enterrades



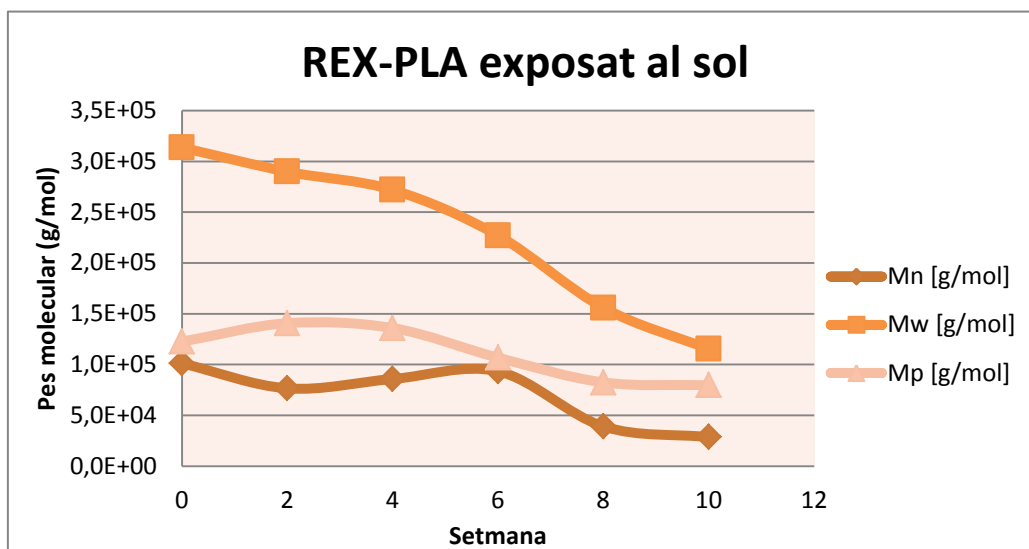
Gràfic 31: Evolució del pes molecular de les mostres de 70/24/6 que han estat exposades al sol

Novament, ara amb les mostres amb ABS amb un 6% d'anhidrid maleic, no es pot observar cap canvi pel que fa al pes molecular de les mostres per cap dels dos tipus d'experiment.

8.3.4. REX-PLA



Gràfic 32: Evolució del pes molecular de les mostres de REX-PLA que han estat enterrades

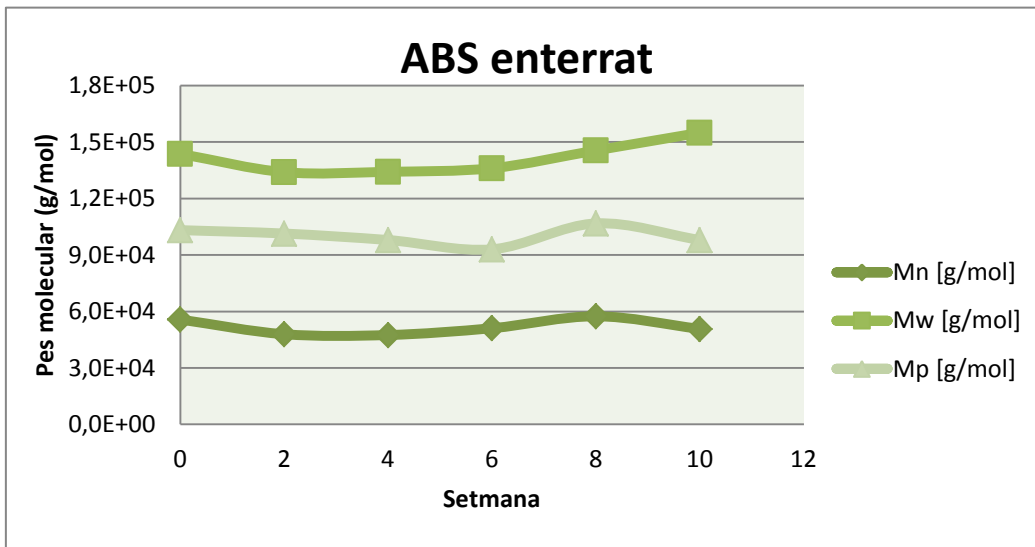


Gràfic 33: Evolució del pes molecular de les mostres de REX-PLA que han estat exposades al sol

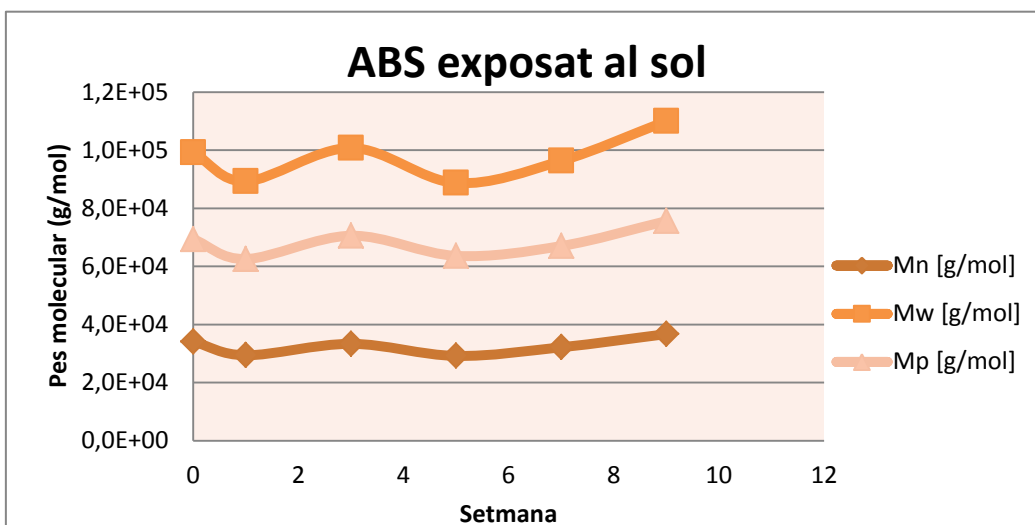
Respecte a les mostres de REX-PLA, podem observar un descens visible a simple vista del valor del pes molecular en ambdós casos. Ara bé, pel REX-PLA exposat al sol s'observa que la disminució d'aquest pes molecular és molt més pronunciada i això ens porta a pensar que aquest plàstic és més degradable si està exposat al sol, ja que aquest

li proporcionarà una major temperatura que afavorirà al procés de degradació.

8.3.5. ABS



Gràfic 34: Evolució del pes molecular de les mostres d'ABS que han estat enterrades



Gràfic 35: Evolució del pes molecular de les mostres d'ABS que han estat exposades al sol

En les mostres d'ABS veiem que no es pot concloure que hi ha hagut degradació, el pes molecular de les mostres al sol i les mostres enterrades es manté invariant, o si varia, ho fa de manera poc significativa i possiblement degut algun error experimental.

8.4. Esgroguement

Un altre punt important a tenir en compte sobre la degradació de les nostres mescles és el canvi físic i d'aparença que sofreixen. Històricament se sap que l'ABS és propens a engroguir quan és exposat al sol, i és per això que les mostres que vàrem disposar en el panell també ho han experimentat.

A simple vista ja es pot comprovar que aquest esgroguement és més notable per aquelles mostres que han estat més temps a la intempèrie rebent la llum solar. A continuació es mostraran un seguit d'imatges corresponents a cada tipus de plàstic que plasmen el canvi considerable de color, d'un color més blanc cap un de groguenc.

Com que a simple vista és complicat diferenciar quina de les mostres ha estat més engroguida procedirem a comprovar-ne l'RGB i d'aquesta manera podrem obtenir un valor d'aquest "groc" de cada tipus de mescla i així tenir una idea del grau d'esgroguement sofert en cada cas.

8.4.1. Mescla 70/30/0



Figura 12: Mostres de la mescla 70/30/0 exposades al sol ordenades segons la setmana de recollida

Taula 6: Taula de l'RGB corresponent a cada mostra de la mescla 70/30/0

Setmana	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R	212	206	203	205	206	206	202	194	196	193	187
G	211	205	199	199	198	199	193	186	187	183	180
B	204	195	186	175	172	166	154	141	143	132	128

8.4.2. Mescla 70/27/3



Figura 13: Mostres de la mescla 70/27/3 que han estat exposades al sol ordenades segons la setmana de recollida

Taula 7: Taula de l'RGB corresponent a cada mostra de la mescla 70/27/3

Setmana	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R	203	196	205	203	205	203	199	192	183	181	172
G	211	203	205	197	198	201	193	189	181	177	170
B	207	197	193	168	169	166	164	147	139	132	125

8.4.3. Mescla 70/24/6



Figura 14: Mostres de la mescla 70/24/6 que han estat esposades al sol ordenades segons la setmana de recollida

Taula 8: Taula de l'RGB corresponent a cada mostra de la mescla 70/24/6

Setmana	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R	207	206	207	205	198	203	203	196	193	183	179
G	210	204	206	203	193	194	194	190	185	173	168
B	202	193	187	180	167	165	163	158	151	133	132

8.4.4. REX-PLA



Figura 15: Mostres de REX-PLA que han estat exposades al sol ordenades segons la setmana de recollida

Pel REX-PLA no s'experimenta un esgrogueïment, sinó que simplement la mostra es va desgastant i fent malbé.

8.4.5. ABS



Figura 16: Úniques mostres d'ABS exposades al sol que no es van perdre durant el transcurs de l'experiment

Taula 9: Taula corresponent a l'RGB de les mostres d'ABS exposat al sol

Setmana	0	1	2	3	5	8
R	213	206	204	204	193	193
G	218	206	200	199	183	162
B	220	201	171	160	123	64

8.4.6. Anàlisi de l'RGB

Fixant-nos en la variació de l'RGB que experimenta cada plàstic respecte les seves mostres de diferents setmanes ens adonem que, com era d'esperar, és l'ABS el que engrogeix més.

Ara bé, respecte les mescles, que són veritablement les que ens interessin, no es pot apreciar gaire diferència, totes tres engrogeixen un nivell força similar, però podem concloure que si que engrogeixen i que si ho fan és degut a la proporció d'ABS que contenen, ja que el REX-PLA, com hem pogut comprovar, no pateix esgrogeïment.

8.5. Condicions de l'experiment

Com ja s'ha esmentat amb anterioritat, el nostre experiment es durà a terme en unes condicions considerades naturals, és a dir, a la intempèrie i reben l'efecte dels canvis de temperatura, de radiació, pluja i qualsevol altre fenomen.

Per una anàlisi més acurada de les dades obtingudes en els apartats anteriors val la pena veure quines han sigut les condicions que han tingut lloc durant aquestes 10 setmanes i extreure'n les conclusions adequades.

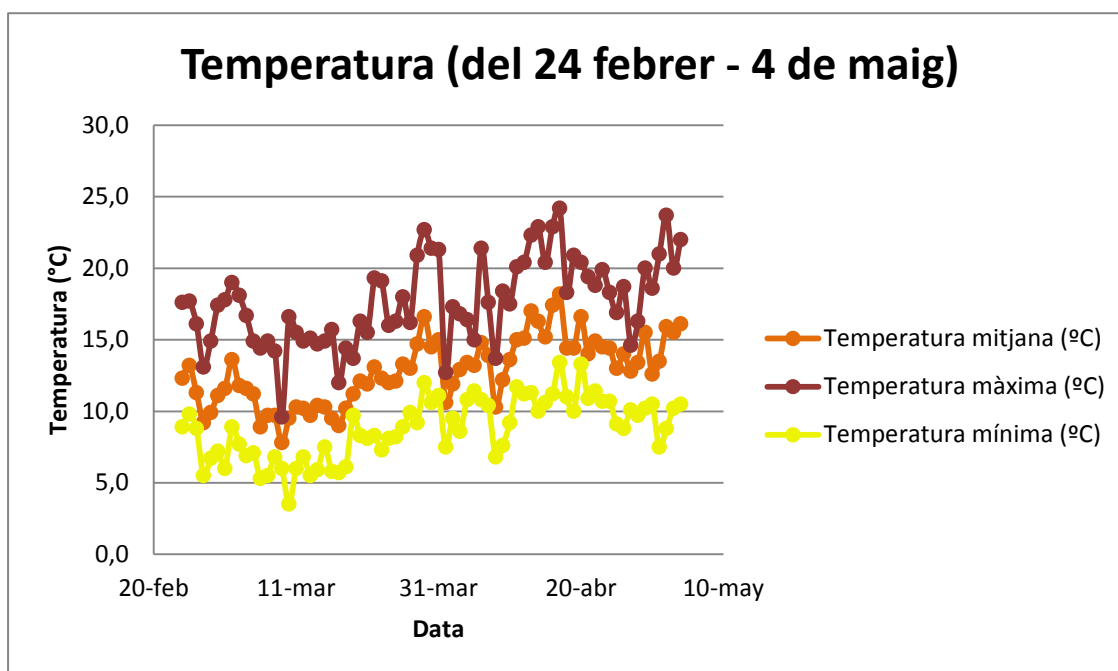
Atès que el nostre experiment va començar el 24 de febrer de 2016 i va acabar el 4 de maig del mateix 2016 les dades climàtiques que exposarem són les que corresponen a aquest període. Aquestes dades van ser obtingudes gràcies al Servei Meteorològic de Catalunya. Unes dades meteorològiques registrades a la zona del Campus Nord de la UPC, estació de Barcelona- Zona Universitària. Aquesta estació pertany a la Xarxa d'Estacions Meteorològiques Automàtiques (XEMA), integrada a la Xarxa d'Equipaments Meteorològics de la Generalitat de Catalunya (Xemec).

D'aquestes dades les més valuoses de cara l'efecte o impacte que puguin haver tingut sobre la degradació de les mostres són la temperatura, la precipitació, la humitat i la irradiació solar (sobretot en el cas de mostres exposades al sol). També comptem amb la pressió atmosfèrica i la velocitat i direcció del vent.

Una manera molt senzilla i útil de veure l'evolució d'aquestes condicions en els diferents dies és graficant-les respecte el temps.

8.5.1. Temperatura

Com s'observa en el següent gràfic (Gràfic 35) les temperatures van augmentant a mesura que en apropem als mesos més calorosos però tot i això la temperatura mitjana ens mostra unes temperatures que com a molt arriben a ser del voltant de 15°C, unes temperatures, doncs, que es podrien considerar baixes i poc favorables per a una degradació.



Tot i això s'hauria d'apreciar una major degradació o una diferència de degradació major

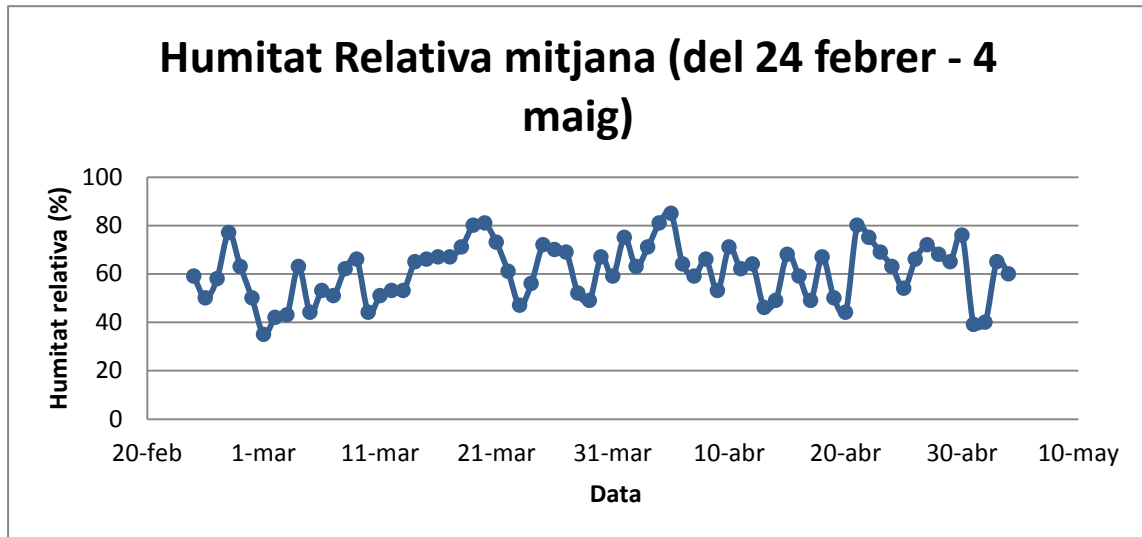
Gràfic 36: Recull de les temperatures captades per l'estació meteorològica de Zona Univesitària, Barcelona

entre les últimes de l'experiment. Però tal i com hem vist en els apartats anteriors, tant la pèrdua de massa com els espectres d'infraroig no denoten cap accentuació en el cas de les mescles de PLA/ABS degut a l'efecte d'una major temperatura. Això es deu al poc increment d'aquesta temperatura, que no afecte en l'esdevenir de l'experiment.

Pel que fa al PLA, el plàstic que mostra una degradació notable, es pot concloure que no experimenta una major degradació per aquest petit augment de la temperatura, sinó que ho fa sempre amb una progressió constant i pràcticament no veu modificada la seva evolució per efecte de la temperatura.

8.5.2. Humitat

La humitat també serà un factor important, ja que aquesta humitat pot propiciar, en les mostres enterrades, una major activitat de microorganismes que es poden mantenir vius gràcies a aquesta. Per altra banda, aquesta humitat també podria portar una millor conservació de la mostra aïllant-la, en certa mesura, de la calor exterior.

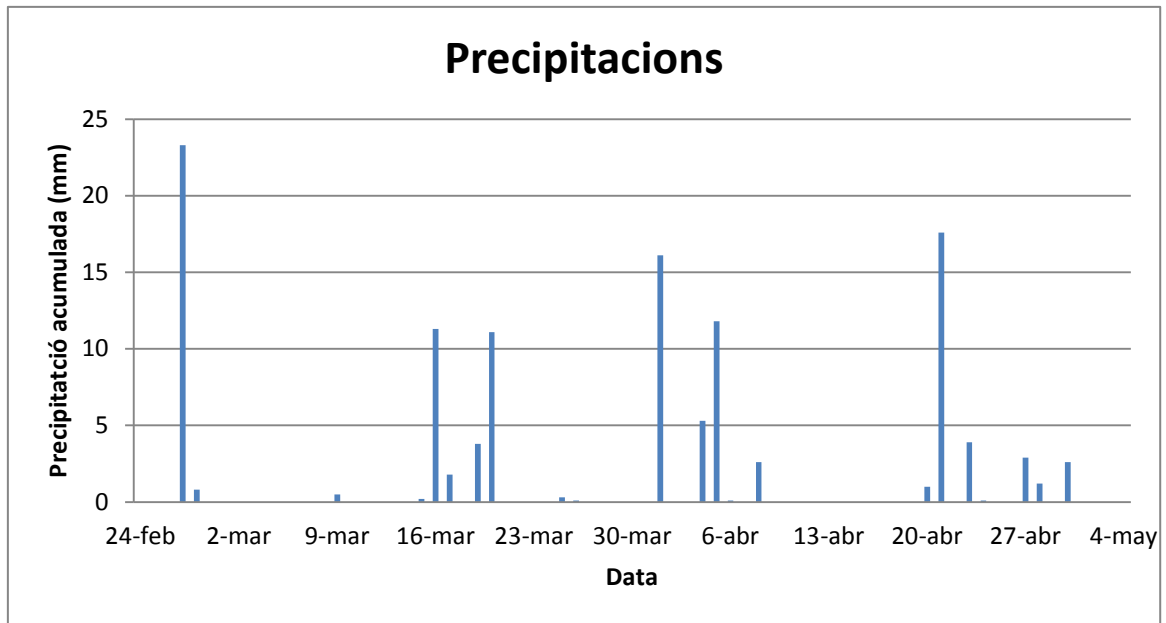


Per aquest gràfic podríem dir que la humitat és força similar per tots els períodes de

Gràfic 37: Humitat mitjana captada per l'estació meteorològica de Zona Universitària, Barcelona

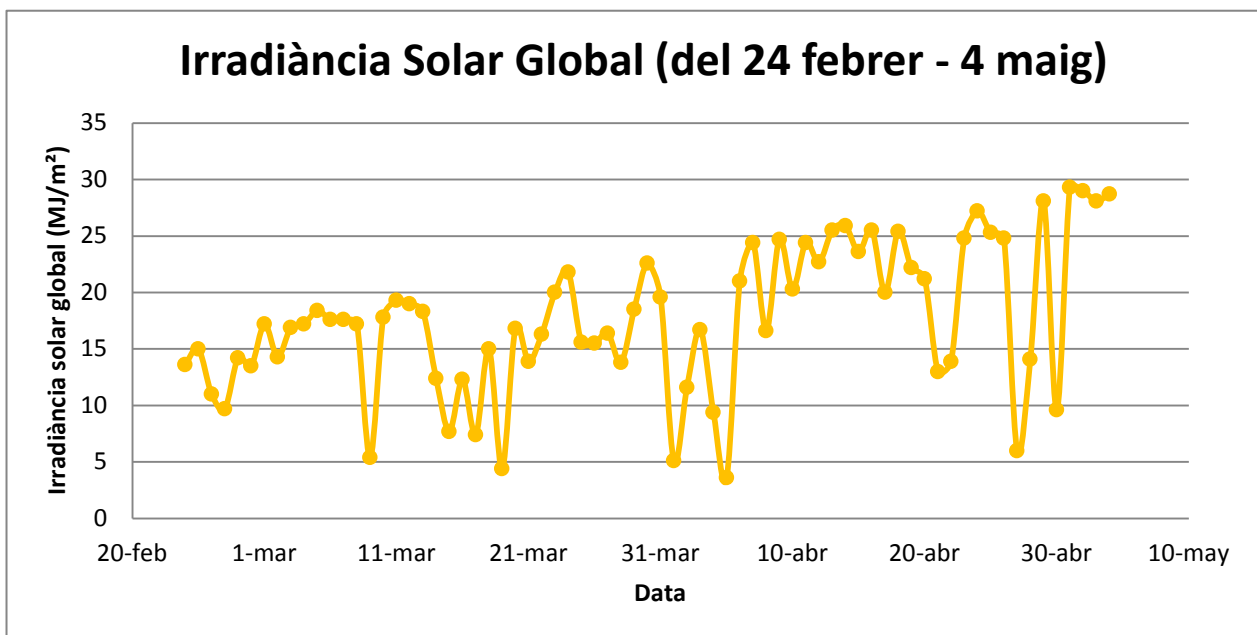
temps entre recollides de mostres i que, per tant, és un factor que afectarà de igual manera a totes les mostres independentment de quina sigui la setmana en que hagin estat recollits.

8.5.3. Precipitacions



Les precipitacions, durant aquest període, van existir i van permetre que el sòl en què havíem enterrat algunes mostres es mantingués humit i també actiu biològicament, tot i això, com s'ha comprovat en els apartats anteriors, aquesta activitat no va ser suficientment agressiva com per degradar els plàstics de mescles de forma contundent.

8.5.4. Irradiància Solar



Gràfic 38: Irradiació solar global que va incidir a l'estació meteorològica de Zona Universitària, Barcelona

En el cas de la irradiància solar és obvi que tindrà una gran influència en l'esgrogueïment de les mostres exposades al sol, però en canvi no en tindrà pas tanta en les mostres enterrades, ja que només els hi proporcionarà calor, la qual queda representada amb la temperatura.

Veiem, doncs, que aquesta radiació solar va en augment de forma proporcional a la temperatura del gràfic 35, i això comporta una major afectació en les mostres que sofriran, teòricament, un major esgrogueïment.

9. Estudi econòmic

Tot projecte implica uns costos durant la seva realització. Aquests costos van relacionats amb les despeses del material utilitzat, el cost humà de les persones implicades i el consum elèctric i d'aigua. Tots aquests aspectes es detallen a continuació.

9.1. Cost material

El cost del material utilitzat el podem dividir entre el cost de les matèries primeres utilitzades (Taula 10), el material de laboratori (Taula 11) i el cost associat a la utilització dels diferents equips d'anàlisi (Taula 12).

Reactius	Consum (kg)	Preu (€/kg)	Cost (€)
PLA	0,15	25	3,75
CHCl ₃	1,5	3,7	5,55
Reactius diversos	0,45	40	18
		TOTAL	27,30

Taula 10: Costs de matèries primeres

Material	Consum (unitats)	Preu (€/unitat)	Cost (€)	Vida útil
Expositor	1	20,00	20,00	Reutilitzable
Jardineres	3	6,00	18,00	Reutilitzable
Vials GPC	50	0,25	12,50	Reutilitzable
Material laboratori divers	-	-	100,00	
Amortització d'equipament divers	-	-	100,00	
		TOTAL	250,50	

Taula 11: Cost de materials

Assaig	Nº Proves	Preu (€/prova)	Cost (€)
Cromatografia GPC	60	35,00	2100,00
IR	50	15,00	750,00
		TOTAL	2850,00

Taula 12: Cost de les tècniques d'assaig

9.2. Cost humà

El cost humà és el cost que suposa la dedicació de les persones implicades en el projecte. En aquest cas un Enginyer Químic que realitza el projecte i un Doctor en Enginyeria Química que supervisa, dirigeix, tutoritza i col·labora en el mateix.

En la següent taula (Taula 13) es detallen les hores invertides en el projecte, des de la recerca bibliogràfica prèvia, el temps dedicat al treball experimental, la redacció de la memòria i reunions amb el tutor.

Treballador	Nº d'hores	Preu (€/hora)	Cost
Enginyer Químic	250	15,00	3750,00
Doctor	25	35,00	875,00
TOTAL			4625,00

Taula 13: Cost humà

9.3. Cost total

El cost total del projecte serà doncs la suma de tots els costos associats. El resultat es presenta a continuació (Taula 14).

Concepte	Cost (€)
Reactius	27,30
Material	250,50
Tècniques d'assaig	2850,00
Personal	4625,00
TOTAL	7752,80

Taula 14: Cost total

El cost total del projecte (sense IVA) és doncs de 7752,80 €

10. Estudi ambiental

L'àcid polilàctic és un polímer biodegradable en medis biològics i aquosos i a més s'obté a partir de fonts d'origen vegetal. D'aquesta forma es contribueix a reduir l'ús de materials polimèrics derivats del petroli i el consegüent deposició de materials tòxics no degradables en el medi.

Aquest projecte es focalitza en els aspectes mediambientals del PLA al estudiar i comprovar la seva biodegradabilitat.

L'ABS és un plàstic que prové del petroli. Aleshores té un cert impacte sobre el medi al ser no sostenible. Malgrat tot, és un material que es pot reciclar fàcilment i en aquestes condicions disminueix el dany que es fa sobre l'ambient.

10.1. Tractament de residus

Aquest projecte no s'ha caracteritzat per una utilització significativa de reactius tòxics. Tot i així algunes consideracions s'han de tenir en compte.

El propi PLA utilitzat en els assajos de degradació no genera residus destacables, a més es tracta d'un material biodegradable.

El dissolvent utilitzat en els assajos per el mètode GPC, el cloroform, que es pot reciclar després de cada tanda d'anàlisi per a la seva posterior utilització. D'aquesta forma també es minimitzen els efectes mediambientals negatius.

Els residus del material de laboratori, com ara pipetes Pasteur, filtres, restes de vidre de recipients malmesos, etc. han estat dipositats als contenidors ubicats al laboratori per a la seva posterior recollida i tractament.

10.2. Emissió de compostos orgànics volàtils

L'emissió de compostos orgànics volàtils s'ha derivat de la utilització de CHCl_3 per a la dissolució del PLA per a la preparació de les mostres. Degut a que els vapors d'aquest reactiu han estat alliberats a l'atmosfera a través de la campana extractora, és convenient quantificar els residus de compostos orgànics volàtils generats (VOC's) i el seu impacte ambiental.

Per du a terme els assaigs d'IR van dissoldre les mostres en CHCl_3 per elaborar-ne films, es van gastar aproximadament 2,8 g de CHCl_3 per cada mostra, generant-se la següent quantitat de vapors.

$$50 \text{ mostres} \cdot \frac{2,8 \text{ g } \text{CHCl}_3}{1 \text{ mostra}} \cdot \frac{1 \text{ mol vapor } \text{CHCl}_3}{119 \text{ g } \text{CHCl}_3} \cdot \frac{24,45 \text{ L}}{1 \text{ mol vapor } \text{CHCl}_3} = 28,76 \text{ L de vapors}$$

Suposarem que aquests vapors de CHCl_3 emesos es comporten com a VOC's contaminants. Si aquests VOC's es reparteixen uniformement per l'aire que hi ha a sobre de l'ETSEIB, fins a una alçada màxima de 35 m i en una àrea 19600 m². En calcularem doncs els ppm de VOC, que hi hauria a l'ETSEIB degut el projecte.

$$\frac{28760 \text{ mL de VOC's}}{19600 \cdot 35 \text{ m}^3} = 0,042 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$$

Com es pot veure es tracta d'una quantitat molt petita.

11. Planificació del treball

El següent diagrama de Gantt mostra quina ha sigut la planificació al llarg del quadrimestre que ha durat el projecte:

	Febrer	Març	Abril	Maig	Juny
Preparació de mostres	■				
Recollida de mostres i presa del pes		■	■		
Preparació de films i espectrometria IR			■	■	
Preparació de dissolució per el GPC				■	■
Presa de dades del GPC					■
Redacció de la part restant de la memòria					■

Taula 15: Diagrama de Gantt del projecte

Conclusions

En aquest treball s'ha estudiat la degradació en entorns naturals de mesclades de REX-PLA amb ABS. S'han dut a terme dos proves: per un banda la biodegradació de mostres enterrades en sòls biològicament actius i per altre l'exposició al sol i a les inclemències meteorològiques. Les mesclades que s'han estudiat han estat REX-PLA pur, REX-PLA amb un 30 % d'ABS, REX-PLA amb un 27 % d'ABS i un 3 % d'ABS que conté anhídrid maleic com a agent compatibilitzant, REX-PLA amb un 24 % d'ABS i un 6% d'ABS que conté anhídrid maleic com a agent compatibilitzant; i finalment ABS pur, que ha resultat contenir un petit % de PLA, cosa que ha afectat els resultats de la degradació.

L'estudi de les mostres enterrades ha permès concloure que cap de les mostres de REX-PLA amb ABS, ja sigui amb agent compatibilitzant o sense, s'han degradat apreciablement. Aquest resultat ha quedat corroborat tant pels estudis de pèrdua de massa, com de pesos moleculars i per espectroscòpia IR.

El PLA-REX ha mostrat degradació per enterrament a nivells molt lleugers, encara que s'aprecia una pèrdua de massa del 12 % i una disminució de pes molecular que va des de 330 fins a 240 kg/mol de Mw.

La mostra de suposadament ABS pur presenta una degradació per pèrdua de massa per enterrament, que encara no té explicació. En canvi, el perfil de pesos moleculars que descriu és pla, es manté pràcticament invariant. L'ABS exposat a la intempèrie també perd massa, però en una fracció molt petita, que es pot considerar negligible.

L'estudi de les mostres exposades al sol indica que cap de les mostres de REX-PLA amb ABS, s'ha degradat. Aquest resultat ha quedat confirmat pels estudis de pèrdua de massa, de pesos moleculars i també pels d'espectroscòpia IR. Així doncs, es pot dir que, els "blends" de PLA amb ABS estudiats són resistents tan als agents atmosfèrics com al sòl biològicament actiu, sense pràcticament pèrdua de propietats.

La mostra de PLA-REX ha patit una lleugera degradació per pèrdua de massa i una caiguda important de la seva massa molar per exposició al sol, que contrasta amb les dades de les mostres enterrades, que no presenta una disminució tan marcada. Aquest fet es deu a l'activitat biològica del sòl, que és capaç de consumir el PLA degradat al terra, mentre que el PLA exposat no té cap agent que pugui provocar aquesta mineralització. És per aquest motiu que les molècules petites de REX-PLA no desapareixen en les mostres exposades al sol, i queden en les provetes que posteriorment són analitzades i acaben influenciant en el càlcul dels pesos moleculars del PLA, donant lloc a uns valors més petits.

Les mostres exposades al sol i als agents atmosfèrics pateixen esgrogueïment, en

particular aquelles que contenen ABS. La mostra amb ABS pur és la que té més nivell de groc després de 10 setmanes d'exposició. Entre les que contenen agent compatibilitzant, les que tenen més anhídrid maleic són les menys degradades; fet que és conseqüència de l'estabilitat proporcionada per una bona mescla de l'ABS amb el REX-PLA. El REX-PLA exposat al sol no mostra pràcticament cap esgrogueïment.

De tots els estudis d'IR realitzats es pot veure que l'ABS no s'ha degradat químicament i que tampoc es veu una pèrdua de PLA en les mescles al llarg de l'assaig de degradació.

Bibliografia

Referències bibliogràfiques

- [1] JAMSHIDIAN, MAJID; TEHRANY, ELMIRA. *Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies*. 2010. [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x/full]
- [2] HAMAD, K. *Properties and medical applications of polylactic acid: A review*. 2014.
- [3] PAWLOSKI, ADAM R. *Recycling PLA. Through Reactive Extrusion*. 2014.
- [4] NATURE WORK. *Technology Focus Report: Blends of PLA with Other Thermoplastics*. 2007.
- [5] PLASTICS DISTRIBUTION. *Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) and Other Specialist Styrenics*. 2016.
- [6] RUDEEKIT, YOSITA; NUMNOI, JARUAYPORN; TAJAN, MONCHAI. *Determining Biodegradability of Polylactic Acid under Different Environments*. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. Vol.18 No.2 pp.83-87, 2008.
- [7] LUNT, JAMES. *Large- scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers*, *Polymer Degradation and Stability* 59. Pgs 145-152, 1998
- [8] SERRANO MARTÍNEZ, JOSÉ LUIS. *Espectroscopia infrarroja*. Curso: instrumentación y métodos de análisis químico