

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA INDUSTRIAL

**Bioplásticos a Partir de Cáscara de
Nuez Pecana y Ácido Poliláctico**

TRABAJO ESCRITO

Que para obtener el GRADO de
MAESTRÍA EN SUSTENTABILIDAD

Presenta:

Diana Lizeth Sánchez Acosta

Director de Tesis:

Dra. Clara Rosalía Álvarez Chávez

Co-director:

Dr. Tomás de Jesús Madera Santana

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

AGRADECIMIENTOS

A Dios por acompañarme todos los días

A Dra. Clara Rosalía Álvarez y Dr. Tomás Madera por compartir sus conocimientos, su persistencia, paciencia y motivación para formarme como estudiante. Han sido capaces de ganarse mi lealtad y admiración.

A mis padres por el cariño y dedicación que a diario recibo. Algo único que se refleja en los triunfos de los hijos.

A mis hermanos Ana Laura, Miguel, Adalia y mi pupilupy por estar presentes aportando buenas ideas a mi vida, además de hacer amena la hora de llegada a casa.

A Lucia mi equipo y amiga incondicional.

A mis amigas Vero, Lirio, Karen, Triana por su amistad absoluta, por estar conmigo desde siempre ofreciéndome gratos momentos con su compañía y apoyo.

A los maderitos Heidy, Efren, Brianda, Cristopeer por sus excelentes consejos, su ayuda, viajes de campo y las divertidas horas de laboratorio que pasamos juntos.

Al Dr. José Carmelo Encinasde la Universidad de Sonora las facilidades bridadas para la elaboración del biocompuesto, caracterización, consejos y enseñanzas.

Al Laboratorio Nacional de Nano Biomateriales (LANNBIO) del Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) Unidad Mérida. Proyecto FOMIX-YUCATÁN 2008-108160 y CONACYT LAB-2009-01 No. 12913. Por las facilidades brindadas en la caracterización de los biocompuestos elaborados en esta investigación.

A las M.C. Dora Huerta Quintanilla y Ana Ruth Cristóbal por el apoyo brindado en la caracterización morfológica de los biocompuestos por medio de la microscopia electrónica de barrido en el CINVESTAV Unidad Mérida.

Dr. José Fernando May Crespo Catedrático CONACyT Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI). Laboratorio de Materiales Compuestos. Por el apoyo brindado en las caracterización térmica de los biocompuestos por DMA.

RESUMEN

La cáscara de nuez pecana es un residuo agroindustrial que puede ser aprovechado como materia prima en la elaboración de materiales plásticos. Se estudió el efecto de la utilización de polvo de cáscara de nuez pecana en concentraciones de 5 y 7.5% en dos tipos de tratamientos (con grasa y sin grasa) como refuerzo de biocompuestos de ácido poliláctico (PLA) procesados por extrusión. Se determinaron las propiedades físicas, estructurales, mecánicas, térmicas y morfológicas de las diferentes formulaciones del biocompuesto. El uso de polvo de cáscara de nuez como relleno en la matriz de PLA causó una variación significativa de color, densidad, disminución en las propiedades mecánicas y térmicas, aunque en las propiedades estructurales no se observó la formación de nuevos grupos funcionales. La máxima absorción de agua de los biocompuestos con cáscara de nuez fue aproximadamente el doble, respecto a la muestra control. Las propiedades morfológicas mostraron una aceptable homogenización y dispersión de las partículas. El aprovechamiento de los residuos de cáscara de nuez pecana puede beneficiar al sector agroindustrial y reducir la contaminación ambiental al ser una alternativa sustentable como relleno en materiales biocompuestos de PLA, en aplicaciones en donde el factor costo es una preocupación y la reducción de ciertas propiedades sean aceptables sin afectar el desempeño del material.

ABSTRACT

Pecan nut shell is an agroindustrial residue that can be used as a raw material in the production of plastic materials. The effect of the use of pecan nutshell powder in concentrations of 5 and 7.5% in two types of treatments (with fat and without fat) as reinforcement of extruded polylactic acid (PLA) biocomposites was studied. Physical, structural, mechanical, thermal and morphological properties of different formulations were determined to the biocomposite. The use of nut shell powder as a filler in the PLA matrix caused a significant variation of color, density, decrease in mechanical and thermal properties, although in the structural properties no new functional groups were observed. The maximum water absorption value of the biocomposites with pecan nutshell was approximately double, compared to the control sample. The use of pecan nutshell residues can benefit the agroindustrial sector and reduce environmental pollution by being a sustainable alternative as a filling in PLA biocomposite materials in applications where the cost factor is a concern and the reduction of certain properties are acceptable without disturbing the performance of the material.

ÍNDICE

Índice de Contenido.

<u>Descripción</u>	<u>Página</u>
<u>I. Introducción</u>	1
<u>II. Objetivo Estratégico</u>	2
<u>III. Objetivos Específicos</u>	2
<u>IV. Análisis Literario</u>	3
<u>V. Metodología</u>	14
<u>VI. Resultados</u>	21
<u>VII. Discusión</u>	40
<u>VIII. Conclusiones</u>	45
<u>IX. Recomendaciones</u>	46
<u>X. Referencias</u>	47

Índice de Tablas

<u>Tabla</u>	<u>Descripción</u>	<u>Página</u>
1	Tamaño de muestra para elaboración de bicompuesto	16
2	Valores de los parámetros de color y luminosidad de los biocompuestos de PLA y cáscara de nuez pecana, en ambos tratamientos	23
3	Valores de los parámetros mecánicos a tensión de los biocompuestos de PLA y cáscara de nuez pecana, en ambos tratamientos	27
4	Datos térmicos a partir de las mediciones de DSC de las muestras de PLA y cáscara de nuez pecana, en ambos tratamientos.	35

Índice de Figuras

<u>Figura</u>	<u>Descripción</u>	<u>Página</u>
1	Películas extruidas de cáscara de nuez pecana y PLA	21
2	Películas recortadas y etiquetadas de cáscara de nuez y PLA en diferentes formulaciones y tratamientos	21
3	Espectros de FTIR de los biocompuestos de cáscara de nuez pecana y PLA, en ambos tratamientos	24
4	Absorción de agua de biocompuestos de cáscara de nuez pecana y PLA, en ambos tratamientos	25
5	Valores de densidad de los biocompuestos de cáscara de nuez pecana y PLA, en ambos tratamientos	26
6	Termograma de TGA de los biocompuestos de cáscara de nuez pecana y PLA, en ambos tratamientos	29
7	dTGA termogramas de los biocompuestos de cáscara de nuez pecana y PLA, en ambos tratamientos	29
8	Módulo de almacenamientos de los biocompuestos de cáscara de nuez pecana y PLA, en ambos tratamientos	31
9	Módulo de pérdida de los biocompuestos de cáscara de nuez pecana y PLA, en ambos tratamientos	32
10	Tan Delta de los biocompuestos de cáscara de nuez pecana y PLA, en ambos tratamientos	33
11	Morfología de superficie de los biocompuestos de cáscara de nuez pecana y PLA, en ambos tratamientos: a) 5% de cáscara de nuez sin grasa, b) 7.5% de cáscara de nuez sin grasa, c) 5% de cáscara de nuez con grasa, d) 7.5% de cáscara de nuez con grasa, d) 0% de cáscara de nuez (control)	37
12	Morfología de superficie de fractura de los biocompuestos de cáscara de nuez pecana y PLA, en ambos tratamientos, con magnificación de 500X: a) Control (PLA), b) 5% de cáscara de nuez pecana sin grasa, c) 5% cáscara de nuez pecana con grasa, d) 7.5% cáscara de nuez pecana sin grasa, e) 7.5% cáscara de nuez pecana con grasa	39

I. INTRODUCCIÓN

La agroindustria abarca un amplio sector de manufactura el cual, procesa los productos de la agricultura. Durante la realización de algunos procesos agroindustriales se generan subproductos o residuos, los cuales si no son reciclados o procesados adecuadamente, generan diversos problemas ambientales. Sin embargo, estos materiales son fuentes atractivas por su contenido en compuestos químicos (como carbohidratos, fibra, proteína, polifenoles, lignina entre otros) y pueden ser potencialmente útiles cuando se les transforman mediante tratamientos químicos o microbiológicos en productos de elevado valor agregado (Huerta y col., 2008).

Uno de estos subproductos agroindustriales es la cáscara de la nuez pecana, la cual proviene de la familia Juglandaceae, originaria del norte de América. Se han implementado diferentes alternativas encaminadas al aprovechamiento de la cáscara de nuez. El alto contenido de fenoles y la actividad antioxidante de la infusión de la cáscara de la nuez es una alternativa para producción de antioxidantes susceptibles de utilizarse como aditivo en envases activos para alimentos (Sutivisedsak et al., 2012).

Existen investigaciones relacionadas con el uso de materiales compuestos, los cuales permiten mejorar las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del material producido, en comparación con la de los materiales que le dieron origen. El estudio de las distintas propiedades de los materiales compuestos a partir de subproductos agrícolas y polímeros se ha incrementado, en los últimos años. El ácido poliláctico PLA es un polímero biodegradable, que es sintetizado a partir de la polimerización de los monómeros obtenidos de la producción agrícola de productos como maíz, azúcar de caña y la remolacha.

Los materiales compuestos fabricados en base a mezclas de plásticos sintéticos y harinas o fibras vegetales, son de creciente interés en la ciencia e ingeniería de materiales (Moya Villablanca et al., 2012). Sin embargo, existe escasa información sobre la formulación de compuestos que no contengan esos aditivos químicos, algunos de los cuales son altamente contaminantes. Por otra parte, pocas investigaciones se refieren al uso de la cáscara de nuez como un material para fabricar este tipo de compuestos, y de cómo ésta afecta las propiedades del compuesto resultante (Moya Villablanca et al., 2012). Esta investigación reporta las formulaciones, los tipos de procesamiento y la evaluación de sus propiedades fisicoquímicas, estructurales, mecánicas, térmicas y morfológicas para un

material susceptible de emplearse como envase y embalaje biodegradable a partir de PLA y de polvo de cáscara de nuez pecana.

II. OBJETIVO ESTRATÉGICO

Contribuir al avance tecnológico y al cuidado del ambiente mediante el desarrollo de nuevos materiales bioplásticos creados a partir de residuos de cáscara de nuez pecana y ácido poliláctico.

III. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar un análisis del estado del arte sobre los impactos de los materiales plásticos y bioplásticos de ácido poliláctico con residuos de la industria agroalimentaria, para la elaboración de materiales biocompuestos.
- Diseñar un biocompuesto formulado con residuos de nuez pecana y ácido poliláctico (PLA).
- Elaborar el bioplástico a partir de nuez pecana y ácido poliláctico (PLA).
- Determinar experimentalmente las propiedades físico-químicas del material biocompuesto.
- Determinar experimentalmente las propiedades mecánicas del material biocompuesto.

IV. ANÁLISIS LITERARIO

4.1 Los envases plásticos y la contaminación

Los envases son objetos manufacturados de diversos materiales que contienen alguna mercancía para su comercialización y se diseñan de modo que tengan el óptimo costo compatible con los requerimientos de la protección de los productos (Sung et al., 2013a). Entre sus funciones se encuentra no solo el contener, sino también el de proteger, comunicar y atraer al cliente, así como facilitar la recepción y el control de la entrega del producto; los envases se fabrican de varios materiales dependiendo de su uso, por ejemplo, papel, cartón, vidrio, metal, materiales poliméricos sintéticos o naturales (Ju-Lee y Rahman, 2014) y cumplen con su función en el momento que el consumidor accede al producto que contiene, terminando en ese momento su vida útil como envase o embalaje, convirtiéndose en un residuo (Justen et al., 2014).

Mención especial para este trabajo son los envase elaborados a partir de materiales poliméricos sintéticos; material que se forma por macromoléculas compuestas por uno o varios monómeros que se repiten a lo largo de toda una cadena obtenidas comúnmente a partir de combustibles fósiles, tal es el caso del petróleo (Hernández, 2011). Hasta el momento, los materiales poliméricos sintéticos han sido ampliamente utilizados para fabricar envases plásticos por ser funcionales, prácticos, higiénicos y ligeros (Medina, n.d; (Ren, 2003). Otro de los factores que ha favorecido al mercado de los plásticos sintéticos son los precios competitivos e inferiores en comparación con los productos naturales (Köfteci et al., 2014). Por sus múltiples bondades es que la sociedad ha adoptado un mayor uso de los plásticos sintéticos, ejemplo de ellos son el tereftalato de polietileno (PET), cloruro de polivinilo (PVC), polietileno de alta densidad (PEAD) y de baja densidad (PEBD), polipropileno (PP) y poliestireno (PS), que son los plásticos más utilizados en la industria de envases (Siracusa et al., 2008).

A pesar de los aspectos positivos mencionados anteriormente se tiene que una proporción importante de los residuos que llegan al ambiente se debe a la deficiente gestión del manejo de los residuos plásticos ocasionando la contaminación de agua, aire y suelo (Knoblauch, 2009). Por ello, el aumento del consumo de plásticos es en gran parte responsabilidad del aumento de los residuos sólidos, y tiene un impacto significativo en la gestión de los mismos (Unión Europea de Bioplásticos, 2012). Datos recientes muestran

que el consumo total a nivel mundial de plásticos tiene una tasa de crecimiento promedio de 6.5%, y llegará a 297.5 millones de toneladas en 2015 (Wang et al., 2015). Particularmente en México, se estima que los consumidores demandan unas 670 mil toneladas de envases plásticos al año, con un crecimiento anual que ronda alrededor del 8% (Aguilar, 2006). La disminución de los residuos plásticos en el ambiente, así como su eliminación es por lo tanto todo un reto medioambiental de dimensiones considerables (Frías, Lema y Gavilán, 2007).

Si bien las características de peligrosidad de la mayoría de los plásticos sintéticos no se perciben como un riesgo a corto plazo para el medio ambiente, sí lo son a largo plazo, puesto que, como residuos no se degradan en el entorno, ocupan grandes espacios y generan mal aspecto al entorno natural (Knoblauch, 2009). Además, al contrario de lo que ocurre con los residuos de la madera, el papel, las fibras naturales o metales, los plásticos sintéticos no se oxidan ni se descomponen en un corto período de tiempo (Kyrikou and Briassoulis, 2007).

Actualmente, existen dos posibles vías para solventar la problemática de los envases fabricados con plásticos derivados del petróleo, una de ellas es atacar el problema de la contaminación post-fabricación, es decir, se centra en minimizar los residuos obtenidos en la producción, así como reutilizar y reciclar los productos de consumo (Ren, 2003). Según (Jamshidian et al., 2010b), el reciclado mecánico, el reciclaje biológico, y la recuperación de energía son alternativas para la gestión de los residuos de los plásticos, y cada una tiene ventajas y desventajas económicas, de transformación y de aspectos tecnológicos. Sin embargo, según los datos disponibles por la Unión Europea de Bioplásticos (2012), la producción de envases plásticos vírgenes en 2011 fue de más de 1.7 millones de toneladas; señalando también que la tasa de recuperación de los plásticos a partir del reciclado era solamente del 23%. Así pues, el reciclaje de residuos plásticos no se considera una solución factible, desde el punto de vista ambiental (Gregorova et al., 2011).

La segunda opción que se ha planteado para resolver la problemática anteriormente mencionada se dirige hacia la producción de nuevos polímeros de origen natural con el objetivo de no provocar un impacto significativo al medio ambiente y contar con materiales con degradabilidad adecuada para no diferir en el actuar del medio ambiente con sus propios residuos (Al-Salem et al., 2009, Garrido et al., 2014) . Sin embargo, una

desventaja de ellos es el costo de su elaboración, pues se calcula que producir un kilogramo de algún polímero biodegradable de materia virgen tiene un precio alrededor de 15 dólares, mientras que elaborar un kilogramo de polipropileno cuesta tan solo un dólar (Medina, n.d). De ahí entonces que la opción de utilizar residuos de la agroindustria como materia prima resulta atractivo para disminuir el costo de estos nuevos plásticos (Pimenta and Ball, 2015).

4.2 Los envases plásticos de materiales de origen natural como posibles soluciones para el cuidado del ambiente

Con la intención de mitigar la problemática de contaminación a partir de envases generados por plásticos sintéticos, se ha estudiado la valorización de materiales naturales alternativos, por ejemplo, los subproductos de la agroindustria (Sung et al., 2013b). En ese sentido, surge la idea de crear materiales plásticos de origen natural, asociado al uso de materias primas renovables que ofrecen un buen control en el medio ambiente después de su uso (Fukushima et al., 2009). Cabe resaltar que los polímeros naturales deberán tener propiedades no muy diferentes a los usados en la actualidad, dado que un comportamiento diferente no sería la solución adecuada para los intereses sociales y económicos de hoy en día (Siracusa et al., 2008).

Los polímeros naturales presentan una ventaja fundamental por provenir generalmente de fuentes renovables, evitando el uso de combustibles fósiles y proporcionando una reducción en las emisiones de dióxido de carbono al ambiente, al minimizar la generación de polímeros sintéticos (Wang et al., 2015). Por ello, los envases creados a partir de materiales plásticos obtenidos de fuentes naturales pueden ser de gran ayuda para reducir el problema en los rellenos sanitarios al ser degradados por bacterias y hongos presentes en la tierra, lo cual haría que en un corto período el envase desaparezca por completo y sus componentes retornen a la naturaleza, tomando el nombre de “plástico biodegradable” (Ferrão et al., 2014).

Por tanto, se considera como plástico biodegradable a todo plástico que en entornos naturales le ocurren cambios en su estructura química, manifiesta cambios en propiedades mecánicas y estructurales y finalmente genera compuestos como agua, dióxido de carbono, minerales y productos intermedios como lo es la biomasa y material húmico (Jamshidian et al., 2010a). Entre los principales plásticos biodegradables existentes actualmente en el mercado producidos a partir de almidón, aceites vegetales y

procesos biotecnológicos se encuentran: el ácido poli-a-hidroxi, el ácido poliglicólico (PGA), el ácido poliláctico (PLA), los polihidroxialcanoatos (PHA), el almidón termoplástico, los bio-uretanos (BURs), la policaprolactona (PCL) y el poliadipato de butileno tereftalato (PBAT) (Álvarez-Chávez et al., 2012, Bishai et al., 2014, Carrasco et al., 2010, John and Thomas, 2008).

La principal ventaja de los plásticos de origen natural es su rápida acción para biodegradarse en el ambiente, aunque su aporte a la sustentabilidad se ha cuestionado porque se obtienen de productos que forman parte de la alimentación del ser humano y bajo métodos de la agricultura industrial (Álvarez-Chávez et al., 2012). No obstante, el uso de envases biodegradables a partir de subproductos agroindustriales tienen el potencial de lograr beneficios medioambientales y económicos en la producción de materias primas por reducir el uso de materia virgen y agregarle un valor a lo que aparentemente resulta un simple residuo; es importante resaltar que este tipo de beneficios no se presentarán en un periodo corto de tiempo (Aguilar, 2006).

Un aspecto de los plásticos de origen natural y cuya tendencia reciente aporta soluciones en relación a los plásticos biodegradables es que estos han sido componentes fundamentales de compostas a gran escala que son utilizadas como fertilizantes en la agricultura (Fiore et al., 2014, Zhu-Barker et al., 2015). Un material se considera compostable cuando puede biodegradarse por acción microbiana en un corto período de tiempo (Alvarenga et al., 2015). El atributo de compostabilidad es importante para los plásticos biodegradables por permitir una eliminación completa del material, en comparación al reciclaje que tiene un alto de costo energético (Yang et al., 2005). La Unión Europea de Bioplásticos (2012) señala que el uso de materiales biodegradables en la fabricación de plásticos debe ser mayor para que puedan ser aprovechados como fertilizantes y acondicionadores de suelos y reducir la producción y uso de agroquímicos. Considerando lo anterior, la industria de envases se ha dado a la tarea de crear productos compostables, y muchas industrias lo han logrado a través la aplicación concepto “diseño para el medio ambiente” (DfE, por sus siglas en inglés) (Fu et al., 2000). El DfE es una herramienta que tiene por objetivo prevenir la contaminación diseñando productos y/o procesos eficientes desde un punto de vista medioambiental (DeMendonca and Baxter, 2001). Además, esta herramienta incorpora y toma en consideración las normativas oficiales a nivel nacional relacionada con la salud y seguridad humana, la minimización del uso de material peligroso y el desmontaje. Sin embargo, (Fitzgerald et al., 2008)

indican que existen obstáculos para el uso efectivo de esta herramienta, siendo las más destacadas: el adquirir los datos necesarios para el desarrollo y encontrar las medidas para evaluar el impacto ambiental generado a partir de la elaboración de productos y/o servicios.

El DfE se ha encargado de modificar ciertas políticas hacia nuevos y más eficaces tratamientos en relación a los envases, que de manera general son englobadas bajo la denominación de “envases ecológicos”, cuyos objetivos principales son: reducir la cantidad de envases que ingresan a la corriente de desperdicios a través del uso de menores cantidades de materiales derivados de combustibles fósiles y reduciendo el impacto de los envases sobre el medio ambiente, mediante el uso de procesos medioambientalmente amigables (Besseris, 2012). Fortaleciendo la idea, (Birch et al., 2012) aseguran que la adopción de prácticas de producción más limpia en relación al envasado, arroja resultados eficaces; además, señalan que la adopción de procesos medioambientalmente amigables reduce aproximadamente el 70% de los costos de los tratamientos de productos finales. Tal es el caso de la elaboración de envases con un diseño sustentablemente favorable, a partir de ácido poliláctico y subproductos generados por la industria agroalimentaria (Berthet et al., 2015).

4.3 El ácido poliláctico y los materiales biocompuestos

El ácido poliláctico (PLA) es uno de los materiales bioplásticos más desarrollados desde el punto de vista tecnológico (Jamshidian et al., 2010b). Este es un biopolímero transparente, semicristalino, de alta resistencia sintetizado a partir de la polimerización de monómeros 100% renovables, como lo es el maíz, azúcar de caña, remolacha, entre otros productos ricos en almidón (Sutivisedsak et al., 2012). Dicho biopolímero presenta excelentes propiedades ópticas y mecánicas, pero sus características térmicas-mecánicas limitan su uso en distintos campos (Battezzore et al., 2014). En otro orden de ideas, (Carrasco et al., 2010) señalan que las propiedades de barrera y biocompatibilidad del ácido poliláctico favorecen al estudio de numerosas aplicaciones, debido a que presenta un amplio rango de propiedades desde el estado amorfo hasta el cristalino. Acentuando que este polímero tiene muchas características equivalentes e incluso mejores que muchos plásticos derivados del petróleo, lo que hace que sea eficaz para una gran variedad de usos (Mathew et al., 2006).

El ácido poliláctico es probablemente el candidato más prometedor entre los materiales biológicamente degradables que podrían penetrar más en el mercado de los envases plásticos, por ser un material degradado a dióxido de carbono, agua y metano durante un período de varios meses a dos años aproximadamente en condiciones de composta, en comparación con otros plásticos derivados del petróleo que necesitan 500 a 1000 años para poder ser degradados completamente (Yew et al., 2005). Es por ello que se utiliza el ácido poliláctico como biopolímero en el sector de embalaje y envase; en especial para los alimentos y bebidas, así como los artículos para el hogar y la oficina (Bio-plastics, 2014).

Aunado a la búsqueda de materiales con un mejor desempeño y una mejor relación costo-beneficio surgió el interés por la creación de los materiales compuestos, que han sido ampliamente utilizados durante varios años y su mercado sigue en constante crecimiento (Tisserat et al., 2013). El papel de estos materiales se ha tornado cada vez más importante, debido a que sus propiedades físicas, químicas y mecánicas no se presentan de manera habitual en los materiales tradicionales (Berthet et al., 2015). Por lo tanto, los materiales compuestos nacen de la necesidad de obtener materiales con una combinación de propiedades que difícilmente se encuentren en los cerámicos, los plásticos o los metales; por lo que se diseña un material según la aplicación para la cual se necesitan (Treviso et al., 2015). De acuerdo a (La Mantia and Morreale, 2011), el uso de un polímero con uno o más rellenos sólidos permite obtener ventajas, especialmente cuando hay una combinación de las principales características de las fases sólidas.

Una característica de todos los materiales compuestos es que, en cada uno de ellos, se pueden distinguir dos componentes bien diferenciados: la matriz y el relleno. La matriz se define como la fase continua en la que el refuerzo queda impregnado; mientras que el material de relleno consiste en la fase discontinua que se agrega a la matriz para conferir al compuesto alguna propiedad que la matriz no posee (Miller et al., 2015). En general, el relleno se utiliza para incrementar la resistencia y rigidez mecánica pero, también, se emplean rellenos para mejorar el comportamiento a altas temperaturas o a la resistencia a la abrasión, y puede ser en forma de fibras o partículas (Stupenengo, 2011).

Los materiales compuestos biodegradables basados en PLA como matriz, presentan una amplia variedad de propiedades que pueden ser mejoradas mediante la mezcla del polímero con rellenos totalmente naturales como lo son las cáscaras de cacahuates,

nueces, arroz, coco, madera, entre otras (Chun et al., 2012), teniendo diferentes ventajas como lo es su bajo costo, abundante disponibilidad, baja densidad, dureza y aceptable resistencia (Leceta et al., 2014). Sin embargo, también presentan desventajas tales como una mayor absorción de humedad, poca estabilidad térmica, pobre dispersión de partículas y baja compatibilidad interfacial entre relleno y matriz (Gregorova et al., 2011).

Los polímeros biodegradables en combinación con fibras naturales presentan cada vez más en el mercado de los materiales compuestos por su gran variedad de aplicaciones, dicho interés se debe a su completa degradación en condiciones de composta además de la nula emisión de sustancias químicas nocivas (Shah et al., 2008). La cáscara de nuez como relleno de refuerzo tiene una significativa ventaja para los materiales compuestos utilizados en diferentes aplicaciones, por su comportamiento similar a las partículas y/o fibras de madera (Ayrilmis et al., 2013).

4.4 Aprovechamiento de los residuos agroindustriales para la elaboración de biocompuestos

La “agroindustria” se refiere a la serie de actividades de manufacturación mediante las cuales se elaboran materias primas y productos intermedios derivados del sector agrícola; la agroindustria es entonces la transformación de productos procedentes de la agricultura, la actividad forestal y la pesca (FAO, 2015). Dicho en otros términos, es una actividad económica que combina el proceso productivo agrícola con el industrial para generar alimentos o materias primas semi-elaboradas destinadas a un mercado específico (Ginting, 2015).

Sumado a esto, una cadena agroalimentaria involucra todo el conjunto de actividades y personal requerido, desde el abastecimiento de insumos, pasando por la producción, hasta el consumo; la cadena agroalimentaria toma en cuenta la transformación y distribución del producto, proporcionando una serie de servicios de apoyo en cada paso del proceso (Pico y Reinoso, 2007). Según la FAO (2015), las industrias agroalimentarias añaden valor e incrementan la demanda de los productos agrícolas, así mismo contribuyen a reducir la pobreza y mejorar la seguridad alimentaria en zonas rurales.

A partir del marco de referencia anterior, se puede decir que los residuos agroindustriales son materiales en estado sólido o líquido que se generan a partir del consumo directo de productos primarios que ya no son útiles para el proceso que los generó, pero son susceptibles para transformarlos y generar otro producto con valor económico, de interés comercial y/o social (Chidiak y Murmis, 2003). El problema al que se enfrentan los residuos agroindustriales generalmente, es que no existe una clara conciencia ambiental para su manejo, asimismo no se cuenta con suficiente capacidad tecnológica y recursos económicos para darles un destino final, ni tampoco una legislación específica para promover la gestión de este tipo de residuos, que asegure un buen manejo desde su generación hasta su disposición final (Saval, 2012).

Por otro lado, el crecimiento acelerado de las agroindustrias en los países en desarrollo también presenta riesgos en términos de equidad y sostenibilidad, en especial en pequeñas y medianas empresas, esto por el poder desequilibrado en las cadenas agroindustriales; puesto que el favorecimiento monetario puede estar solamente concentrado en uno o en pocos participantes de la misma cadena, perjudicando al resto (Ginting, 2015). Las agroindustrias solo son sostenibles si son competitivas en términos de costos, precios, eficiencia operativa, oferta de productos y otros parámetros asociados, y solo si la remuneración que reciben los agricultores es lucrativa (Da Silva et al., 2013).

Algunos subproductos y residuos provenientes de diferentes agroindustrias contienen cantidades importantes de celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina, sustratos atractivos para la aplicación en distintos campos industriales (Hosseinaei et al., 2012). La composición y diversidad de aplicaciones hacen de estos residuos un material con perspectivas de aprovechamiento y exploración en desarrollos tecnológicos, tal como en aplicaciones de relleno en materiales compuestos, generando un producto de valor agregado aplicado a la industria del envasado; mitigando la contaminación ya mencionada (Berthet et al., 2015).

4.5 Los biocompuestos y sus propiedades

Actualmente, se utilizan cada vez más los materiales compuestos que son reforzados con otros materiales como relleno que resultan más económicos y que causan menor impacto ambiental (Švab et al., 2007). El uso de desechos agroindustriales ricos en lignocelulosa tales como la madera, aserrín, cáscara de coco, nuez, pistache como material de relleno

en biocompuestos ha aumentado recientemente de tal forma que se sustituyen las fibras sintéticas y se tiene como resultado un material de baja densidad, con buen aislamiento térmico, excelentes propiedades mecánicas, disponibilidad ilimitada, bajo precio y eliminación al final de su vida útil (Ayrilmis et al., 2013). Sin embargo, (Liu et al., 2013) mencionan que existe una limitantes en este caso y es que la presencia de los grupos hidroxilo en las moléculas de lignocelulosa provoca una difícil interacción interfacial entre el relleno natural y la matriz polimérica; la cual permite una mala gestión en las propiedades mecánicas de los biocompuestos elaborados.

El creciente interés por la producción y uso de biocompuestos surge por la necesidad de atender la problemática de la contaminación producida por los desechos de envases fabricados a partir de productos derivados del petróleo (Awal et al., 2015). Igualmente, estos materiales compuestos adquieren mayor relevancia cuando son biodegradables, es decir, cuando el polímero que se utiliza como aglutinante o matriz es de esta naturaleza, por ejemplo, ácido poliláctico (PLA) (Nassiopoulos and Njuguna, 2015). Para ello, se están reforzando y analizando distintos polímeros con fibras provenientes de productos naturales como el caso de la madera, fibras de yuta entre otros, en matrices de PLA (Akil et al., 2011). Además, al provenir las fibras de refuerzo de vegetales y mejor aun de residuos de vegetales se presenta un menor impacto al medio ambiente durante la fabricación de biocompuestos (La Mantia and Morreale, 2011).

Investigaciones recientes han reportado la elaboración de biocompuestos con matrices poliméricas naturales y sintéticas a partir del proceso de termoformado (Batteggazzore et al., 2014, Dong and Davies, 2012, Gregorova et al., 2011, Huda et al., 2006). El termoformado es un proceso que consiste en calentar una lámina de algún termoplástico semielaborado, de forma que al reblandecerse puede adaptarse a la forma de un molde por acción de presión vacío o un contramolde (Commemorative, Morales et al., 2014). Sumado a esto, (Chun et al., 2012) muestran datos relacionados sobre las propiedades mecánicas (flexión y tensión), así como propiedades térmicas (análisis termogravimétrico y análisis mecánico-dinámico) de biocompuestos elaborados con ácido poliláctico y polvo de cáscara de coco; mencionando que, el comportamiento de los biocompuestos laminados por el método de termocompresión de ácido poliláctico, es muy similar al comportamiento que presentan los laminados termoformados con polipropileno, matriz polimérica de origen sintético.

Ahora bien, (Shah et al., 2008) reportan que entre los factores cruciales para el buen comportamiento mecánico y térmico de los biocompuestos se encuentran: el tamaño y la cantidad de partícula del relleno, así como una buena homogenización del mismo. Adicionalmente, (Hayes and Gammon, 2010) resaltan que, la matriz polimérica debe de embeber completamente a las partículas del relleno, evitando la separación entre los componentes. Tomando en consideración lo anterior, se pueden manipular las propiedades del biocompuesto según la necesidad y aplicación que se requiera (Švab et al., 2007, Yang et al., 2005).

La extrusión es el proceso ideal para elaborar biocompuestos con delgada pared y buena homogenización (Groover, 1997). Esto es porque, el procedimiento consiste en fundir la matriz polimérica mientras se mezcla con el relleno particulado pasando a través de un husillo (Fernandes et al., 2015). Si bien, la extrusión se ha utilizado los años 50's su aplicación en biocompuestos es de reciente interés en especial cuando se utilizan matrices poliméricas (Gregorova et al., 2011). (Tisserat et al., 2013) notan como limitante en este caso la humedad en los rellenos naturales particulados utilizados dentro del proceso y recomiendan reducir el porcentaje de humedad para lograr una mejor interacción partícula-matriz.

4.6 Los residuos de la cáscara de nuez pecana como refuerzo de materiales bioplásticos

Un residuo agroindustrial poco aplicado como relleno de materiales bioplásticos es la cáscara de nuez pecana, la cual tiene una ventaja para los biocompuestos que quieran utilizarse en aplicaciones que requieran una alta estabilidad dimensional (Ayrilmis (Ayrilmis et al., 2013), (Nassiopoulos and Njuguna, 2015). La elaboración de biocompuestos a partir de cáscara de nuez y ácido poliláctico pueden ser considerados para la fabricación de envases por ser un material totalmente biodegradable, además, de darle un uso al principal residuo de la industria de la nuez pecana.

El cultivo de nuez pecana en México es una actividad en amplio crecimiento, sobre todo en estados del norte, debido a la amplia adaptación climática, así como por las condiciones de mercado y atractiva rentabilidad que presenta al comercializarla a Estados Unidos de América (Orona Castillo et al., 2013). Estudios recientes de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA) reportan que

México es el segundo mayor productor a nivel mundial de nuez pecana seguido de Estados Unidos (SAGARPA, 2013).

En el Estado de Sonora y según la Secretaría de Desarrollo Social (SEDESOL, 2012), se produce aproximadamente 16,630 toneladas de nuez pecana anualmente y el 60% de esta se exporta sin cáscara. El 50% del peso de esta nuez corresponde a la cáscara y dado que gran parte de este producto se comercializa sin ella, se genera en consecuencia una importante cantidad de materia considerada residuo en este país (Suarez, López y Ramos, 2011). En virtud a los datos anteriores, se puede observar que uno de los problemas relacionados con la industria de la nuez pecana es la generación de grandes cantidades de cáscara; es importante encontrar opciones viables para el aprovechamiento de las toneladas de cáscara de nuez, dándole un beneficio a lo que aparentemente resultaría un simple residuo sin utilidad (La Mantia and Morreale, 2011).

La ciencia y la tecnología alcanzan una dimensión social muy grande cuando inician tareas necesarias para la sociedad y cuando aportan soluciones (Hauschild et al., 2004), de ahí que, la elaboración de envases a partir de residuos de la industria agroalimentaria y ácido poliláctico resulta ser de gran interés, por abarcar la dimensión económica, ambiental y social. Por tanto, el reto de la sustentabilidad es desarrollar políticas innovadoras y nuevas estrategias de diseño (Gupta et al., 2015). El desarrollo tecnológico está propiciando a oportunidades significativas para el cambio, aunque se necesitarán de nuevas visiones para lograr cambios tecnológicos, sociales, culturales y económicos reveladores (Koenig-Lewis et al., 2014).

V. METODOLOGÍA

a) Tipo de estudio

El presente proyecto es un estudio de tipo cuantitativo que consistió en diseñar, elaborar y caracterizar un biocompuesto como modelo de utilidad a partir de la cáscara de nuez pecana y el ácido poliláctico (PLA). En la caracterización se realizaron los análisis mecánicos, térmicos y fisicoquímicos del biocompuesto correspondientes y por último se evaluaron las propiedades mecánicas, térmicas y fisicoquímicas del biocompuesto.

b) Diseño Metodológico

El presente estudio tiene un diseño experimental y se llevó a cabo en las siguientes etapas:

Etapas 1: Diseño y elaboración del biocompuesto (modelo de utilidad)

El polvo de cáscara de nuez pecana [*Carya illinoensis* (Wangenh) C. Koch] fue proporcionado por la empresa Nuez Pecanera, S.A, se tamizó utilizando una malla 80 y parte de este polvo fue desgrasado mediante el método de extracción Soxhlet, utilizando hexano (AOAC, 2000). El PLA de tipo Ingeo 2003D se obtuvo de la empresa NatureWorks LCC (Minnetonka, MN). Los pellets de PLA se redujeron a un tamaño en un molino de cuchillas, seleccionando aquellas que pasaron por una malla de 2 mm. El PLA y la cáscara de nuez se sometieron a un proceso de secado en una estufa de convección de aire a 60°C hasta un contenido de humedad menor o igual a 2.5%. La elaboración de películas de PLA y cáscara de nuez sin grasa y con grasa se realizó mezclando diferentes concentraciones de cada material mediante el método de extrusión.

Etapas 2: Análisis mecánicos, térmicos y fisicoquímicos del biocompuesto

Se realizaron los análisis de las propiedades de color y/o apariencia, mecánicas, térmicas y morfológicas por duplicado a cada una de las películas del biocompuesto elaboradas en la Etapa 1.

c) Alcance

La presente investigación se realizó de Enero de 2015 a Diciembre de 2016.

d) Hipótesis y/o preguntas de investigación (en caso de haberse establecido)

¿Cuál es la concentración de cáscara de nuez pecana adecuada que debe mezclarse con PLA para obtener un biocompuesto con propiedades plásticas?

¿Cómo influye la remoción de grasa de la cáscara de nuez pecana en las propiedades del biocompuesto elaborado con PLA?

e) Objeto de estudio

El objeto de estudio es la formulación del ácido poliláctico y el polvo de cáscara de nuez pecana con y sin grasa, a diferentes concentraciones, con la finalidad de elaborar materiales biocompuestos plásticos.

f) Selección del objeto de estudio o del lugar que ubica al objeto de estudio

Se decidió trabajar con cáscara de nuez pecana, porque el Estado de Sonora es el segundo mayor productor a nivel nacional. Además, la mayor parte de esta producción se exporta al extranjero sin cáscara. El 50% del peso de la nuez pecana corresponde a la cáscara, por lo tanto, se genera una importante cantidad de materia considerada residuo en este país.

Por otro lado, el ácido poliláctico (PLA) es un polímero totalmente biodegradable, alifático y con excelentes propiedades ópticas y mecánicas para ser utilizado como materia prima en la fabricación de envases.

Los biocompuestos se elaborarán por medio del método de extrusión en las instalaciones del Centro Investigación en Alimentación y Desarrollo (CIAD), en la Coordinación de Tecnología de Alimentos de Origen Vegetal (CTAOV).

g) Selección y tamaño de muestra (en caso de aplicar)

Se utilizarán diferentes cantidades de cada material para elaborar 60 gramos base del biocompuesto. Las mezclas de prueba tendrán la siguiente composición:

Tabla 1. Tamaño de muestra para elaboración de biocompuesto

Porcentaje de cáscara de nuez pecana	Gramos de cáscara de nuez pecana	Gramos de ácido poliláctico
0	0	60
5	3	57
7.5	4.5	55.5

h) Instrumentos de recolección y manejo de datos

Las muestras de películas del biocompuesto mencionados en el inciso anterior fueron analizadas por triplicado para determinar las siguientes propiedades del material:

Análisis fisicoquímicos

Color

Se utilizó un colorímetro Konika Minolta, modelo CR-300 Series calibrado con un estándar ($Y = 92.4$, $x = 0.3161$, $y = 0.3324$), se midió el color en cada una de las muestras, la luminosidad fue determinada por L^* y las coordenadas de cromaticidad fueron determinadas por a^* (rojo-verde) y b^* (amarillo-azul). Las mediciones se realizaron colocando la muestra sobre el estándar. Las muestras fueron analizadas diez veces obteniendo una media de éstas. Las diferencias de color (ΔE) se calculó con la siguiente ecuación:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a^2) + (\Delta b^2)}$$

Donde $\Delta L^* = L^* - L^*_0$, $\Delta a^* = a^* - a^*_0$, $\Delta b^* = b^* - b^*_0$

Siendo L^*_0 , a^*_0 y b^*_0 representan los valores del parámetro del color del estándar y L^* , a^* y b^* representan los parámetros del color de la muestra.

Identificación de grupos funcionales por espectroscopía de infrarrojo

Los análisis se llevaron a cabo con un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) Perkin Elmer Modelo Spectrum GX (México), dentro de un rango espectral de 4,000 a 400 cm^{-1} . El método empleado fue el de absorbancia, el cual consiste en elaborar una pastilla por medio de compresión del material a analizar en combinación con una pequeña cantidad de bromuro de potasio (KBr) grado espectroscópico. La pastilla se colocó en el espectrofotómetro y se obtuvieron los espectros correspondientes de cada una de las muestras para su posterior interpretación.

Absorción de agua

El análisis consiste en elaborar muestras con dimensiones de 5 x 1.3 cm (2 x 0.5 plg). Dichas muestras se colocaron a peso constante antes de sumergirse en recipientes con 100 mL de agua destilada, fueron removidas del baño y secadas cuidadosamente con papel absorbente, en diferentes tiempos de inversión. Las medias de ganancia de peso se realizaron en una microbalanza New Classic MF modelo MS303S. Cada formulación se ensayó por triplicado. El cambio porcentual de peso o agua absorbida fue calculada como:

$$\text{Porcentaje de absorción de agua} = \frac{\text{Peso Húmedo} - \text{Peso Seco}}{\text{Peso Húmedo}} \times 100$$

Densidad

La densidad de cada una de las muestras se determinó a partir de la masa y el volumen de cada una de las muestras. En una estufa de convección de aire marca VWR, Modelo 1320 USA, las muestras fueron secadas a 60°C hasta llegar a un peso constante. Se colocaron en un desecador hasta obtener una temperatura constante. Las muestras se pesaron en una microbalanza New Classic MF modelo MS303S. Las dimensiones de cada una de las muestras fueron determinadas por un vernier digital Mitutoyo modelo CD-6" CSX calculando así, el volumen. La densidad se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$Densidad = \frac{M_0}{V_0}$$

Donde M_0 es el peso seco en gramos y V_0 es el volumen de cada una de las muestras en cm^3 .

Análisis mecánico

Tensión

Los biocompuestos en todas sus concentraciones fueron analizados utilizando una “Máquina Universal” de la marca United modelo SSTM-5KN (EEUU). Los ensayos se realizaron de acuerdo al método ASTM D638, con una velocidad de 1 mm/s. Las medidas de las muestras fueron de 7 cm x 1 cm y la medida del espesor de cada muestra analizada fue empleada para calcular sus parámetros mecánicos correspondientes:

- Esfuerzo máximo
- % de elongación
- Módulo elástico

Análisis térmico

Estabilidad térmica (análisis termogravimétrico)

El análisis de la estabilidad térmica de los biocompuestos se realizó en el equipo de análisis termogravimétrico (TGA) de la marca TA Instruments Inc. modelo Discovery (New Castle, USA). Se tomaron muestras de aproximadamente 20 mg y se calentaron de 50°C hasta 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, bajo una atmósfera de inerte (N_2). Se determinará:

- Temperatura de descomposición
- Porcentaje de masa perdida a diferentes temperaturas
- Materia residual a 600 °C.

Análisis mecánico-dinámico

Los biocompuestos formulados fueron ensayadas mediante prueba mecánico-dinámica utilizando un accesorio de tres puntos en el modo de ensayo a flexión de tres puntos a frecuencia constante (1 Hz), con una amplitud de deformación de 15 μm , en un rango de

temperaturas de 35 a 100°C a la velocidad de calentamiento de 3°C/min. Los ensayos se realizaron en un equipo de la marca TA Instruments (USA) modelo Q800. Se determinó:

- Módulo de Almacenamiento
- Módulo de Pérdida
- Tangente Delta

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido se realizaron en un equipo de DSC de la marca TA Instruments modelo Discovery. Las muestras se colocaron en cápsulas de aluminio, con un peso aproximado de 5 a 10 mg. Se calentaron las muestras en el rango de temperatura de 40 a 180°C, empleando una velocidad de 10°C/min. Se realizaron dos corridas, la primera solo fue utilizada para borrar el historial térmico de la muestra.

Morfología

Morfología de superficie

Cada una de las superficies de las muestras, se observaron con un estereoscopio marca AmScope modelo WD165 (USA) capturando imágenes de las distintas películas elaboradas a diferentes concentraciones del PLA y cáscara de nuez con un lente óptico a la magnificación de 0.5 X.

Morfología por microscopía electrónica de barrido

La morfología de la superficie de las muestras fracturadas criogénicamente fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido marca FEI-Philips modelo ESEM-XL30 (EEUU). Las observaciones se realizaron recubriendo las muestras con una fina capa de oro-paladio (Au-Pd) depositada por plasma a la superficie del biocompuesto. En la observación se utilizaron diferentes magnificaciones y los detalles de la superficie fracturada se analizaron para determinar el tipo de fractura y la interacción de las partículas de la cáscara de nuez con la matriz polimérica.

Análisis estadístico

Por medio del programa estadístico NCSS edición 2007, se determinaron las diferencias significativas entre el promedio del conjunto de datos de los diferentes análisis realizados

a los biocompuestos. Este análisis estadístico empleó un valor de significancia de $p < 0.05$, por medio del método de análisis de varianza (ANOVA) de una vía, a través de la prueba de comparaciones múltiple de Tukey-Kramer.

VI. RESULTADOS

6.1 Diseño del biocompuesto

Se obtuvieron películas extruidas de concentraciones de 0, 5 y 7.5 % de cáscara de nuez, en dos tipos de tratamientos: cáscara de nuez sin grasa y cáscara de nuez con grasa. Con un espesor aproximado de 2.5 mm (ver Figura 1).

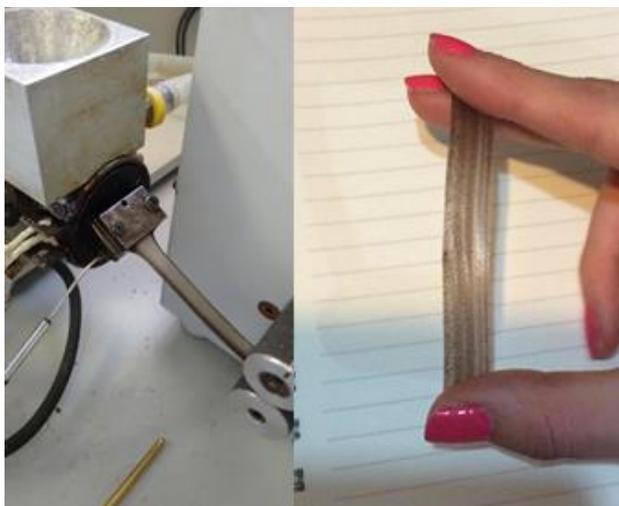


Figura 1. Películas de cáscara de nuez y PLA extruidas.

Las muestras se recortaron y etiquetaron dependiendo del análisis (ver Figura 2).



Figura 2. Películas recortadas y etiquetadas de cáscara de nuez y PLA en diferentes concentraciones.

A continuación se presentan los resultados de los análisis fisicoquímicos, mecánicos, térmicos y morfológicos realizados a las diferentes formulaciones de los biocompuestos preparados a partir de extrusión con residuos de cáscara de nuez pecana con y sin grasa en concentraciones de 0, 5 y 7.5%, en una matriz de PLA

6.2 Análisis fisicoquímicos

6.2.1 Color

En la Tabla 2 se presentan los valores de luminosidad (L), donde se observa que conforme se incrementa el contenido de cáscara de nuez en las muestras se disminuye la luminosidad, esto sucedió en ambos tratamientos; es decir, en las muestras que contienen cáscara de nuez con y sin grasa. Además, la muestra control presenta un valor de luminosidad que casi duplica el obtenido en el resto de las muestras con cáscara de nuez. También se observa que el análisis estadístico de los datos reveló que no existe diferencia significativa entre la variación de luminosidad en los diferentes tratamientos, es decir, esta propiedad no depende del contenido de grasa de la cáscara de nuez.

Por otro lado, se observa que la coloración de a^* (variación de verde a rojo), fue diferente de manera significativa solamente entre tratamientos y muestra control, pero no entre las formulaciones. De igual manera, los valores de b^* (azul a amarillo), presentan un comportamiento similar a los valores de a^* , variando solamente entre tratamientos y con la muestra control, y no entre formulaciones. Sin embargo, la muestra con concentración de 7.5% de cáscara de nuez sin grasa, se comporta de manera semejante a las formulaciones del tratamiento de cáscara de nuez con grasa.

Por último, el ángulo hue ($^{\circ}Hue$) que es un parámetro importante en los análisis de color e indica la posición de color del material en la esfera de color. Este parámetro de color mostró que los valores de los materiales con cáscara de nuez se encuentran en posiciones muy parecidas en cada uno de los tratamientos y que existe solamente diferencia significativa ($p < 0.05$) al comparar estos con la muestra control (0% cáscara de nuez).

Tabla 2. Valores de los parámetros de color y luminosidad de los biocompuestos de PLA y de cáscara de nuez pecana.

Tratamiento	Concentración de cáscara de nuez	<i>L</i>	<i>a</i> *	<i>b</i> *	° <i>Hue</i>
Control	0%	88.04 ± 0.41 ^a	0.765 ± 0.08 ^a	-0.69 ± 0.07 ^a	317.09 ± 4.77 ^a
Cáscara de nuez pecana sin grasa	5%	44.80 ± 1.72 ^b	5.414 ± 0.5 ^c	6.22 ± 0.85 ^{bd}	48.95 ± 2.28 ^b
	7.5%	36.23 ± 3.27 ^c	6.980 ± 0.69 ^b	8.36 ± 2.14 ^{bc}	48.32 ± 7.5 ^b
Cáscara de nuez pecana con grasa	5%	48.75 ± 7.44 ^b	9.330 ± 1.55 ^d	10.75 ± 2.03 ^c	47.89 ± 4.36 ^b
	7.5%	42.61 ± 1.79 ^{bc}	8.990 ± 0.74 ^d	8.44 ± 0.78 ^c	42.89 ± 0.54 ^b

* Columnas con letras iguales indica que no existe diferencia significativa ($p > 0.05$) entre las muestras de acuerdo con el método de Tukey-Kramer. Cada valor va acompañado de su desviación estándar.

6.2.2 Identificación de grupos funcionales

Los resultados de la espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier se muestran en la Figura 3 para los dos tratamientos analizados, el rango de número de onda entre 4,000 y 600 cm^{-1} . En dicha figura se observa señales muy parecidas independientemente del tratamiento que se haya utilizado difiriendo solamente en la intensidad de las mismas. Si bien sabemos, el uso del FTIR permite advertir la interacción de los grupos funcionales presentes entre el PLA y la cáscara de nuez; en estos espectros se observan seis señales principales. La primera de ellas es a 1755 cm^{-1} , correspondiente a los grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), los grupos metileno (CH_2) a 1450 cm^{-1} , de 1350-1445 cm^{-1} y grupos metil (CH_3), a 1183 cm^{-1} señal característica de grupos éster ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$), las señales de 1194, 1130 y 1093 cm^{-1} son pertenecientes a los enlaces éter (carbono y oxígeno) ($-\text{C}-\text{O}-$) y por último a 926 y 868 cm^{-1} se presentan las señales de las cadenas de carbonos ($-\text{C}-\text{C}-$) (Chun et al., 2012, Madera-Santana et al., 2015, Essabir et al., 2016).

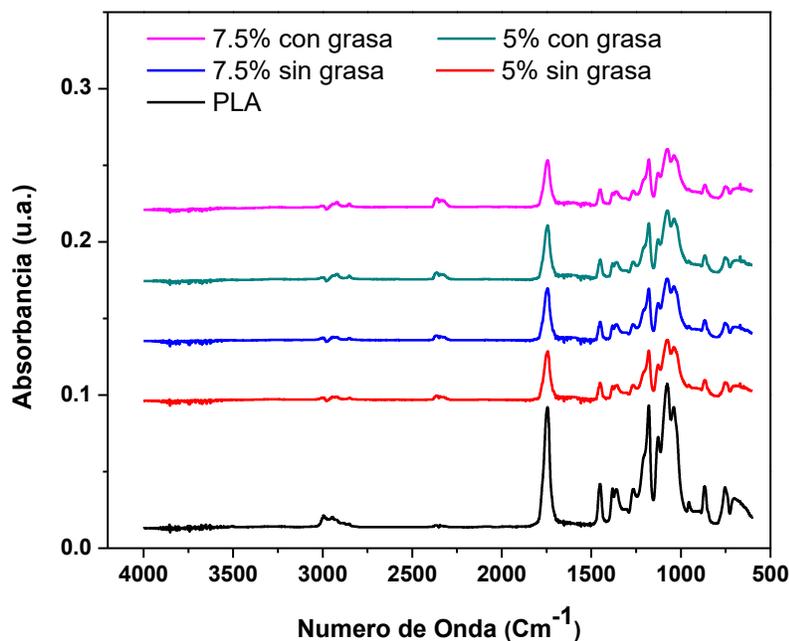


Figura 3. Espectros de FTIR de biocompuestos de PLA y cáscara de nuez pecana, en ambos tratamientos.

6.2.3 Absorción de agua

La absorción de agua es un parámetro clave para la valoración de los materiales compuestos. La hidrofiliidad es característica principal de la cáscara de nuez, por los grupos hidroxilo que presenta. Por otro lado, se habría de esperar que el tratamiento de cáscara de nuez sin grasa, ocasionaría que los biocompuestos formulados con partículas de nuez con este tratamiento presentaran una mayor absorción de agua. Sin embargo, fueron los biocompuestos formulados con cáscara de nuez con grasa, los que presentaron una mayor absorción de agua.

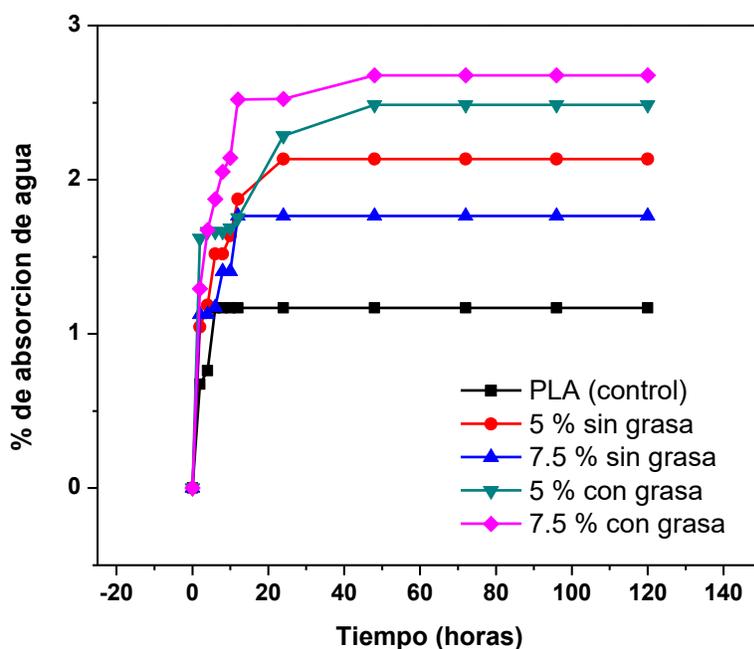


Figura 4. Absorción de agua de biocompuestos de PLA y cáscara de nuez pecana, en ambos tratamientos.

3.2.4 Densidad

Los valores de densidad de las muestras elaboradas a partir de cáscara de nuez pecana y PLA presentan en la Figura 5. En dicha Figura, se observa que la densidad de la muestra control es menor al resto de las muestras, esta diferencia resultó ser significativa ($p < 0.05$). Se observó que la densidad disminuye ligeramente al aumentar el contenido de cáscara de nuez pecana, en particular en los biocompuestos formulados con el tratamiento de cáscara de nuez sin grasa. Sin embargo, esta diferencia no resultó significativa ($p > 0.05$). Por otro lado, las muestras con el tratamiento de cáscara de nuez con grasa, los valores aumentan conforme incrementa el contenido de cáscara de nuez pecana, pero, tampoco esta diferencia fue significativa ($p > 0.05$).

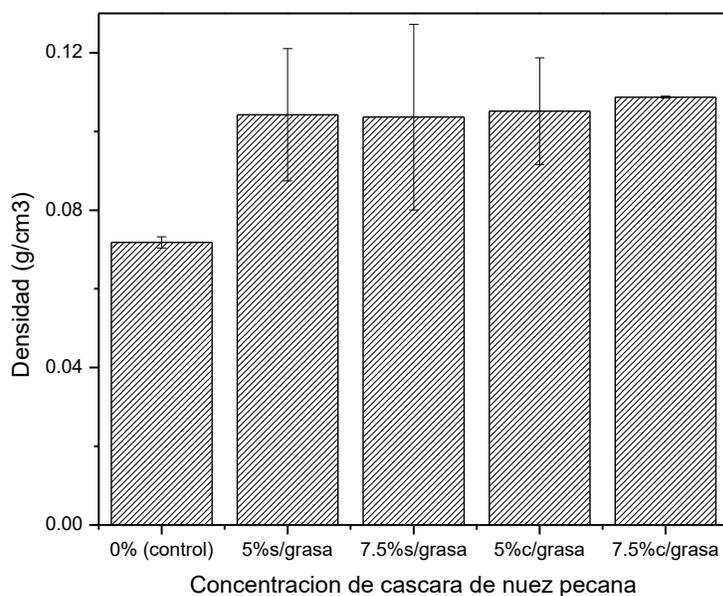


Figura 5. Valores de densidad de los biocompuestos de PLA y polvo de cáscara de nuez pecana, para ambos tratamientos.

6.3 Análisis Mecánicos

6.3.1 Tensión

A continuación, en la Tabla 3 se presentan los resultados de las pruebas mecánicas a tensión de la muestra control y los biocompuestos formulados con la cáscara de nuez con los dos tratamientos. En esta prueba se determinaron los siguientes parámetros mecánicos: esfuerzo máximo a tensión, porcentaje de elongación a la ruptura y el módulo elástico. Se puede observar que en las muestras que contienen cáscara de nuez tienden a aumentar los valores de esfuerzo máximo conforme se incrementa el contenido de cáscara, particularmente cuando ésta se encuentra desgrasada. Al analizar estadísticamente el mismo parámetro, se observa que los valores de la muestra control es significativamente diferente al resto de las muestras y que, entre la muestra de 5% cáscara de nuez sin grasa y la muestra de 7.5% de cáscara de nuez con grasa no hay diferencia significativa. No obstante, el esfuerzo máximo en la muestra control es mayor en comparación con ambos tratamientos.

Por otro lado, en los valores de elongación a la ruptura se observa que el análisis de los datos revela que no existe diferencia significativa entre los tratamientos, ni en relación a las concentraciones de cáscara de nuez de los mismos, solamente existe diferencia significativa los tratamientos con la muestra control. En cuanto a la prueba de módulo elástico se puede observar que los valores que son significativamente diferente ($p > 0.05$), al resto son los que contienen mayor concentración de cáscara de nuez pecana. Es decir, los que contienen 7.5% en ambos tratamientos y en este caso, la muestra que contiene cáscara de nuez desgrasada es la que presenta una mayor diferencia entre ellos.

Tabla 3. Valores de los parámetros mecánicos a tensión de los biocompuestos de PLA y polvo de cáscara de nuez pecana, para ambos tratamientos.

Tratamiento	Concentración de cáscara de nuez	Esfuerzo Máximo (MPa)	Elongación a la Ruptura	Módulo Elástico (MPa)
Control	0%	47.30 ± 2.46 ^a	43.18 ± 2.25 ^a	1901.74 ± 206.45 ^a
Cáscara de nuez pecana sin grasa	5%	32.74 ± 2.90 ^b	3.20 ± 0.78 ^b	1640.46 ± 160.29 ^b
	7.5%	38.73 ± 3.57 ^{dc}	3.11 ± 0.53 ^b	2108.48 ± 131.98 ^a
Cáscara de nuez pecana con grasa	5%	41.52 ± 3.23 ^c	4.69 ± 1.29 ^b	1940.46 ± 210.40 ^a
	7.5%	31.39 ± 1.90 ^b	5.14 ± 1.33 ^b	1503.98 ± 227.99 ^b

Columnas con letras iguales en cada método indica que no existe diferencia significativa ($p \geq 0.05$) entre las muestras de acuerdo con el método de Tukey-Kramer. Cada valor va acompañado de su desviación estándar

6.4 Análisis térmico

6.4.1 Estabilidad térmica (Análisis termogravimétrico, TGA)

El análisis térmico se define como la medida de los cambios físicos o químicos que ocurren en los materiales, en función de la temperatura mientras se calienta (o se enfría) con un programa controlado (Conesa, 2000). Tal es el caso del análisis termogravimétrico (TGA), el cual se utilizó para analizar la estabilidad térmica de la cáscara de nuez pecana como relleno del biocompuesto a partir de PLA, prestando especial interés en los cambios de temperatura con respecto a la muestra control (Essabir et al., 2016).

En la Figura 6, se presentan los termogramas de TGA para las muestras conteniendo cáscara de nuez pecana y la muestra control. Se puede observar que los termogramas de los biocompuestos en general no presentan gran diferencia entre ellos. Dichos termogramas, muestran una estabilidad térmica hasta los 300°C y que poco después esta temperatura inicia la inflexión que representa la degradación térmica del material, que termina poco antes de los 400°C. Además, se observan ligeros desplazamientos en los termogramas de las formulaciones que contienen cáscara de nuez pecana con respecto al de la matriz de PLA. Los termogramas de los biocompuestos de 5%, 7.5% con cáscara de nuez pecana desgrasada y 5% cáscara de nuez sin desgrasar, se muestran empalmados indicando un comportamiento similar. Además, estos presentan una ligera mayor temperatura de degradación, en comparación con el termograma de la matriz polimérica y el del biocompuesto de concentración de 7.5% con cáscara de nuez sin desgrasar.

Posteriormente, se aplicó una rutina matemática a los datos registrados (termogramas) y en la Figura 7 se muestra la primera derivada de los termogramas de TGA (dTGA) de los biocompuestos, en sus distintas concentraciones y tratamientos. En esta figura, se observa el rango de temperaturas en el que tiene lugar la descomposición, tanto de la muestra control como de los biocompuestos, dicha descomposición ocurre en el intervalo de temperatura que va de los 300 a los 400°C. Además, se puede observar y comprobar que las concentraciones de 5%, 7.5% con el tratamiento que corresponde a la cáscara de nuez sin grasa y la formulación de 5% con cáscara de nuez con grasa, se empalman y presentan el mismo comportamiento que en los termogramas (Figura 6).

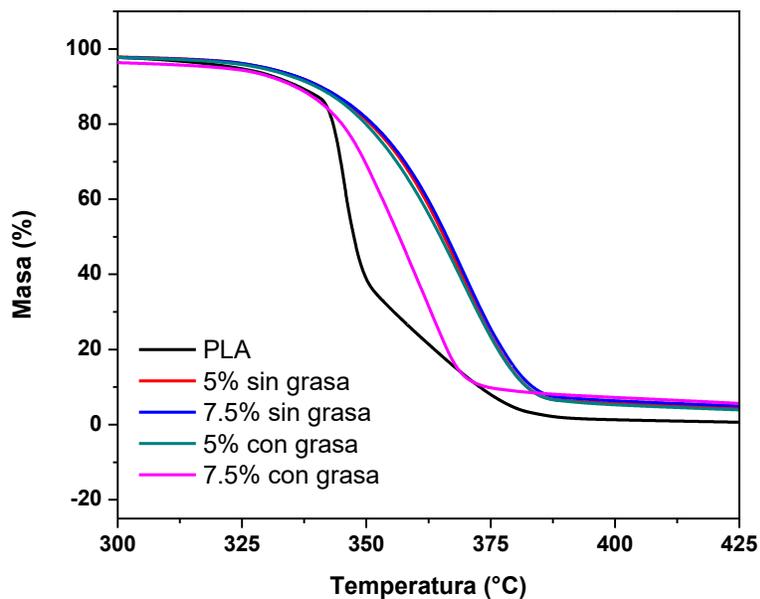


Figura 6. Termogramas de TGA de los biocompuestos elaborados de PLA y polvo de cáscara de nuez pecana en ambos procesamientos.

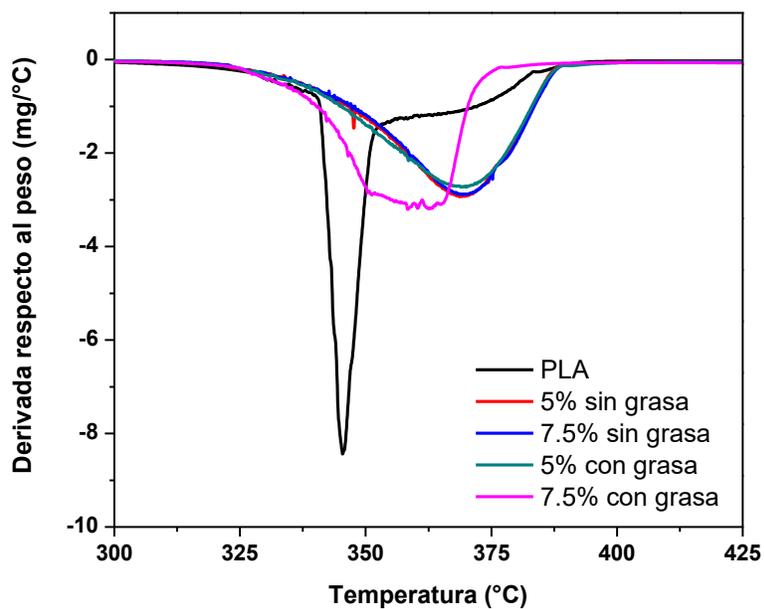


Figura 7. dTGA, de los termogramas de los biocompuestos de PLA y polvo de cáscara de nuez pecana en ambos procesamientos.

6.4.2 Análisis mecánico dinámico

En las Figuras 8 y 9 se muestra el efecto de las propiedades mecánico-dinámicas de los materiales, en términos de los módulos de almacenamiento y pérdida de energía, respectivamente. Se puede observar claramente un cambio en los valores de los mismos en función del contenido de cáscara y la temperatura. En la Figura 8 (módulo de almacenamiento) se puede observar que los biocompuestos con grasa, son los que presentan mayor estabilidad en el módulo de almacenamiento con respecto a la temperatura. Además, se observa que a mayor concentración de cáscara de nuez se observa mayor módulo de almacenamiento, siendo en algunos casos similares o del mismo orden al de la matriz de PLA. El biocompuesto de 5% cáscara de nuez sin grasa presentó menor estabilidad y menor valor de módulo de almacenamiento en comparación con las otras muestras.

La Figura 9 corresponda al módulo de pérdida, el cual indica la capacidad del material para disipar energía. Se puede ver que el biocompuesto con 7.5% de cáscara de nuez sin grasa, es el que presenta mayor valor de módulo de pérdida, en contraste, la muestra control es la que presenta menores valores. Además, todos los biocompuestos presentan una señal máxima, donde se muestra la pérdida de energía máxima antes de que el material ceda.

Por otro lado, se puede observar en la Figura 10 que el comportamiento de la $\tan \Delta$ en los biocompuestos elaborados con polvo madera es similar al de los elaborados con cáscara de nuez. El parámetro mecánico-dinámico de la $\tan \Delta$ indica la capacidad del material de perder energía en forma de calor.

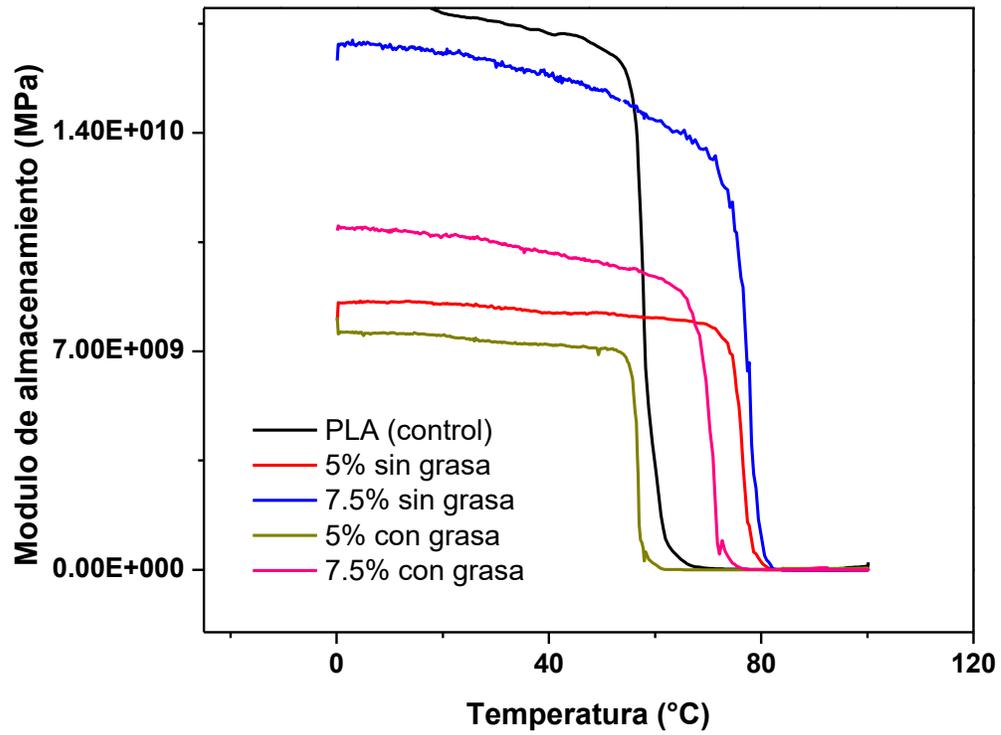


Figura 8. Módulo de almacenamiento de biocompuestos de PLA y cáscara de nuez pecana en diferentes concentraciones y en el control de PLA.

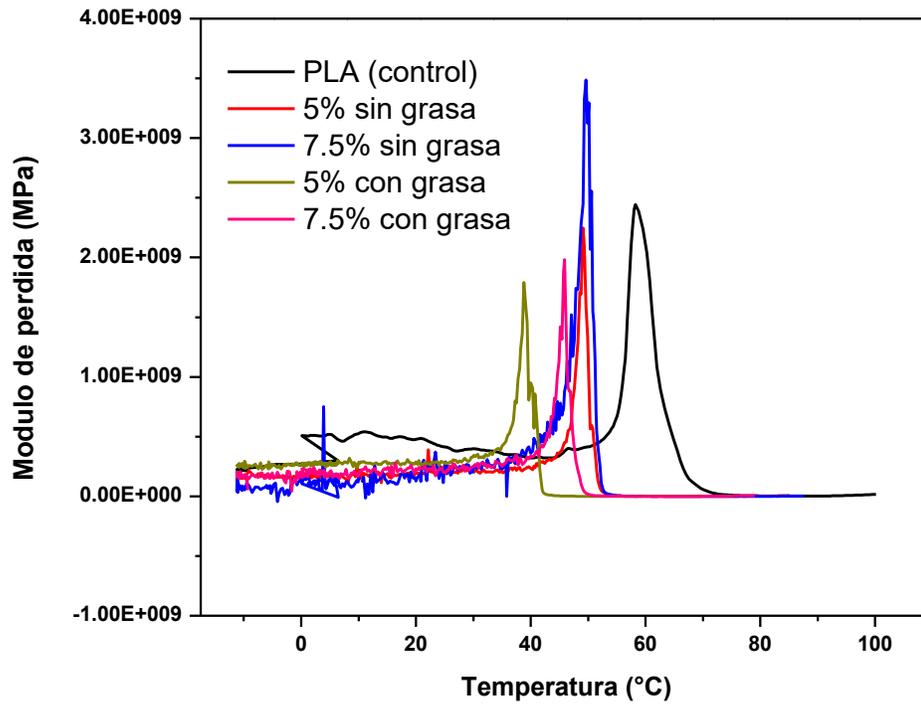


Figura 9. Módulo de pérdida de biocompuestos de cáscara de PLA y cáscara de nuez pecana en diferentes concentraciones y en el control de PLA.

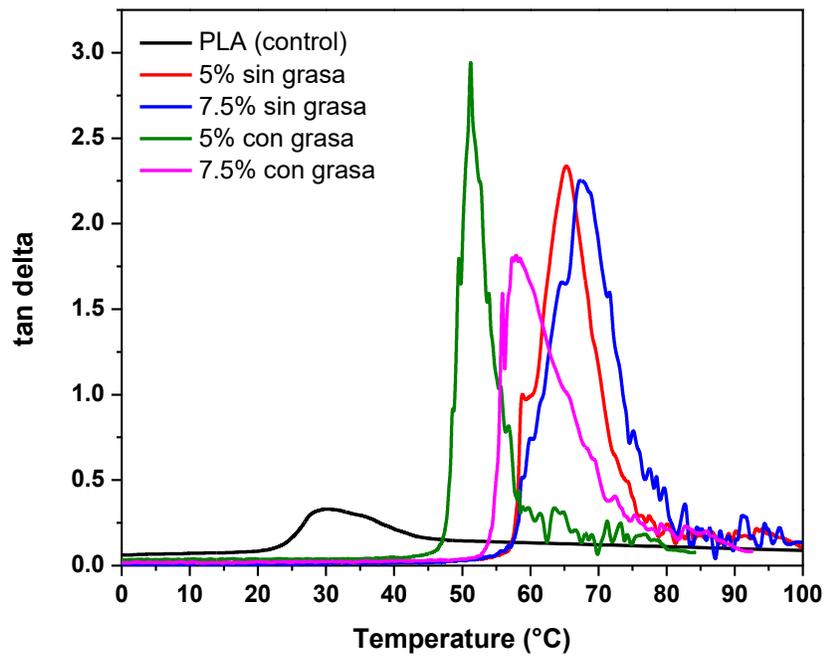


Figura 10. Tan delta de biocompuestos de PLA y cáscara de nuez pecana en diferentes concentraciones y en el control de PLA.

6.4.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utiliza para identificar y cuantificar distintos parámetros térmicos en polímeros, tales como la temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización, entre otros. En la Tabla 4, se muestran la primera y segunda corrida de los siguientes parámetros térmicos: temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c), entalpía de cristalización (ΔH_c), temperatura de fusión (T_m) y entalpía de fusión (ΔH_m), de cada uno de los biocompuestos.

Se observa que los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los biocompuestos que contiene cáscara de nuez es menor en comparación con la muestra control. Es decir, que conforme incrementa el contenido de cáscara de nuez pecana, el valor de la T_g disminuye, independientemente del tratamiento que se esté utilizando. Un comportamiento similar ocurre con los biocompuestos y los valores de la temperatura de cristalización (T_c), a medida que incrementa el contenido del polvo de cáscara de nuez, éste valor disminuye pero de una manera más evidente, es decir, el valor de la muestra control es aproximadamente 5 ó 7 grados mayor que el resto de las muestras. Sin embargo, los valores de T_c de los biocompuestos que presentan el tratamiento de cáscara de nuez pecana con grasa son los que presentan valores más altos.

Lo que respecta a los valores de ΔH_c se puede observar que disminuye conforme incrementa el contenido de cáscara de nuez pecana en ambos tratamientos. En cuanto a los resultados de la temperatura de fusión (T_m) en los termogramas se observa un doble pico de fusión, es por ello que en la Tabla 4 se reporta T_m^1 y T_m^2 , respectivamente.

Los valores de ΔH_m del biocompuesto control es menor, en comparación con los materiales que contienen cáscara de nuez pecana en ambos tratamientos, durante la primera corrida. Sin embargo, en la segunda corrida del análisis, los valores disminuyen cuando se les añade cáscara de nuez pecana y dicha disminución es más notoria cuando la cáscara de nuez contiene grasa.

Tabla 4. Datos térmicos obtenidos por mediciones de DSC de las muestras de PLA y cáscara de nuez pecana.

Primera corrida							
Tratamiento	Concentración de cáscara de nuez	Tg (°C)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Tm ¹ (°C)	Tm ² (°C)	ΔH_m (J/g)
Control	0%	62.48	111.68	24.265	149.51	154.906	26.93
Cáscara de nuez sin grasa	5%	57.86	104.63	26.91	148.07	156.96	27.90
	7.5%	58.39	106.43	25.67	149.03	156.36	28.18
Cáscara de nuez con grasa	5%	60.12	106.18	27.89	148.11	155.97	25.57
	7.5%	59.78	107.21	25.88	148.29	155.87	27.08
Segunda corrida							
Control	0%	59.17	112.33	29.712	149.76	155.48	28.857
Cáscara de nuez sin grasa	5%	58.77	107.41	26.96	148.87	156.88	28.31
	7.5%	58.55	108.6	26.25	149.35	156.80	27.75
Cáscara de nuez con grasa	5%	57.98	109.18	27.92	149.13	156.27	25.95
	7.5%	57.82	112.96	27.54	149.77	156.38	26.35

Tg, temperatura de transición vítrea; Tc, temperatura de cristalización; ΔH_c , entalpía de cristalización; Tm¹ primera señal de temperatura de fusión; Tm² segunda señal de temperatura de fusión; ΔH_m , entalpía de fusión.

6.5 Morfología

6.5.1 Morfología de superficie

Las imágenes de las muestras de morfología de superficie obtenidas a partir de un microscopio estereoscopio a una magnificación de 2.5X se muestran en la Figura 11. Se puede observar claramente que en general existe una distribución parcialmente homogénea en cada una de las muestras. Las muestras con una concentración de 5% de polvo de cáscara de nuez con y sin grasa (letras a y c) presentan pequeñas aglomeraciones de este material. En las Figuras 11-b y 11-d, correspondientes a los biocompuestos de mayor concentración de polvo de cáscara de nuez (7.5%), muestran menor cantidad de espacios libres de polvo. La Figura 11-e corresponde a la superficie de la matriz de PLA, donde se muestra una superficie lista.

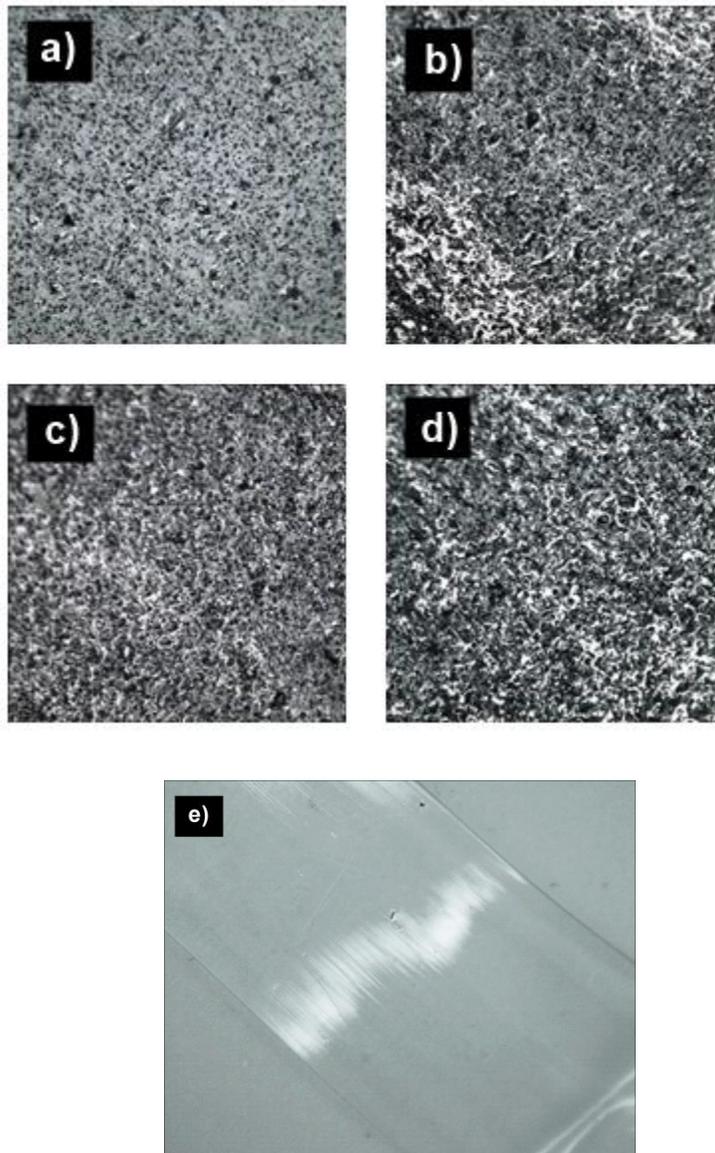


Figura 11. Morfología de superficie de los biocompuestos de PLA y polvo de cáscara de nuez pecana en sus diferentes tratamientos: a) 5% de cáscara de nuez sin grasa, b) 7.5% de cáscara de nuez sin grasa, c) 5% de cáscara de nuez con grasa, d) 7.5% de cáscara de nuez con grasa y e) 0% de cáscara de nuez (control).

6.5.2 Morfología de Superficie de Fractura

Las propiedades físicas de los polímeros están influenciadas por su morfología por lo tanto, el estudio de estas propiedades resulta útil para comprender el comportamiento de estos materiales. La Figura 12, muestra las microfotografías por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de la superficie de fractura de los biocompuestos en la magnificación de 500X. De manera más particular en la Figura 12-a se presenta la microfotografía de la muestra control, es decir, de PLA puro y se observa el comportamiento de una fractura frágil y de algunas zonas con fractura dúctil. Además, se muestra una superficie rugosa, lo que se podría atribuir a la presencia de humedad residual, independientemente de que la matriz polimérica haya sido secada antes del procesamiento.

De manera general, todos los biocompuestos analizados presentan una distribución homogénea y una aceptable dispersión de las partículas de cáscara de nuez pecana, así como una buena adherencia interfacial entre la matriz polimérica y el polvo de relleno, esto es porque la fractura criogénica hecha a los biocompuestos muestra que las partículas no se desprenden de la matriz, sino que permanecen embebidas y solo muestran un despegue.

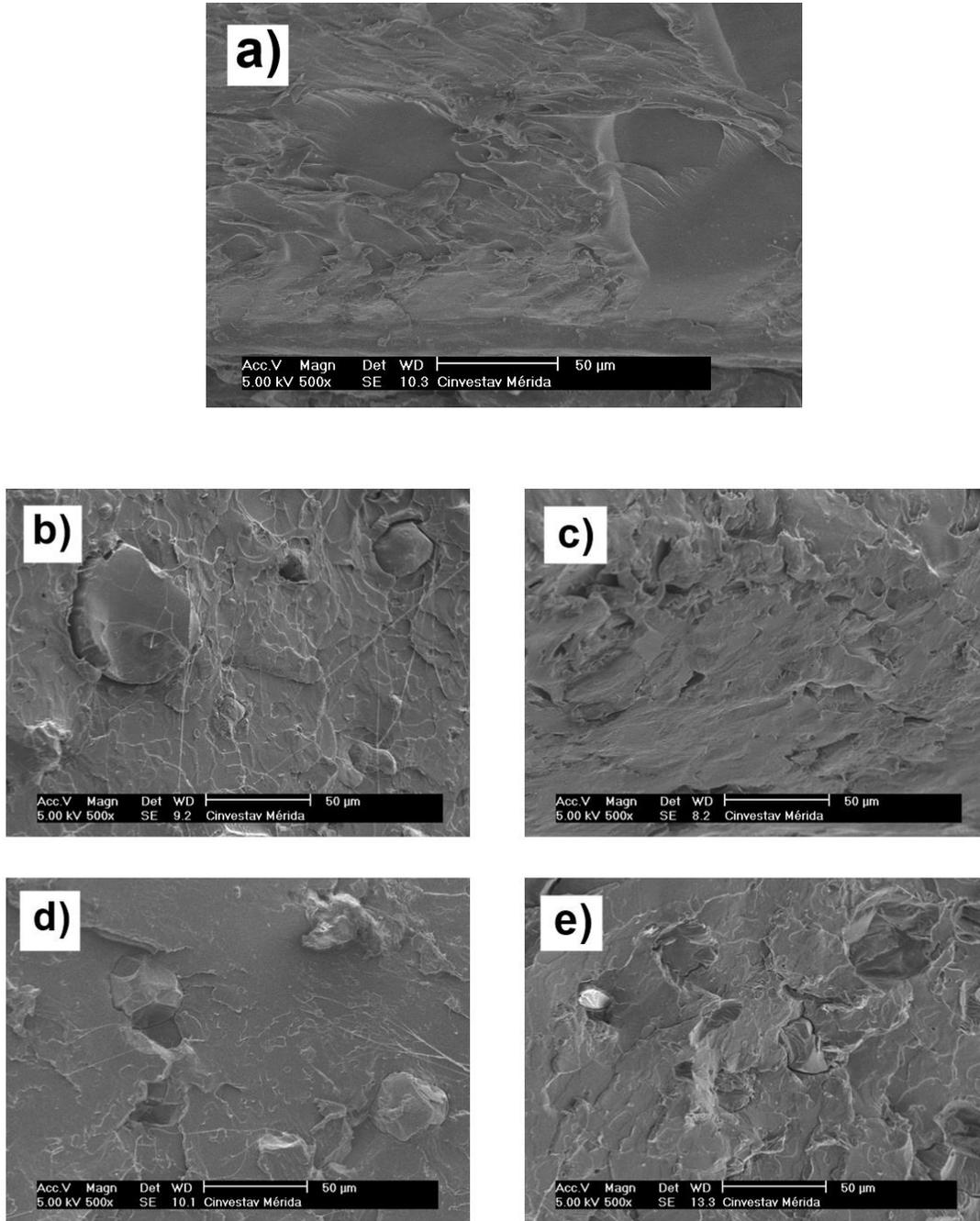


Figura 12. Morfología de superficie de fractura de biompuestos de PLA y polvo de cáscara de nuez pecana con una magnificación de 500x, en ambos tratamientos: a) Control (PLA), b) 5% de cáscara de nuez pecana sin grasa, c) 5% de cáscara de nuez pecana con grasa, d) 7.5% de cáscara de nuez pecana sin grasa, e) 7.5% de cáscara de nuez pecana con grasa.

VII. DISCUSIÓN

7.1 Color

El biocompuesto elaborado con PLA y cáscara de nuez pecana mostró un cambio de color con respecto al control, esto se atribuye al proceso de secado al que fue sometida la materia prima, en especial el polvo de cáscara de nuez pecana. Resultados similares reportan (Tisserat et al., 2013), quienes mencionaron que en su proceso de extrusión los biocompuestos a partir de madera cambian de color por las interacciones térmicas de las moléculas que conforman a la madera. Además, mencionan que el tamaño y la homogenización de las partículas de relleno dentro de la matriz polimérica es un factor crucial en el comportamiento de cambio de color. Esto puede atribuirse al rompimiento de la lignina al someterse a compuestos polares como lo es el agua (Fabiya et al., 2008).

7.2 FTIR

En la Figura 3 se observa solamente la diferencia entre la intensidad de las señales del espectro infrarrojo. El hecho que las señales sean parecidas y no haya diferencia entre las muestras con diferentes tratamientos, se debe a que el PLA embebe completamente a las partículas de cáscara de nuez haciendo que el haz de infrarrojo solamente detecte las señales del polímero (Madera-Santana et al., 2015).

7.3 Absorción de agua

La hidrofiliidad de los biocompuestos representa una característica de la superficie de carga inducida por los grupos hidroxilos capaces de interactuar entre sí para formar enlaces de puentes de hidrógeno, tanto inter e intramoleculares. El comportamiento de los biocompuestos que presentan cáscara de nuez concuerdan con investigaciones que mencionan que las fibras polares lignocelulósicas, las cuales muestran mayor tendencia a absorber agua (Belhassen et al., 2009, Qin et al., 2011). Por otro lado, los biocompuestos de cáscara de nuez con grasa son que presentan mayor absorción de agua. Spiridon et al. (2016) menciona que este comportamiento se debe a la baja interacción interfacial que existe entre la matriz polimérica y el polvo de cáscara de nuez pecana.

Por último, Zandvliet et al. (2014) confirman que la poca absorción de agua del relleno es una alternativa más factible para los biocompuestos, mencionando también que existe

una mayor absorción de agua en los huecos que se forman entre el relleno y la matriz polimérica, así como, en los microespacios de los lúmenes de las fibras de la cáscara.

7.4 Densidad

El parámetro de densidad de los materiales compuestos es parte fundamental para su caracterización fisicoquímica, esto se debe a que esta propiedad relaciona el peso del objeto y el volumen que este ocupa, por lo que es determinante para sus posibles aplicaciones (Nagarajan et al., 2013, Tisserat et al., 2013).

7.5 Tensión

En general los parámetros analizados en esta prueba, muestran una diferencia principal entre los biocompuestos de cáscara de nuez y la muestra control. Se ha comprobado que los rellenos añadidos a los compuestos termoplásticos, restringen el movimiento de las cadenas del material polimérico incrementando así, el módulo de elasticidad. La poca adhesión entre el polvo de cáscara de nuez y la matriz polimérica es la principal razón de la disminución de los valores en el esfuerzo máximo a tensión (Mohanty et al., 2005, Ayrimis et al., 2013). Así mismo, diferentes autores reportan que en general, las propiedades mecánicas de los plásticos con rellenos naturales, están fuertemente asociadas con la distribución, densidad y la adhesión de los mismos (Kanmani and Rhim, 2014, Chambi and Grosso, 2006).

7.6 Estabilidad térmica (Análisis termogravimétrico, TGA)

En los termogramas de TGA, se puede observar que los biocompuestos de cáscara de nuez presentan una ligera mayor estabilidad térmica. (Essabir et al., 2016) mencionan que la degradación térmica del material ocurre entre los 320°C a los 430°C lo atribuye a la despolimerización térmica de la celulosa, el cual es el componente principal de la cáscara de nuez. Además, (Huda et al., 2006) mencionan el mismo rango de temperatura aproximado para los biocompuestos de PLA puro (muestra control) incrementando un poco la temperatura de descomposición cuando se analizan los biocompuestos con cáscara de nuez pecana, mismo comportamiento sucede en el presente estudio. (Battezzato et al., 2014), reportan similares comportamientos de los termogramas en rellenos naturales.

De acuerdo a la Figura 7 y a la literatura consultada, se puede concluir que entre más pronunciada sea la curva de dTGA, mayor es la pérdida de masa existente en la muestra,

por tanto, las muestras con mayor contenido de polvo de cáscara de nuez presentaron curvas menos pronunciadas, independientemente al tipo de tratamiento.

7.7 DMA

La disminución en el módulo de almacenamiento de los biocompuestos en comparación con el de la matriz de PLA, se puede atribuir a factores como el procesamiento del biocompuesto, en este caso al procesamiento en un extrusor mono husillo de laboratorio (L/D: 5/1), a la forma de la carga que en este caso son partículas de cáscara de nuez, y a la carencia de un efecto reforzante de las partículas de nuez en la matriz de PLA, como lo ha reportado (Lee et al., 2005).

Lo que respecta al comportamiento de los biocompuestos en el parámetro de módulo de pérdida, (Shah et al., 2008) reportan que la rigidez de las partículas de la cáscara de nuez interrumpe el movimiento de las cadenas del PLA, por lo que este movimiento a gran escala alarga el rango de transición vítreo.

Por último, en el parámetro tan Delta, (Mathew et al., 2006) mencionan que el efecto de reforzamiento de los rellenos naturales actúan como amortiguador al momento de aplicar una fuerza oscilatoria al biocompuesto.

Diferentes investigaciones sobre materiales biocompuestos mencionan el efecto de los rellenos rígidos en matrices poliméricas para mejorar significativamente las propiedades mecánicas-dinámicas de un polímero puro (Essabir et al., 2016, Liu et al., 2013). Sin embargo, otras investigaciones sostienen que los materiales de relleno contribuyen a mayores pérdidas mecánicas y térmicas de los biocompuestos (Gregorova et al., 2011, Huda et al., 2006). Al respecto, (Gregorova et al., 2011) mencionan que un cambio a una temperatura más alta indica comúnmente una restricción en el movimiento en las moléculas por la interacción de la matriz polimérica y el relleno. Generalmente, tan Delta es la relación del módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida, lo que indica que existe una relación entre la pérdida de energía con la energía recuperable (Menard, 2008).

7.7 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Otro análisis térmico es la calorimetría diferencial de barrido, observando que existen mínimas diferencias entre las muestras; (Fortunati et al., 2010) Señalan que cuando hay

poca miscibilidad ente polímeros, existe una pequeña disminución de la Tg. Sin embargo, (Mathew et al., 2006) mencionan que los materiales compuestos presentan un aumento de la Tg en presencia de materiales de celulosa como relleno en comparación a la muestra control de PLA. Los materiales de relleno, independientemente del tipo y contenido, son responsables de una reducción notable de la temperatura de cristalización fría (Battezzore et al., 2014). La doble señal de la temperatura de fusión del material pocos autores la han reportado, mencionando que es debido a que la fusión inicia poco antes de que finalice la cristalización (Ren, 2003).

7.8 Morfología de Superficie

En la Figura 11, se observa la la distribución de las partículas de cáscara de nuez en los biocompuestos. Autores como (Mathew et al., 2006), mencionan la tendencia que del PLA para envolver a los distintos rellenos utilizados en biocompuestos, esto se atribuye a su baja viscosidad de fundido. Estos autores mencionan que existe una tendencia de flexión o aplastamiento de las fibras y partículas al utilizar este polímero como matriz. Con base en lo anterior, se puede decir que en el caso de los biocompuestos como los que se han elaborado en este trabajo, la topografía de la superficie revela el grado cohesión de los componentes del biocompuesto, lo cual desempeña un papel significativo en la capacidad de compactar el refuerzo de cáscara de nuez dentro de la matriz de PLA.

7.9 Morfología de Superficie de Fractura (SEM)

En el presente estudio se comparó el comportamiento de las partículas de polvo de cáscara de nuez dentro de la matriz polimérica de PLA en distintos tratamientos: cáscara de nuez sin grasa y cáscara de nuez con grasa. Es por ello que al comparar entre tratamientos, los biocompuestos que tienen polvo de cáscara de nuez sin grasa (Figura 12-b, 12-d,) se observan partículas embebidas y orificios mucho más definidos, que puede interpretarse como una buena interacción entre la matriz polimérica y el polvo de cáscara de nuez. Por otro lado, los biocompuestos con el tratamiento opuesto, es decir, con cáscara de nuez con grasa (Figura 12-c 12-e) muestran pocos orificios y partículas embebidas por la matriz polimérica, entendiendo que las partículas del polvo de cáscara de nuez con grasa no interactúan con suficiente fuerza. Sin embargo, al comparar dichas microfotografías con los análisis mecánicos, existe un mayor esfuerzo de tensión cuando el polvo de cáscara de nuez contiene grasa y está a una concentración de 5%.

(Shah et al., 2008), mencionan que el tamaño de la partícula es importante para la adhesión de los componentes confirmando que partículas de mayor tamaño tienen mejor adhesión. Igualmente, (Boontima et al., 2015) mencionan que los biocompuestos procesados a partir de extrusión presentan mejor homogenización de las partículas dentro de la matriz polimérica, en comparación con otros métodos de procesamiento. Igualmente mencionan, que la cera y otros compuestos ricos en ácidos grasos forman una pequeña capa sobre las moléculas de celulosa y hemicelulosa, resultando una apariencia irregular entre la matriz polimérica de PLA y el polvo de cáscara de nuez. Por último, (Mohanty et al., 2005) mencionan que las sustancias cerosas contribuyen a una inefectiva interacción matriz-relleno.

VIII. CONCLUSIONES

Se desarrollo un biocompuesto de PLA con cáscara de nuez pecana (5% y 7.5%) desgrasada y son desgrasar mediante el procesamiento por extrusión.

Las propiedades físicas de los biocompuestos con cáscara de nuez que cambiaron significativamente respecto a las que contenían solamente PLA fueron color y densidad. El análisis de absorción de agua de los biocompuestos con cascara de nuez mostraron valores de absorción de más del doble en comparación a la muestra control. El análisis estructural (FTIR) reveló que los biocompuestos con cáscara de nuez no presentaron formación de nuevos grupos funcionales.

La adición de cáscara de nuez a los biocompuesto no mejoró la estabilidad térmica del PLA y las propiedades mecánicas presentaron una disminución significativa de sus valores cuando los biocompuestos contenían dicho refuerzo.

Los análisis morfológicos evidenciaron una buena dispersión y adhesión de las partículas de cáscara de nuez, aunque en ocasiones, se presentaron ciertas aglomeraciones.

Los tratamientos aplicados al polvo de cáscara de nuez no se definen, es decir, no se puede concluir cual tratamiento favorece o no las características fisicoquímicas, mecánicas o térmicas del biocompuesto, probablemente por las bajas concentraciones utilizadas. Es por ello que en futuros trabajos sería de interés considerar una extrusión con doble husillo para tratar de mejorar la dispersión e incrementar el contenido de las partículas de cáscara de nuez dentro de la matriz de PLA.

Por último, la cáscara de nuez pecana es un residuo agroindustrial abundante en ciertas regiones en donde su aprovechamiento puede beneficiar a este sector económico y evitar la contaminación ambiental al ser una alternativa sustentable como relleno en materiales bioplásticos en aplicaciones en donde el factor costo es una preocupación y la reducción de ciertas propiedades sean aceptables sin afectar el desempeño del material.

IX. RECOMENDACIONES

- Cambiar el tipo de procesamiento por una extrusión de doble husillo para la mejora de la dispersión de las partículas de cáscara de nuez dentro de la matriz polimérica.
- Incrementar la concentración de cáscara de nuez en ambos tratamientos (cáscara de nuez con grasa y cáscara de nuez sin grasa), así como la diferencia entre concentraciones.

X. REFERENCIAS

- AGUILAR, J.A., 2006. Envases de PET. Revista del consumidor, PROFECO [online] Disponible en: <http://www.profeco.gob.mx/revista/publicaciones/adelantos_06/enva_pet_jun06.pdf> [Consultado el: 02/V/2015].
- AKIL, H., OMAR, M., MAZUKI, A., SAFIEE, S., ISHAK, Z. M. & BAKAR, A. A. 2011. Kenaf fiber reinforced composites: A review. *Materials & Design*, 32, 4107-4121.
- AL-SALEM, S., LETTIERI, P. & BAEYENS, J. 2009. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste management*, 29, 2625-2643.
- ALVARENGA, P., MOURINHA, C., FARTO, M., SANTOS, T., PALMA, P., SENGO, J., MORAIS, M.-C. & CUNHA-QUEDA, C. 2015. Sewage sludge, compost and other representative organic wastes as agricultural soil amendments: Benefits versus limiting factors. *Waste Management*, 40, 44-52.
- ÁLVAREZ-CHÁVEZ, C., EDWARDS, S., MOURE-ERASO, R. & GEISER, K. 2012. Sustainability of Bio-based Plastics: General Comparative Analysis. *Industrial Crops and Products*, 35, 70-76.
- AWAL, A., RANA, M. & SAIN, M. 2015. Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA bio-composites. *Mechanics of Materials*, 80, 87-95.
- AYRILMIS, N., KAYMAKCI, A. & OZDEMIR, F. 2013. Physical, mechanical, and thermal properties of polypropylene composites filled with walnut shell flour. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 908-914.
- BATTEGAZZORE, D., ALONGI, J. & FRACHE, A. 2014. Poly (lactic acid)-based composites containing natural fillers: thermal, mechanical and barrier properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 22, 88-98.
- BELHASSEN, R., BOUFI, S., VILASECA, F., LOPEZ, J., MÉNDEZ, J., FRANCO, E., PELACH, M. & MUTJE, P. 2009. Biocomposites based on Alfa fibers and starch-based biopolymer. *Polymers for Advanced Technologies*, 20, 1068-1075.
- BERTHET, M.-A., ANGELLIER-COUSSY, H., MACHADO, D., HILLIOU, L., STAEBLER, A., VICENTE, A. & GONTARD, N. 2015. Exploring the potentialities of using lignocellulosic fibres derived from three food by-products as constituents of biocomposites for food packaging. *Industrial Crops and Products*, 69, 110-122.
- BESSERIS, G. J. 2012. Eco-design in total environmental quality management: Design for environment in milk-products industry. *The TQM Journal*, 24, 47-58.
- BIRCH, A., HON, K. & SHORT, T. 2012. Structure and output mechanisms in Design for Environment (DfE) tools. *Journal of Cleaner Production*, 35, 50-58.
- Bio-plastics. 2014 [online] Disponible en: <[http://www.bio-plastics.org/en/information--knowledge-a-market-know-how/bioplastic-types/poly\(lactidacid\)-pla](http://www.bio-plastics.org/en/information--knowledge-a-market-know-how/bioplastic-types/poly(lactidacid)-pla)> [Consultado 13/VI/2014].
- BISHAI, M., DE, S., ADHIKARI, B. & BANERJEE, R. 2014. A comprehensive study on enhanced characteristics of modified polylactic acid based versatile biopolymer. *European Polymer Journal*, 54, 52-61.
- BOONTIMA, B., NOOMHORM, A., PUTTANLEK, C., UTTAPAP, D. & RUNGSARDTHONG, V. 2015. Mechanical properties of sugarcane bagasse fiber-reinforced soy based biocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*, 23, 97-106.
- CARRASCO, F., PAGÈS, P., GÁMEZ-PÉREZ, J., SANTANA, O. & MASPOCH, M. L. 2010. Processing of poly (lactic acid): characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer Degradation and stability*, 95, 116-125.
- CHAMBI, H. & GROSSO, C. 2006. Edible films produced with gelatin and casein cross-linked with transglutaminase. *Food research international*, 39, 458-466.
- CHIDIAK, M., MURMIS, M.R., 2003. Gestión ambiental en la agroindustria, competitividad y sustentabilidad. CEPAL Disponible en: <http://www.cepal.org/argentina/noticias/paginas/3/12283/Informe334D.pdf> [Consultado 30 Abril 2015].
- CHUN, K. S., HUSSEINSYAH, S. & OSMAN, H. 2012. Mechanical and thermal properties of coconut shell powder filled polylactic acid biocomposites: effects of the filler content and silane coupling agent. *Journal of Polymer Research*, 19, 1-8.
- COMMEMORATIVE, S. Thermoforming. *University News*, 10, 30.

- CONESA FJ. 2000. Curso básico de análisis térmico. 1^{ra} ed. Impreso en San Vicente España. p 11. HUERTA BB, TELLEZ DY, LAGURA TA. 2008. Utilización de Residuos Agroindustriales. *Revista de Sistemas Ambientales*. 2:44-50.
- DA SILVA, C. A., BAKER, D., SHEPHERD, A. W., JENANE, C. & DA CRUZ, S. M. 2013. *Agroindustrias y desarrollo*, FAO.
- DEMENDONCA, M. & BAXTER, T. 2001. Design for the environment (DFE)-An approach to achieve the ISO 14000 international standardization. *Environmental Management and Health*, 12, 51-56.
- DONG, C. & DAVIES, I. J. 2012. Flexural properties of macadamia nutshell particle reinforced polyester composites. *Composites Part B: Engineering*, 43, 2751-2756.
- ESSABİR, H., BENSALAH, M., RODRIGUE, D., BOUHFID, R. & QAISS, A. 2016. Structural, mechanical and thermal properties of bio-based hybrid composites from waste coir residues: Fibers and shell particles. *Mechanics of Materials*, 93, 134-144.
- FABIYI, J. S., MCDONALD, A. G., WOLCOTT, M. P. & GRIFFITHS, P. R. 2008. Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 1405-1414.
- FAO, 2015. Food and Agriculture Organization [online] Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/w5800s/w5800s12.htm> > [Consultado el: 25/II/2015].
- FERNANDES, E. M., CORRELO, V. M., MANO, J. F. & REIS, R. L. 2015. Cork-polymer biocomposites: Mechanical, structural and thermal properties. *Materials & Design*, 82, 282-289.
- FERRÃO, P., RIBEIRO, P., RODRIGUES, J., MARQUES, A., PRETO, M., AMARAL, M., DOMINGOS, T. & LOPES, A. 2014. Environmental, economic and social costs and benefits of a packaging waste management system: A Portuguese case study. *Resources, Conservation and Recycling*, 85, 67-78.
- FIORE, V., BOTTA, L., SCAFFARO, R., VALENZA, A. & PIRROTTA, A. 2014. PLA based biocomposites reinforced with Arundo donax fillers. *Composites Science and Technology*, 105, 110-117.
- FITZGERALD, D. P., HERRMANN, J. W., SANDBORN, P. A., SCHMIDT, L. C. & GOGOLL, T. H. 2008. Constructing a Product Design for the Environment Process. *Handbook of Performability Engineering*. Springer.
- FORTUNATI, E., ARMENTANO, I., IANNONI, A. & KENNY, J. 2010. Development and thermal behaviour of ternary PLA matrix composites. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2200-2206.
- FRIAS, A.C., LEMA, GAVILÁN., 2007. Situación de envases plásticos en México. [Online] Disponible en: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/gacetitas/422/envases.html> > [Consultado el: 30/IV/2015].
- FU, Y., DIWEKAR, U. M., YOUNG, D. & CABEZAS, H. 2000. Process design for the environment: A multi-objective framework under uncertainty. *Clean Products and Processes*, 2, 92-107.
- FUKUSHIMA, K., ABBATE, C., TABUANI, D., GENNARI, M. & CAMINO, G. 2009. Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1646-1655.
- GARRIDO, T., ETXABIDE, A., LECETA, I., CABEZUDO, S., DE LA CABA, K. & GUERRERO, P. 2014. Valorization of soya by-products for sustainable packaging. *Journal of Cleaner Production*, 64, 228-233.
- GINTING, G. 2015. Open Innovation Model: Empowering Entrepreneurial Orientation and Utilizing Network Resources as Determinant for Internationalization Performance of Small Medium Agroindustry. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 3, 56-61.
- GREGOROVA, A., HRABALOVA, M., KOVALCIK, R. & WIMMER, R. 2011. Surface modification of spruce wood flour and effects on the dynamic fragility of PLA/wood composites. *Polymer Engineering & Science*, 51, 143-150.
- GROOVER, M. P. eds 1997. Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas [e-book] Prentice Hall. Disponible en Google-Books <https://books.google.com.mx/books?id=tcV0l37tUr0C&pg=PA1056&dq=definicion+de+extrusion+de+polimeros&hl=es&sa=X&ved=0CBsO6AEwAGoVChMIo8bVtfuAxwIVgQqSCh1vhgBl#v=onepage&q&f=false> > [Consultado 27/VII/2015].
- GUPTA, S., DANGAYACH, G. & SINGH, A. K. 2015. Key determinants of sustainable product design and manufacturing. *Procedia CIRP*, 26, 99-102.
- HAUSCHILD, M. Z., JESWIET, J. & ALTING, L. 2004. Design for environment—do we get the focus right? *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 53, 1-4.
- HAYES, B. S. & GAMMON, L. M. 2010. *Optical microscopy of fiber-reinforced composites*, ASM international.

- HERNÁNDEZ, G., 2011. Los materiales poliméricos y su estructura molecular en nuestra vida diaria. [online], UANL Disponible en: <<http://www.uanl.mx/noticias/investigacion/los-materiales-polimericos.html>> [Consultado: 13/V/2015].
- HOSSEINAEI, O., WANG, S., ENAYATI, A. A. & RIALS, T. G. 2012. Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood-plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43, 686-694.
- HUDA, M., DRZAL, L., MISRA, M. & MOHANTY, A. 2006. Wood-fiber-reinforced poly (lactic acid) composites: evaluation of the physicochemical and morphological properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 4856-4869.
- JAMSHIDIAN, M., TEHRANY, E. A., IMRAN, M., JACQUOT, M. & DESOBRY, S. 2010a. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9, 552-571.
- JAMSHIDIAN, M., TEHRANY, E. A., IMRAN, M., JACQUOT, M. & DESOBRY, S. 2010b. Poly-Lactic Acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9, 552-571.
- JOHN, M. J. & THOMAS, S. 2008. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate polymers*, 71, 343-364.
- JUSTEN, A., FEARNLEY, N., GIVONI, M. & MACMILLEN, J. 2014. A process for designing policy packaging: Ideals and realities. *Transportation Research Part A: Policy and Practice*, 60, 9-18.
- KANMANI, P. & RHIM, J.-W. 2014. Antimicrobial and physical-mechanical properties of agar-based films incorporated with grapefruit seed extract. *Carbohydrate polymers*, 102, 708-716.
- KNOBLAUCH, J. 2009. The environmental toll of plastics. *Environmental Health News*, [online]. Disponible en: <<http://www.environmentalhealthnews.org/ehs/news/dangers-of-plastic>> [Consultado 27/VII/2015].
- KOENIG-LEWIS, N., PALMER, A., DERMODY, J. & URBYE, A. 2014. Consumers' evaluations of ecological packaging—Rational and emotional approaches. *Journal of Environmental Psychology*, 37, 94-105.
- KYRIKOU, I. & BRIASSOULIS, D. 2007. Biodegradation of agricultural plastic films: a critical review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15, 125-150.
- KÖFTECI, S., AHMEDZADE, P. & KULTAYEV, B. 2014. Performance evaluation of bitumen modified by various types of waste plastics. *Construction and Building Materials*, 73, 592-602.
- LA MANTIA, F. & MORREALE, M. 2011. Green composites: A brief review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42, 579-588.
- LECETA, I., ETXABIDE, A., CABEZUDO, S., DE LA CABA, K. & GUERRERO, P. 2014. Bio-based films prepared with by-products and wastes: environmental assessment. *Journal of Cleaner Production*, 64, 218-227.
- LEE, S. M., CHO, D., PARK, W. H., LEE, S. G., HAN, S. O. & DRZAL, L. T. 2005. Novel silk/poly (butylene succinate) biocomposites: the effect of short fibre content on their mechanical and thermal properties. *Composites Science and Technology*, 65, 647-657.
- LIU, R., LUO, S., CAO, J. & PENG, Y. 2013. Characterization of organo-montmorillonite (OMMT) modified wood flour and properties of its composites with poly (lactic acid). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 51, 33-42.
- MADERA-SANTANA, T. J., FREILE-PELEGRÍN, Y., ENCINAS, J. C., RÍOS-SOBERANIS, C. R. & QUINTANA-OWEN, P. 2015. Biocomposites based on poly (lactic acid) and seaweed wastes from agar extraction: Evaluation of physicochemical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 132.
- MATHEW, A. P., OKSMAN, K. & SAIN, M. 2006. The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 300-310.
- MEDINA, M. n.d. Plásticos biodegradables. Revista ¿Cómo ves? UNAM. pp. 22-25.
- MENARD, K. P. 2008. *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*, CRC press.
- MILLER, S. A., SRUBAR, W. V., BILLINGTON, S. L. & LEPECH, M. D. 2015. Integrating durability-based service-life predictions with environmental impact assessments of natural fiber-reinforced composite materials. *Resources, Conservation and Recycling*, 99, 72-83.
- MOHANTY, A. K., MISRA, M. & DRZAL, L. T. 2005. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*, CRC Press.

- MORALES, R. A., CANDAL, M. V., SANTANA, O. O., GORDILLO, A. & SALAZAR, R. 2014. Effect of the thermoforming process variables on the sheet friction coefficient. *Materials & Design*, 53, 1097-1103.
- MOYA VILLABLANCA, C., POBLETE WILSON, H. & VALENZUELA HURTADO, L. 2012. Propiedades físicas y mecánicas de compuestos de polietileno reciclado y harinas de corteza y madera de *Pinus radiata* fabricados mediante moldeo por inyección. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 14, 13-28.
- NAGARAJAN, V., MOHANTY, A. K. & MISRA, M. 2013. Sustainable green composites: Value addition to agricultural residues and perennial grasses. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1, 325-333.
- NASSIOPOULOS, E. & NJUGUNA, J. 2015. Thermo-mechanical performance of poly (lactic acid)/flax fibre-reinforced biocomposites. *Materials & Design*, 66, 473-485.
- ORONA CASTILLO, I., SANGERMAN-JARQUÍN, D. M., FORTIS HERNÁNDEZ, M., VÁZQUEZ VÁZQUEZ, C. & GALLEGOS ROBLES, M. Á. 2013. Producción y comercialización de nuez pecanera (*Carya illinoensis* Koch) en el norte de Coahuila, México. *Revista mexicana de ciencias agrícolas*, 4, 461-476.
- PICO, H., REINOSO, I., 2007 Cadenas agroalimentarias. Plataformas de concertación y proyectos compartidos. [e-book]. Disponible en: <<https://research.cip.cgiar.org/confluence/download/attachments/14942262/Cadenas.+7+de+julio.pdf?version=1>> Consultado el: 30 Abril 2015.
- PIMENTA, H. C. & BALL, P. D. 2015. Analysis of environmental sustainability practices across upstream supply chain management. *Procedia CIRP*, 26, 677-682.
- QIN, L., QIU, J., LIU, M., DING, S., SHAO, L., LÜ, S., ZHANG, G., ZHAO, Y. & FU, X. 2011. Mechanical and thermal properties of poly (lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly (butyl acrylate). *Chemical Engineering Journal*, 166, 772-778.
- REN, X. 2003. Biodegradable plastics: a solution or a challenge? *Journal of cleaner Production*, 11, 27-40.
- SAGARPA, 2013. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación [online] Disponible en: <<http://www.sagarpa.gob.mx/agricultura/productodetemporada/Paginas/Nuez.aspx>> [Consultado 17/II/2009].
- SAVAL, S. 2012. Aprovechamiento de residuos agroindustriales: Pasado, presente y futuro. *BioTecnología*, 16, 14-46.
- SHAH, B. L., SELKE, S. E., WALTERS, M. B. & HEIDEN, P. A. 2008. Effects of wood flour and chitosan on mechanical, chemical, and thermal properties of polylactide. *Polymer Composites*, 29, 655-663.
- SIRACUSA, V., ROCCULI, P., ROMANI, S. & DALLA ROSA, M. 2008. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19, 634-643.
- SPIRIDON, I., DARIE-NITA, R. N., HITRUC, G. E., LUDWICZAK, J., SPIRIDON, I. A. C. & NICULAU, M. 2016. New opportunities to valorize biomass wastes into green materials. *Journal of Cleaner Production*, 133, 235-242.
- STUPENENGO, F. 2011. Materiales y materias primas: Materiales compuestos. *Guía didáctica, Capítulo*, 10.
- SUAREZ T, LÓPEZ G, RAMOS E. 2011. Ciencia y Desarrollo, [online] Disponible en: <<http://www.cyd.conacyt.gob.mx/252/articulos/la-nuez-y-la-nutricion-humana.html>> [Consultado el: 15/II/2015]
- SUNG, S.-Y., SIN, L. T., TEE, T.-T., BEE, S.-T., RAHMAT, A. R., RAHMAN, W., TAN, A.-C. & VIKHRAMAN, M. 2013a. Antimicrobial agents for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 33, 110-123.
- SUNG, S.-Y., SIN, L. T., TEE, T.-T., BEE, S.-T., RAHMAT, A. R., RAHMAN, W. A. W. A., TAN, A.-C. & VIKHRAMAN, M. 2013b. Antimicrobial agents for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 33, 110-123.
- SUTIVISEDASAK, N., CHENG, H. N., BURKS, C. S., JOHNSON, J. A., SIEGEL, J. P., CIVEROLO, E. L. & BISWAS, A. 2012. Use of nutshells as fillers in polymer composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 20, 305-314.
- ŠVAB, I., MUSIL, V., ŠMIT, I. & MAKAROVIČ, M. 2007. Mechanical properties of wollastonite-reinforced polypropylene composites modified with SEBS and SEBS-g-MA elastomers. *Polymer Engineering & Science*, 47, 1873-1880.
- TISSERAT, B., JOSHEE, N., MAHAPATRA, A. K., SELLING, G. W. & FINKENSTADT, V. L. 2013. Physical and mechanical properties of extruded poly (lactic acid)-based *Paulownia elongata* biocomposites. *Industrial Crops and Products*, 44, 88-96.

- TREVISIO, A., VAN GENECHTEN, B., MUNDO, D. & TOURNOUR, M. 2015. Damping in composite materials: properties and models. *Composites Part B: Engineering*, 78, 144-152.
- Union Europea de bioplásticos, 2012. European Bioplastics. [online] (1993) Disponible en: <http://en.european-bioplastics.org/> [Consultado el: 22/V/2015].
- WANG, C. Q., WANG, H., FU, J. G. & LIU, Y. N. 2015. Flotation separation of waste plastics for recycling- A review. *Waste Manag*, 41, 28-38.
- YANG, H.-S., YOON, J.-S. & KIM, M.-N. 2005. Dependence of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimens. *Polymer degradation and stability*, 87, 131-135.
- YEW, G., YUSOF, A. M., ISHAK, Z. M. & ISHIAKU, U. 2005. Water absorption and enzymatic degradation of poly (lactic acid)/rice starch composites. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 488-500.
- ZHU-BARKER, X., DOANE, T. A. & HORWATH, W. R. 2015. Role of green waste compost in the production of N₂O from agricultural soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 83, 57-65.