

VALORIZATION OF AGROINDUSTRIAL WASTE FOR THE DEVELOPMENT OF SUSTAINABLE PLA-BASED COMPOSITES

Andrea López González^{a*}, Rosa Gabriela López Gonzalez^b, Erick Omar Cisneros López^c, Laura Yessenia Cabello^d, Salvador Castellanos de la Torre^e, Emma Rebeca Macias Balleza² Emma Rebeca Macias Balleza^f

Universidad de Guadalajara: ^{a)} Departamento de Ingeniería de Proyectos; ^{b-d)} Departamento de Ingeniería Química, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán #1421, Guadalajara, Jal. C.P. 44430 México. andrea.lopez4107@alumnos.udg.mx

Resumen: Este estudio evalúa las propiedades mecánicas de compósitos de ácido Poliláctico (PLA) reforzados con fibras de residuos agroindustriales como bagazo de agave tequilero, olote de maíz y hueso de aguacate. Con el fin de superar las limitaciones de resistencia mecánica y térmica del PLA puro; se investigó el efecto de la incorporación de fibras naturales a través del moldeo por inyección. Los resultados muestran una reducción general en la resistencia a la tracción del 7% al 18% en comparación con el PLA sin reforzar, atribuido a la incompatibilidad entre la matriz y las fibras. Sin embargo, se observaron mejoras en la rigidez del material, indicando aplicaciones potenciales donde estas propiedades son prioritarias. Por otro lado, las pruebas de flexión mostraron un incremento del 24.17% y 18.82% en las muestras reforzadas con Olote de maíz y hueso de aguacate en comparación al PLA puro, esto podría atribuirse a la morfología del refuerzo. Este trabajo contribuye al desarrollo de materiales sostenibles, demostrando la viabilidad de utilizar residuos agrícolas para mejorar polímeros biodegradables.

Introducción

La acumulación de desechos sólidos producidos en diferentes procesos agroindustriales representa una problemática ambiental, aumentando la huella de carbono y contribuyendo al efecto invernadero. Estos residuos están mayoritariamente constituidos por un gran porcentaje de fibras lignocelulósicas que pueden ser aprovechadas como materia prima para la fabricación de materiales ecológicos promoviendo la economía circular y el desarrollo sostenible.

Los compósitos basados en celulosa están recibiendo gran atención debido a la disponibilidad y sustentabilidad en especial, cuando son reforzados con fibras, ya que estos poseen altos módulos de elasticidad, resistencia y biodegradabilidad [1]. La creciente demanda de materiales poliméricos amigables con el medio ambiente ha impulsado la investigación de bioplásticos con el fin de independizarse de los polímeros derivados del petróleo. Los bioplásticos se definen como macromoléculas obtenidas a partir de fuentes renovables, entre estos, se ha puesto especial atención a los biopolímeros obtenidos a partir de la biomasa; como lo son los polisacáridos, proteínas, y

poliésteres; como el ácido Poliláctico (PLA). El PLA es un poliéster termoplástico, transparente, rígido, con una alta resistencia a la tracción y módulo elástico comparable al Polietileno tereftalato (PET) y Polipropileno (PP) [2], no obstante, su baja resistencia mecánica y su alto costo, delimita su uso como sustituto competitivo. Se ha reportado en la literatura que el uso de refuerzos en matrices poliméricas ayuda a potenciar sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, Wangwang Yu et. al. [3] sintetizó biocompósitos de PLA reforzados con cascarilla de café, en donde se obtuvo un aumento de 2.5% en la resistencia a la tensión. Por otro lado, Chunlin et al. [4] estudió el efecto de la fibra de bambú y partículas de ZnO en biocompósitos de PLA. Los resultados muestran que la resistencia mecánica de los biocompósitos, mejoro de manera significativa con la adición del 2% de fibras de bambú, además de mejorar sus propiedades antibacterianas gracias al ZnO. Yeng-Fong et. al. [5] obtuvo biocompósitos de PLA con fibra de banana, obteniendo una mejora en sus resistencias contra la flexión y tensión de 2 y 1.66% en comparación al PLA puro. Si bien el efecto de las fibras como el agave, café y bambú están ampliamente estudiadas, hay

poca información sobre refuerzos como lo son el olote y hueso del aguacate en el PLA. Al momento de realizar esta investigación solo se encontró el estudio de Godoy Zúñiga et. al. [6] en donde reportó la incorporación de la semilla del aguacate como refuerzo en el PLA, obteniendo una mejoría en la elongación a la fractura de 3.35 a 27.80 %, además de tener un buen desempeño como protector ante los rayos UV de 16.21 a 83.86 % en comparación al PLA puro. El procesamiento de los compósitos de PLA reforzado con fibras naturales, también han sido ampliamente investigadas en la literatura. Cisneros López et. al. [7] obtuvo biocompósitos de PLA reforzados con fibra de agave mediante rotomoldeo comparándolo con termocompresión. Observó una mejora en las propiedades por termocompresión comparadas con rotomoldeo, una mayor cristalinidad y menor burbujeo, lo cual, se reflejó en un mejor desempeño mecánico. Huerta Cardoso et. al. [8] realizó compósitos de PLA reforzados con fibras de agave mediante extrusión. Observó mejores propiedades entre los compósitos con las fibras tratadas en comparación a las fibras sin tratar aumentando su resistencia al impacto y flexión, no obstante, en comparación al PLA puro disminuye su resistencia mecánica. El moldeo por inyección ha sido reconocido gracias a su rápida y precisa ruta de procesamiento de piezas poliméricas, siendo una de los métodos más utilizados. Chaitania et. al. [9] estudio el efecto del refuerzo de PLA con henequén de diferentes tamaños de fibra mediante inyección. Obtuvo compósitos con mayor resistencia cuando se utilizaban las fibras cortas; aumentado su resistencia a la tensión y a la flexión de 34.7% y 15.9% en comparación a las fibras más largas. Por su parte, Pérez Fonseca et. al. [10] observó el efecto del agave como refuerzo en el PLA mediante moldeo por compresión e inyección. Observó que la resistencia a la tensión disminuyó con los especímenes obtenidos por compresión en comparación a los compósitos obtenidos por inyección. También se realizó un pretratamiento alcalino a la superficie en donde se observó una mejoría en la resistencia a la tracción, superior al PLA puro. Este trabajo tiene como objetivo estudiar el efecto en las propiedades mecánicas de las fibras de residuos agroindustriales como lo son el Bagazo de Agave tequilero, Olote de

Maíz y Hueso de aguacate en matrices poliméricas (PLA).

Parte experimental.

Materiales. Se utilizó PLA 3125D con una densidad de 1.24 g/cm³ y una temperatura de fusión aproximada de 170°C. Se utilizó Bagazo de Agave proveniente de la empresa José Cuervo. El Olote de maíz y Hueso de Aguacate, fueron obtenidos por el mercado local.

Las muestras de Olote y hueso de aguacate fueron cocidos en agua a 60°C por 90 min, posteriormente se secaron al aire libre por 24 horas, por último, se sometieron a un proceso de molienda y tamizado en una malla #100. Se realizó el secado de las muestras en una estufa de vacío a una temperatura de 60°C. Las modificaciones de PLA se realizaron con 5% (w/w) de fibra agregada. Se realizó la homogenización de las muestras en un molino de café por 2 min. La mezcla de fibras y PLA fueron depositadas en la extrusora con una velocidad de husillo de 60rpm, una presión de 0.1MPa. Durante la inyección, las temperaturas fueron fijadas en 177°C, 170°C y 160°C. El tiempo de inyección fue de 5s.

Instrumentación.

Difracción de rayos- X (XRD)

Se realizó el análisis de XRD en un espectrómetro marca Malvern Panalytical EMPYREAN, con una radiación de CuK α a 45 kV y 40 mA. Las mediciones se realizaron con un paso de 30s por grado, desde 5° a 70°

Ensayo de Flexión

Basándonos en la norma ASTM D790, la prueba se realizó en una máquina de ensayo universal de la marca INSTRON modelo 4411 en donde se empleó un accesorio de flexión de tres puntos dejando una separación entre soportes de 35 mm.

Resistencia al Impacto

Se utilizará el método Charpy descrito en la norma ASTM D6110, en donde, una masa acoplada a un péndulo, se dejará caer a una altura y velocidad determinada en una probeta con una muesca para propagar la fractura en el centro de la muestra.

Calorimetría Diferencial de Barrido.

Se determinó el comportamiento térmico de los compósitos en el equipo TA Instruments, modelo Q100 USA. Se calentaron 10 mg a 10 °C/min desde -40 °C hasta 200 °C. El ciclo de

enfriamiento se realizó a 10 °C/min hasta -40 °C, en condiciones isotérmicas durante 3 min, seguido de un recalentamiento.

Resultados y discusión.

DRX

La Figura 1 muestra los espectros de XRD obtenidos para las muestras modificadas. Observamos una baja cristalinidad y espectros llenos de ruido, lo cual es esperable en especímenes poliméricos. Los resultados arrojan que las fibras no mejoran la cristalinidad del PLA, dándonos espectros con picos más anchos y poco definidos. Debido a que la mayoría de las fibras no se les realizó un tratamiento superficial, la lignina y la hemicelulosa siguen presente en los materiales aumentando la señal amorfa de estas.

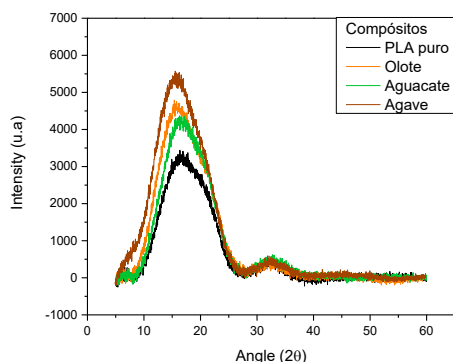


Figura 1.- Espectro de rayos X de compósitos de PLA y fibras naturales.

Ensayo de Flexión

Se observó un incremento del 24.17% y 18.82% en los especímenes reforzados con Olote de maíz y hueso de aguacate en comparación al PLA puro. Esto se puede deber a la morfología de las fibras, ya que al ser partículas esféricas tienden a tener efecto de relleno, endureciendo la matriz. Por su parte, el compuesto de PLA con fibra de agave obtuvieron menores módulos de flexión. Esto se le atribuye a la morfología de las fibras otorgando mayor ductilidad al PLA. (Figura 2)

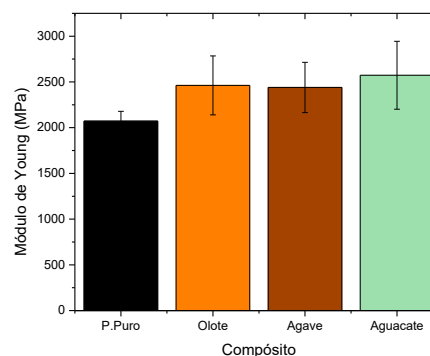


Figura 2.- Módulo de Young de los compósitos de PLA/fibras.

Resistencia al Impacto

Los resultados mostraron que la resistencia al impacto de los compósitos comparada con el PLA puro decae en todos los tipos de fibras agregadas. En la Figura 3 se observa que el PLA/Aguacate y PLA/Olote tuvieron el desempeño más bajo, a lo que se le atribuye a la morfología del refuerzo, además, la incorporación de fibras naturales aumenta la fragilidad del material por lo que se necesita una menor energía para propagar la fractura, acumulándose la carga en ciertos puntos por la interfase inactiva.

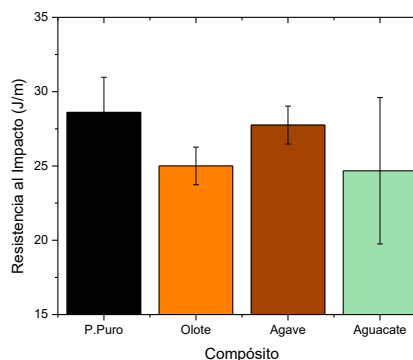


Figura 3.- Resistencia al Impacto de los compósitos de PLA/fibras naturales.

Calorimetría Diferencial de Barrido

No se observaron cambios significativos en las transiciones de térmicas de los compósitos en comparación de el PLA puro. Se observó un comportamiento termoplástico característico. La temperatura de transición vítrea aumentó en el compuesto reforzado con aguacate, esto se puede atribuir a la

composición química de este, ya que los compuestos fenólicos tienen mayor estabilidad térmica en comparación al PLA como se ve en la figura 4.

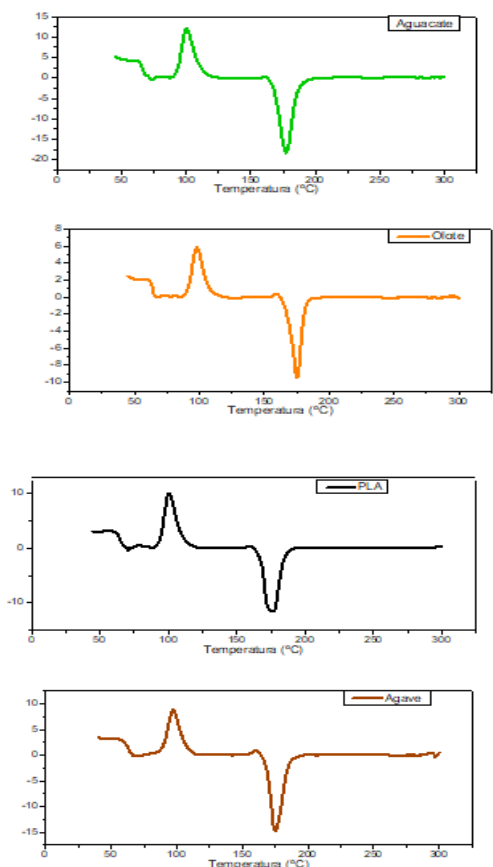


Figura 4.- Termograma de DSC de los compósitos de PLA/fibras lignocelulósicas.

Conclusiones

Se obtuvieron biocompósitos de PLA reforzados con fibras naturales provenientes de residuos sólidos de procesos agroindustriales con una concentración del 5%. La incorporación de fibras de residuos agroindustriales en matrices de PLA mediante el proceso de moldeo por inyección disminuye algunas propiedades mecánicas, sin embargo, se obtuvo un incremento en los módulos de flexión para los compósitos modificados con hueso de aguacate y olote de maíz. Se observó el fenómeno de la morfología de las fibras con la distribución de esfuerzos en la matriz. Se conoce que la incorporación de fibras en concentraciones bajas, ayuda a preservar las propiedades del cómo se observó en DSC. Para mejorar la

resistencia mecánica de los compósitos se recomienda optimizar la interacción entre la matriz y las fibras, con tratamientos superficiales y optimizaciones en el proceso de fabricación

Agradecimientos.

El primer autor agradece al SECIHTY por el apoyo económico para estudio de Maestría.

Referencias.

- [1] S. Ouajai and R. A. Shanks, "Biocomposites of cellulose acetate butyrate with modified hemp cellulose fibres," *Macromol Mater Eng*, vol. 294, no. 3, pp. 213–221, Mar. 2009, doi: 10.1002/mame.200800266.
- [2] N. O-Charoen, P. Kampeerapappun, K. Charoenlarp, N. Petchwattana, and E. Jansri, "Green Composites Based on PLA and Cotton Fabric Waste: Preparation and Characterization," *Recycling*, vol. 7, no. 5, Oct. 2022, doi: 10.3390/recycling7050078.
- [3] W. Yu, T. Yuan, Y. Yao, Y. Deng, and X. Wang, "PLA/Coffee Grounds Composite for 3D Printing and Its Properties," *Forests*, vol. 14, no. 2, Feb. 2023, doi: 10.3390/f14020367
- [4] C. Liu, S. Zhang, S. Yan, M. Pan, and H. Huang, "Mechanical and Antibacterial Properties of Bamboo Charcoal/ZnO-Modified Bamboo Fiber/Polylactic Acid Composites," *Forests*, vol. 15, no. 2, Feb. 2024, doi: 10.3390/f15020371.
- [5] Y. F. Shih and C. C. Huang, "Polylactic acid (PLA)/banana fiber (BF) biodegradable green composites," *Journal of Polymer Research*, vol. 18, no. 6, pp. 2335–2340, Nov. 2011, doi: 10.1007/s10965-011-9646-y.
- [6] M. M. Godoy Zúniga et al., "Avocado seed starch utilized in eco-friendly, UV-blocking, and high-barrier polylactic acid (PLA) biocomposites for active food packaging applications," *Int J Biol Macromol*, vol. 265, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.130837
- [7] E. O. Cisneros-López et al., "Polylactic acid agave fiber biocomposites produced by rotational molding: A comparative study with compression molding," *Advances in Polymer Technology*, vol. 37, no. 7, pp. 2528–2540, Nov. 2018, doi: 10.1002/adv.21928.
- [8] O. Huerta-Cardoso, I. Durazo-Cardenas, P. Longhurst, N. J. Simms, and A. Encinas-Oropesa, "Fabrication of agave tequilana bagasse/PLA composite and preliminary

mechanical properties assessment," Ind Crops Prod, vol. 152, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112523.

[9] S. Chaitanya and I. Singh, "Processing of PLA/sisal fiber biocomposites using direct- and extrusion-injection molding," Materials and Manufacturing Processes, vol. 32, no. 5, pp. 468–474, Apr. 2017, 10.1080/10426914.2016.1198034.

[10] A. A. Pérez-Fonseca, A. S. Martín Del Campo, J. R. Robledo-Ortíz, and M. E. González-López, "Compatibilization strategies for PLA biocomposites: a comparative study between extrusion-injection and no. dry blending compression molding," Compos Interfaces, vol. 29, 3, pp. 274–292, 10.1080/09276440.2021.1939951