

Caracterización y comparación de las propiedades mecánicas del ácido poliláctico (PLA)
reciclado y modificado con lignina

Francisco Javier López Castañeda, Sergio Danilo Barrera Molano

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero mecánico

Director

William Pinto Hernández

Doctor en Ingeniería mecánica

Codirector

Oscar Rodolfo Bohórquez Becerra

Ingeniero mecánico

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas

Escuela de Ingeniería Mecánica

Bucaramanga

2019

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	13
1. Objetivos	16
1.1 Objetivo General.....	16
1.2 Objetivos Específicos.....	16
2. Marco teórico	17
2.1 Estado del arte.....	17
2.1.1 A nivel internacional.....	17
2.1.2 A nivel nacional	20
2.2 Referentes teóricos.....	22
2.2.1 Material compuesto.....	22
2.2.2 Acido polilactico (PLA).....	22
2.2.3 Lignina.	25
3. Materiales y método.....	27
3.1 Materiales y equipo.....	27
3.1.1 Máquina de ensayos	27
3.1.2 Acido poliláctico PLA.	28
3.1.3 Acido poliláctico PLA reciclado.....	29
3.1.4 Lignina	29
3.2 Cuerpos de prueba.....	31
3.3 Ensayos mecánicos y caracterización	36

3.3.1 Ensayo de tensión.....	36
3.3.2 Ensayo de flexión.....	37
4. Resultados.....	39
4.1 Resultados ensayo de tensión.....	39
4.2 Resultados ensayo de flexión.....	46
4.3 Validación.....	51
5. Conclusiones.....	54
6. Recomendaciones.....	56
Referencias bibliográficas.....	57

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 Cantidad de probetas por ensayo	32
Tabla 2. Concentraciones de lignina en las probetas	33
Tabla 3. Resultados prueba de tensión PLA puro	42
Tabla 4. Propiedades mecánicas promedio PLA puro a tensión.	42
Tabla 5. Resultados módulo de Young promedio a tensión PLA reciclado y modificado	43
Tabla 6. Resultados esfuerzo último promedio a tensión PLA reciclado y modificado.	43
Tabla 7. Resultados porcentaje de deformación promedio a tensión PLA reciclado y modificado	43
Tabla 8. Propiedades mecánicas promedio a tensión para cada tipo de muestra	44
Tabla 9. Propiedades mecánicas promedio a flexión para cada tipo de muestra.	48
Tabla 10. Error porcentual módulo de Young	51
Tabla 11. Error de validación.	53

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Tipos de fase dispersa en materiales compuestos.....	22
<i>Figura 2.</i> Máquina de ensayos MTS BIONIX.....	28
<i>Figura 3.</i> (a) Presentación PLA, (b) pellets PLA	28
<i>Figura 4.</i> (a) Envases PLA, (b) molino Thomas Wiley.	29
<i>Figura 5.</i> Lignina en desecador.	30
<i>Figura 6.</i> (a) 1% de lignina probeta de tensión, (b) 1% de lignina probeta de flexión.	30
<i>Figura 7.</i> (a) Molde probeta de tensión, (b) molde probeta de flexión.	31
<i>Figura 8.</i> (a) Dimensiones probeta de flexión según ASTM D-790-03, (b) Dimensiones probeta de tensión según ASTM D-638-14.	32
<i>Figura 9.</i> (a) PLA puro tensión, (b) PLA reciclado tensión, (c) Lignina 1% tensión, (d) Lignina 3% tensión, (e) Lignina 5% tensión.	34
<i>Figura 10.</i> (a) PLA puro flexión, (b) PLA reciclado flexión, (c) Lignina 1% flexión, (d) Lignina 3% flexión, (e) Lignina 5% flexión.....	35
<i>Figura 11.</i> Montaje probeta ensayo de tensión.....	36
<i>Figura 12.</i> Montaje probeta ensayo de flexión en 3 puntos.	38
<i>Figura 13.</i> Resultados ensayos de tensión.....	40
<i>Figura 14.</i> Grafica esfuerzo-deformación probeta 1 PLA puro.	41
<i>Figura 15.</i> Grafica esfuerzo-deformación resultados promedio ensayo de tensión.	44
<i>Figura 16.</i> Comparación modulo de Young a tensión.....	45
<i>Figura 17.</i> Comparación esfuerzo último a tensión.....	45
<i>Figura 18.</i> Comparación porcentaje de deformación a tensión.	46

<i>Figura 19.</i> Resultados ensayo de flexión.....	47
<i>Figura 20.</i> Grafica esfuerzo-deformación resultados promedio ensayo de flexión.....	48
<i>Figura 21.</i> Comparación módulo de Young a flexión.....	49
<i>Figura 22.</i> Comparación esfuerzo último a flexión.....	49
<i>Figura 23.</i> Comparación porcentaje de deformación a flexión.	50
<i>Figura 24.</i> Comparación módulos de Young ensayos de tensión y flexión.	51
<i>Figura 25.</i> Grafica carga-deflexión.	52

Lista de apéndices

**(Ver apéndices adjuntos en el CD y pueden visualizarlos en la Base de Datos de la
Biblioteca UIS)**

Apéndice A. Resultados ensayo de tensión.

Apéndice B. Resultados ensayo de flexión en 3 puntos.

Apéndice C. Graficas carga vs deflexión.

Resumen en Español

TITULO: CARACTERIZACIÓN Y COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA) RECICLADO Y MODIFICADO CON LIGNINA *

AUTORES: FRANCISCO JAVIER LÓPEZ CASTAÑEDA Y SERGIO DANILO BARRERA MOLANO **

PALABRAS CLAVE: Caracterización, Material compuesto, lignina, ácido poliláctico, reciclado, tensión, flexión.

DESCRIPCIÓN:

La contaminación a causa de los desechos plásticos es una de las problemáticas ambientales a nivel mundial más grandes por estos días, gran parte de los plásticos que se producen no son biodegradables debido a que son elaborados a partir de derivados del petróleo. Por lo anterior, se están llevando a cabo investigaciones que buscan desarrollar plásticos que suplan las necesidades siendo además amigables con el ambiente. La lignina es un polímero natural y subproducto de la industria del papel con poca aplicación de valor agregado, recientemente es usada como refuerzo en materiales compuestos con matrices de ácido poliláctico (PLA) ya que mejora sus propiedades químicas y mecánicas según la concentración. En el desarrollo de esta investigación se elaboraron, mediante moldeo abierto, probetas de PLA puro, PLA reciclado y PLA reciclado modificado con lignina, con concentraciones de 1%, 3% y 5% del peso total de la mezcla. Posteriormente fueron sometidas a ensayos de tensión (ASTM D638-14) y flexión en 3 puntos (ASTM D790-03), con el fin de caracterizar mecánicamente los materiales y así evaluar la influencia de la lignina en las propiedades mecánicas del PLA reciclado. Los resultados indican que el PLA reciclado mantiene sus propiedades mecánicas cercanas a las del PLA puro, la adición de 1% de lignina mejora en un 26% el porcentaje de deformación a tensión, con respecto al material reciclado, también mejora un 15,4% el esfuerzo último y un 24,1% el porcentaje de deformación bajo condiciones de flexión.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-mecánicas. Escuela de Ingeniería Mecánica. Director: William Pinto Hernández, Ingeniero Mecánico. Codirector: Oscar Rodolfo Bohórquez Becerra, Ingeniero mecánico

Resumen en Inglés

TITLE: CHARACTERIZATION AND COMPARISON OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF THE POLYLACTIC ACID (PLA) RECYCLED AND MODIFIED WITH LIGNIN *

AUTHORS: FRANCISCO JAVIER LÓPEZ CASTAÑEDA Y SERGIO DANILO BARRERA MOLANO **

KEYWORDS: Characterization, composite material, lignin, polylactic acid, recycled, tension, flexion.

DESCRIPTION:

Pollution due to plastic waste is one of the biggest environmental problems worldwide, in addition, many of the plastics that are produced are not biodegradable because they are made from petroleum derivatives. Therefore, research seek to develop plastics that meet the needs and are also environmentally-friendly is being carried out. Lignin is a natural polymer and a byproduct of the paper industry with little application of added value, recently, it has been used as a reinforcement in composite materials with polylactic acid (PLA) matrixes since it improves its chemical and mechanical properties depending on its concentration. In the development of this investigation, specimens of pure PLA, recycled PLA and recycled PLA modified with lignin were prepared via open molding with concentrations of 1%, 3% and 5% of the total weight of the mixture. Subsequently, they were subjected to tension (ASTM D638-14) and flexion at 3 points (ASTM D790-03) tests, to mechanically characterize the materials and thus, evaluate the influence of lignin on the mechanical properties of the recycled PLA. The results indicate that the recycled PLA maintains mechanical properties similar to those of pure PLA, the addition of 1% lignin improves by 26% the strain percentage, in tensile conditions with respect to the recycled material, also improves 15,4% the ultimate stress and 24,1% the strain percentage under flexural conditions.

* Bachelor thesis

** Facultad de Ingenierías Físico-mecánicas. Escuela de Ingeniería Mecánica. Director: William Pinto Hernández, Ingeniero Mecánico. Codirector: Oscar Rodolfo Bohórquez Becerra, Ingeniero mecánico

Introducción

La contaminación del medio ambiente a causa del plástico es una de las problemáticas ambientales más fuertes de los últimos años, ya que alrededor de 400 millones de toneladas de plásticos son producidos por año en el mundo [23]. Al final de su vida útil solo un 9% del plástico a nivel mundial se recicla según reportes del 2018 [6] y gran parte del plástico no reciclado se acumula en los mares a tal punto que en el océano pacífico existe una isla formada a partir de 80 mil toneladas de plástico con un tamaño de casi 3 veces el tamaño de Francia [10].

Los plásticos producidos a partir del petróleo no son biodegradables, además, a causa de la reducción de uso de los combustibles fósiles y su alto costo se requieren recursos alternativos para el futuro [26]. Por lo anterior, existe un gran esfuerzo en la investigación para el desarrollo de plásticos biodegradables o bioplásticos a partir de recursos sostenibles para diferentes aplicaciones [27].

Por otra parte, la lignina es el segundo biopolímero natural más abundante en el mundo, sirve como matriz para la celulosa y la hemicelulosa en las paredes celulares de las plantas y proporciona resistencia mecánica a las biofibras. Actualmente, se generan alrededor de 70 millones de toneladas de lignina al año como subproducto en la industria del papel [21]. Solo alrededor del 2% de la lignina generada se usa para obtener aplicaciones con valor agregado mientras que el resto se quema inmediatamente para proporcionar calor y energía dentro de las mismas industrias generadoras [20].

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero termoplástico biodegradable y compostable que puede obtenerse de recursos renovables y presenta propiedades similares a algunos plásticos de uso común, tales como el polietileno (PE) o el policloruro de vinilo (PVC), a un precio

competitivo [7]. Es conocido como un buen material, con propiedades biodegradables y bioreabsorbibles que puede usarse en aplicaciones que involucran interacción con el cuerpo humano sin inducir ningún efecto nocivo [24]. El PLA también ha sido reconocido como seguro para la elaboración de empaquetaduras alimenticias ya que muestra una tasa de degradación controlada [11].

Recientemente, los bioplásticos reforzados con lignina han llamado la atención de investigadores alrededor del mundo [14], se están realizando diversos estudios para usar lignina debido a su amplia disponibilidad, buenas propiedades mecánicas, biodegradabilidad, además de las diversas modificaciones basadas en su estructura química [12][9][16]. En distintos trabajos de investigación, algunos autores han demostrado que la adición de lignina a la matriz de almidón termoplástico (TPS), entrega propiedades mecánicas mejoradas, aumentando el esfuerzo de tensión, la estabilidad térmica también aumentó y se logró una reducción en la absorción de humedad [8].

Hoy en día el uso del PLA como matriz en materiales compuestos modificados con lignina con el fin de optimizar sus características mecánicas se ha convertido en un importante tema de investigación [13]. Estudios anteriores han demostrado que la adición de lignina en pequeñas concentraciones a matrices de PLA tiene influencia positiva en sus propiedades tanto químicas como mecánicas.

En el año 2018 en la cámara de representantes de Colombia se propuso, mediante el proyecto de ley 175-2018C, la prohibición de fabricación, importación, venta y distribución de plásticos de un solo uso para el año 2030 [18]. Conociendo lo anterior y contribuyendo al fortalecimiento de esta ley, resulta importante la reutilización del PLA y el aprovechamiento de la lignina dándole un valor agregado.

La presente investigación da inicio centrándose en la actualidad de la mecánica de materiales en la cual gran parte de los estudios se enfocan al análisis de materiales compuestos [2], en este caso material compuesto reforzado con partículas [4]. Para el desarrollo de este estudio se elaboraron cuerpos de prueba para el PLA puro, reciclado y reciclado modificado con 3 distintas concentraciones de lignina y luego se determinó su respuesta mecánica mediante ensayos de tensión y flexión (normas ASTM D-638-14 y ASTM D-790-03 respectivamente). Finalmente, con los resultados se busca evaluar la influencia de la lignina en las propiedades mecánicas del PLA reciclado con el fin encontrar futuras aplicaciones al nuevo material compuesto.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar la influencia de la lignina en las propiedades mecánicas del PLA reciclado, cumpliendo con la misión de la escuela de ingeniería mecánica la cual tiene como propósito la investigación con el fin de contribuir al desarrollo social, científico y tecnológico.

1.2 Objetivos Específicos

- Elaborar los cuerpos de prueba en función de las normas y concentraciones definidas.
- Realizar las pruebas de tensión y flexión en 3 puntos al PLA puro, PLA reciclado y modificado con partículas de lignina basados en las normativas ASTM D-638-14 y ASTM D-790-03.
- Caracterizar el comportamiento mecánico del PLA puro, reciclado y modificado.
- Comparar las características mecánicas del PLA reciclado modificado con las características del PLA reciclado y PLA puro.

2. Marco teórico

2.1 Estado del arte

2.1.1 A nivel internacional. Evaluation of PLA–lignin bioplastics properties before and after accelerated weathering [25]. En el desarrollo de este proyecto se quería ver el comportamiento de bioplásticos compuestos de mezcla de PLA-lignina antes y después de ser expuestos a un desgaste acelerado, se trabajó con dos tipos distintos de lignina una obtenida de madera blanda y la otra obtenida de madera dura.

Previo a la preparación de la mezcla los pellets de PLA y el polvo de lignina fueron secados en un horno al vacío durante 6 horas a 80°C y las probetas se fabricaron mediante moldeo por compresión con un pre prensado durante 3 minutos a 50 atm de presión y un prensado de 2 minutos a 150 atm, finalmente los compuestos quedaron así, 7% lignina organosolv y PLA y 7% lignina lignoBoost y PLA.

Las características morfológicas, las propiedades mecánicas y térmicas así como la capacidad de absorción de agua fueron mediciones que se realizaron antes y después de la exposición al desgaste acelerado. El desgaste acelerado se realizó en una cámara de laboratorio en donde las muestras fueron expuestas a luz artificial de una lámpara de mercurio a una temperatura de 30°C y 60% de humedad, el tiempo de exposición fue de 600 horas.

Luego de distintas pruebas mecánicas y químicas se lograron los siguientes resultados: la adición de lignina mejoro la estabilidad térmica, entendida como la resistencia de un material a cambiar sus propiedades a causa del calor, del mismo modo que lo hicieron el módulo de Young y los valores de resistencia al impacto, el desgaste acelerado no tuvo efectos significantes en las

propiedades elásticas de los compuestos y la capacidad de absorción de agua aumento significativamente en la mezcla PLA/Lignina LignoBoost.

Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection molding process [20]. En este proyecto de investigación se buscó mejorar las propiedades del PBS (polibutileno succinato) modificándolo con lignina usando un proceso de mezcla de fusión en el cual también se usó PMDI (diisocianato de difenilmetano polimérico) como compatibilizador, las probetas con las distintas mezclas de diferentes concentraciones se fabricaron mediante el proceso de moldeo por inyección.

Se trabajaron concentraciones de lignina de 30%,50% y 65% en peso de las mezclas para comparar características con el PBS puro, y solo se mezclaron porcentajes de 1% y 2% de compatibilizador PMDI en la mezcla que contenía 50% de lignina para finalmente comparar resultados de las mezclas compatibilizadas con el PBS puro.

Luego de realizar pruebas mecánicas y químicas a las probetas (análisis de carbono, nitrógeno y sulfuro, ensayos de tensión, flexión e impacto, espectrometría, calorimetría, análisis dinámico mecánico, termo gravimetría, medición de densidad y un análisis microscópico de barrido), se logró determinar como resultado que con la incorporación de 1% de PMDI en compuestos con 50% de lignina se mejoró la resistencia a la tracción, la flexión y el impacto, también aumento la temperatura de deflexión térmica y la adhesión interracial.

Physicochemical properties of PLA lignin blends [17]. Para el desarrollo de este proyecto se usaron dos tipos de lignina (lignina alcalina comercial (CL) y lignina extraída de las cascaras de almendra mediante el proceso organosolv (OL)) para la preparación de mezclas con el ácido

polilactico con diferentes concentraciones (0.5, 1, 5,10 y 20%), del peso total de la mezcla, por medio del método de extrusión.

Los dos tipos de lignina fueron acetilados para mejorar su compatibilidad y se encontró que la mezcla de PLA/ lignina acetilada tuvo mayor compatibilidad que la que no fue acetilada, luego se elaboraron las probetas por extrusión bajo las mismas condiciones para todas (165 °C, rango de 25 min y tiempo de recirculación de 30 min).

Finalmente se caracterizó química y mecánicamente las muestras mediante distintos procesos y como resultado se obtuvo que la adición de lignina desarrolla la estabilidad térmica del PLA pero disminuye su comportamiento de cristalización, también parece disminuir la degradación hidrolítica del PLA, también empeoran las propiedades mecánicas con altos porcentajes de concentración de lignina.

Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties [5]. En la elaboración de este artículo se trabajó con lignina tipo kraft acetilada y no acetilada para la elaboración de probetas mediante el método de extrusión a 200°C mezclando la lignina con PLA en diferentes concentraciones (0.5, 1, 5, 10 y 20% del peso total de la mezcla), con la intención de mejorar la ductilidad y las propiedades térmicas del PLA.

Luego de extruir las probetas se procedió a caracterizar mediante distintos métodos químicos (HPLC, FTIR, GPC, DSC y TGA) y otros mecánicos (DMTA, ángulo de contacto y ensayos de esfuerzo y tensión) lo cual arrojó como resultados el aumento de la temperatura de degradación térmica y la hidrofobicidad, el esfuerzo máximo disminuye notablemente en las mezclas con 20% de lignina kraft y el material empieza a comportarse frágil con la adición de alto contenido de cualquiera de las dos ligninas.

Design, characterization and preliminary biological evaluation of new lignin-PLA biocomposites [24]. La finalidad de este proyecto es la obtención de nuevos compuestos de PLA/ lignina y el análisis del efecto de la concentración de lignina en la morfología de la mezcla y en las propiedades mecánicas. Además otro aspecto investigado fue el comportamiento de las propiedades mecánicas dentro de fluidos corporales simulados.

Antes de la elaboración de las probetas, los pellets de PLA y el polvo de lignina fueron secados al vacío durante 6 horas a 50°C y 80°C respectivamente para por ultimo fabricar las probetas mediante proceso de moldeo por compresión a 175°C durante periodos de 3 minutos a 50 atm de presión.

Luego de la realización de las pruebas químicas y mecánicas (DVS, SEM, flexión, impacto, dureza, degradación hidrolítica durante inmersión en fluidos corporales, tamaño de grano, análisis XPS, FTIR) se lograron los siguientes resultados: el rendimiento mecánico disminuyó luego de la inversión en fluidos corporales, la adición de 7% en peso de lignina mejoró el módulo de Young y disminuyó la resistencia última a la tracción, la adición de un 15% aumento la resistencia a la tracción y disminuyó la capacidad de absorción de agua y finalmente luego del análisis de compatibilidad se determinó que la adición de lignina al PLA no produce ningún cambio significativo en la actividad metabólica celular del ser humano.

2.1.2 A nivel nacional. Ácido poliláctico (PLA) propiedades y aplicaciones [22]. En este artículo se realiza una rigurosa descripción del ácido poliláctico y de su molécula precursora el ácido láctico, además se resaltan algunas aplicaciones industriales en las cuales este biopolímero tendría cabida gracias a sus propiedades.

En la descripción se incluyen datos de las polimerizaciones del PLA, las propiedades físicas y mecánicas, biodegradabilidad, propiedades de reabsorción y su producción industrial. También se muestra hacia dónde va enfocada la investigación con respecto a este material resaltando como puntos importantes la disminución de costos de producción de la molécula precursora, el mejoramiento de las propiedades físicas y mecánicas del polímero y el estudio de legislación y compatibilidad para empaques con alimentos.

Finalmente se muestran las distintas aplicaciones que posee el PLA gracias a su variedad de propiedades, aplicaciones en la industria de alimentos en donde se usaría para elaborar empaques y en la industria médica es usado para la creación de matrices para regeneración guiada de tejidos como la piel, cartílagos y huesos.

Caracterización y comparación de las propiedades mecánicas para juntas metálicas utilizando adhesivo de resina sintética tipo epoxi pura y modificada a base de lignina [15].

En el desarrollo de este proyecto de grado para optar al título de ingeniero mecánico se realizó una comparación del comportamiento mecánico de mezclas adhesivo-lignina con adhesivo puro, con el fin de evaluar la influencia de la lignina para posibles futuras aplicaciones.

Las concentraciones de lignina manejadas fueron (0, 1, 3 y 5% en fracción másica) y los ensayos mecánicos realizados fueron de tracción y cizallamiento con el fin de caracterizar la resina epoxi pura y modificada por medio de un modelo clásico elástico basado en la ley de Hooke y un modelo de zonas cohesivas de raous.

Al final, mediante el análisis de resultados se logró observar que la lignina si tiene efectos en el comportamiento mecánico del adhesivo y prueba de ello son los cambios en el módulo de Young y rigidez.

2.2 Referentes teóricos

A continuación, serán presentados los referentes teóricos útiles para una comprensión adecuada del desarrollo del trabajo de grado.

2.2.1 Material compuesto. Combinación de dos o más materiales para dar una combinación de propiedades, que no se pueden obtener con los constituyentes individuales. Se espera alta resistencia y baja densidad (relación resistencia-peso). Donde la matriz es la fase continua que rodea la fase de refuerzo conocida como fase dispersa [4]. En la figura 1 se observa la distribución de la fases dentro del material compuesto.

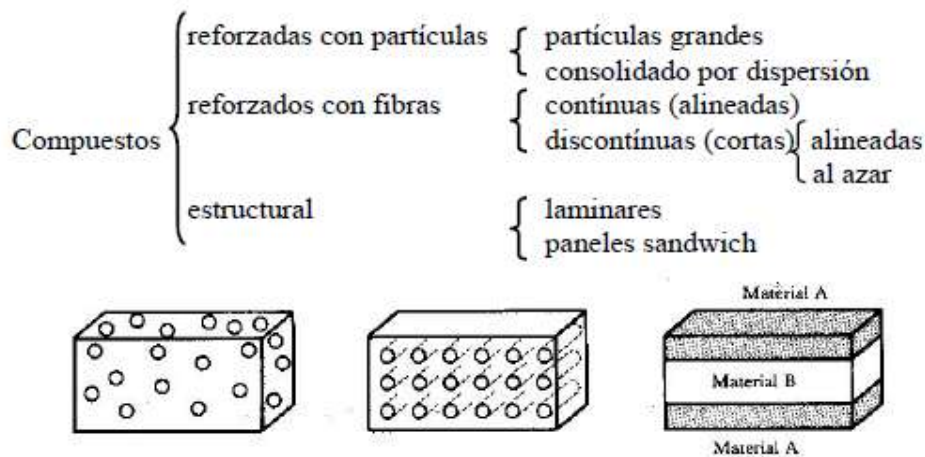


Figura 1. Tipos de fase dispersa en materiales compuestos. Modificado de: Eduardo Donoso (2007).
Materiales de ingeniería.

2.2.2 Acido polilactico (PLA). El poli (ácido láctico) (PLA) es un producto biodegradable y poliéster alifático obtenido de plantas agrícolas tales como maíz, remolacha azucarera, trigo, entre otros [17]. Su precursor es el ácido láctico, molécula quiral. El lactido, monómero del ácido poliláctico, es una molécula que existe bajo 4 formas: L, D, meso y racémica [22]. Está

siendo extensivamente estudiado con el fin de reemplazar los polímeros de productos básicos porque se cree que es uno de los materiales poliméricos más prometedores para el medio ambiente en el desarrollo sostenible [17].

2.2.2.1 Propiedades físicas y mecánicas del PLA. La cristalinidad puede ajustarse desde un valor de 0% a 40% en forma de homopolímeros lineales o ramificados, y como copolímeros al azar o de bloque. Utilizando 100% de L-PLA, resulta un material con alto punto de fusión y alta cristalinidad. Si se usa una mezcla D y L, se obtiene un polímero amorfo con una temperatura de transición vítrea (T_g) de 60°C.

El PLA tiene propiedades mecánicas en el mismo rango de los polímeros petroquímicos, a excepción de una baja elongación. Sin embargo esta propiedad puede ser afinada durante la polimerización (por copolimerización) o por modificaciones post polimerización. Comparado con otros empaques plásticos, es baja la temperatura de distorsión (HDT); La barrera al agua y al CO₂ del PLA es bastante buena, la barrera al O₂ es considerada buena. El PLA se deja imprimir y puede incluso no necesitar tratamientos antes de la impresión. El PLA puede ser tan duro como el acrílico o tan blando como el polietileno, rígido como el poliestireno o flexible como un elastómero.

Las resinas de PLA pueden ser sometidas a esterilización con rayos gama y es estable cuando se expone a los rayos ultravioleta. Al PLA se le atribuyen también propiedades de interés como la suavidad, resistencia al rayado y al desgaste [22].

2.2.2.2 Aplicaciones.

2.2.2.2.1. *Industria de alimentos.* Materiales constituidos de 10% de PLA más 90% de copoliéster, 10% de PLA más 90% de copoliamida, 10% de PLA más 90% de almidón, 10% de PLA más 90% de policaprolactona (PLC), han sido utilizados como material de empaque de yogurt, mantequilla, margarina y quesos de untar. Estos empaques, han cumplido funciones de protección mecánica, barrera a la humedad, a la luz, a las grasas y a los gases. Han sido utilizados además como "ventanas" en empaques para productos secos como el pan, donde cumplen una función de barrera contra la humedad, y en la elaboración de recipientes de papel recubiertos de PLA para el envasado de bebidas, donde cumple también una función de barrera a la humedad. En un estudio realizado en la Universidad Tecnológica de Dinamarca, concluyeron que el alto crecimiento fúngico en los materiales obtenidos de bases biodegradables, es un factor negativo para el uso en alimentos y afirman que son más convenientes para alimentos con alta respiración y de vida de almacenamiento corto como vegetales, y para el empaque de algunos productos de panadería [22].

2.2.2.2.2. *Industria médica.* En el campo de la cirugía el L-PLA tiene grandes aplicaciones; los materiales disponibles en el mercado son: material de sutura reabsorbible (cirugía oftalmológica, conjuntival, toracoabdominal, anastomosis neurológicas) material de cirugía ortopédica (implantes reabsorbibles), tornillos, broches, placas, grapas, cirugía reconstructiva craneofacial y maxilofacial (tejidos óseos y tejidos blandos).

El PLA es utilizado en la creación de matrices para la regeneración guiada de tejidos como piel, cartílagos, huesos, estructuras cardiovasculares, intestino, tejido urinario entre otros. Es utilizado para microencapsular y nano encapsular medicamentos de liberación lenta. También se utiliza en la aplicación de quimioterapia anticancerosa y en métodos de contracepción [22].

2.2.3 Lignina. La lignina es uno de los biopolímeros más abundantes en las plantas y junto con la celulosa y la hemicelulosa conforma la pared celular de las mismas en una disposición regulada a nivel nano-estructural, dando como resultado redes de lignina-hidratos de carbono. La composición o distribución de los tres componentes en esas redes varía dependiendo del tipo de planta. En el caso de la composición de la madera, los rangos más comúnmente encontrados son: Celulosa: 38-50%; Hemicelulosa: 23-32% y Lignina: 15-25% [3].

2.2.3.1. Tipos de lignina industrial. La lignina puede ser aislada del material lignocelulósico mediante una variedad de métodos que implican diferentes procesos mecánicos y/o químicos. Debido a la naturaleza heterogénea de las materias primas (madera y pulpa), no hay ningún método disponible actualmente para el aislamiento cuantitativo de lignina natural o residual, sin el riesgo de modificarla estructuralmente durante el proceso [3]. A continuación se describirán los principales tipos industriales de lignina.

2.2.3.1.1. Lignina tipo sulfito. La lignina sulfito es producida por el proceso sulfito para fabricación de pasta de celulosa y éste fue históricamente el tipo de lignina industrial más abundante disponible comercialmente. La producción de pasta por sulfito se ha reducido de casi 20 millones de toneladas en el 1980 a unos 7 millones de toneladas en la actualidad.

En el proceso de obtención de pasta por sulfito, la madera se coloca a digestión a 140-170 °C con una solución acuosa de sulfito o bisulfito de sodio, amonio, magnesio y calcio; el pH de la solución depende del tipo, solubilidad y características de disociación de la sal utilizada. Este proceso no es selectivo para la remoción de lignina, el licor resultante contiene hemicelulosa y

carbohidratos; por lo que para obtener lignina con mayor grado de pureza debe someterse a posteriores procesos de separación.

2.2.3.1.2. Lignina tipo kraft. Aunque el proceso Kraft para la fabricación de pulpa de celulosa es uno de los más predominantes en el mercado (85% de la producción mundial), la recuperación de lignina tipo kraft para usos químicos no se practica ampliamente en este momento. En el proceso kraft, la materia prima se somete a una digestión con una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio aproximadamente a 170 °C. Durante la digestión varias reacciones tienen lugar, incluyendo la ruptura de enlaces entre lignina y los carbohidratos, la despolimerización de la lignina, su reacción con iones hidrosulfuro y su recondensación.

2.2.3.1.3. Lignina tipo soda. La fabricación de pasta por el proceso soda fue industrializada en 1853; se ha utilizado tradicionalmente para fibras no madereras tales como paja, bagazo de caña de azúcar, etc. Las pastas de celulosa fabricadas mediante el proceso tipo soda se emplean principalmente para hacer papel de diferentes clases; además, se obtienen pastas de celulosa especiales para fabricar embalajes.

En el proceso de fabricación de pasta tipo soda la materia prima fibrosa se digiere con una solución acuosa de hidróxido de sodio. Dado que estas fibras tienen una estructura relativamente accesible y más bajo contenido de lignina, la temperatura para la fabricación de pasta puede ser 160 °C o menor.

2.2.3.1.4. Lignina tipo Organosolv. Obtenida a partir del licor generado en el proceso de obtención de pulpa de madera mediante disolventes orgánicos (pulpa de tipo Organosolv). En este caso, la lignina es precipitada en medio acuoso luego de haber evaporado los disolventes orgánicos que comúnmente suelen ser alcoholes de bajo peso molecular

(Metanol o etanol). El proceso de deslignificación con disolventes orgánicos puede catalizarse en medio básico o ácido, aunque puede también llevarse a cabo en ausencia de catalizadores, pero requiere de temperaturas más elevadas [3].

3. Materiales y método

3.1 Materiales y equipo

3.1.1 Máquina de ensayos. Para la realización de los ensayos mecánicos de PLA puro, PLA reciclado y modificado fue utilizada la maquina MTS BIONIX perteneciente a la escuela de ingeniería mecánica, la cual cuenta con una celda de carga de 25 kN y agarre hidráulico con empuñaduras ligeramente dentadas. Esta máquina registra los valores de desplazamiento del cabezal móvil, fuerza aplicada y tiempo, además permite establecer la frecuencia de toma de datos.



Figura 2. Máquina de ensayos MTS BIONIX.

3.1.2 Acido poliláctico PLA. Se usó PLA en forma de pellets con un volumen aproximado de $0,0335 \text{ mm}^3$ y una densidad de $1,28 \text{ g/cm}^3$, el material viene empacado al vacío y en cantidad de 1 Kg como se puede observar en la figura 3.



(a)



(b)

Figura 3. (a) Presentación PLA, (b) pellets PLA.

3.1.3 Acido poliláctico PLA reciclado. El material reciclado que se utilizó fue obtenido de los envases usados en las cafeterías de la Universidad Industrial de Santander para la venta de bebidas, luego de recolectarlo y lavarlo el material fue procesado en un molino de cuchillas marca THOMAS-WILEY con una malla de 2 mm² lo cual facilitó su mezcla con la lignina para su posterior fundición. En la figura 4 se muestran los envases y el molino utilizados en la obtención del material reciclado.



(a)



(b)

Figura 4. (a) Envases PLA, (b) molino Thomas Wiley.

3.1.4 Lignina. La lignina usada fue extraída de la madera, con aspecto de polvo fino, con un porcentaje de solidos del 92,97%, pH de 8,49%, porcentaje de humedad del 7,03%, totalmente soluble en agua y de coloración café. Como puede observarse en la figura 5, el material se almacenó en un desecador de vidrio junto con gel de sílice para mantener su humedad baja.



Figura 5. Lignina en desecador.

Debido a las pequeñas concentraciones de lignina trabajadas se utilizó una balanza analítica marca OHAUS con capacidad máxima de 220 g, resolución de 0,1 mg y una cámara protectora de corrientes de aire. En la figura 6 se muestra la medición del 1% de concentración de lignina para las probetas de tensión y flexión en 3 puntos.



(a)



(b)

Figura 6. (a) 1% de lignina probeta de tensión, (b) 1% de lignina probeta de flexión.

3.2 Cuerpos de prueba

Los cuerpos de prueba se elaboraron mediante moldeo abierto usando dos tipos distintos de molde, uno para las probetas sometidas al ensayo de tensión y otro para el ensayo de flexión en 3 puntos. El molde consistía la configuración de 2 láminas de acero HR de las cuales una funcionaba como matriz, con las geometrías establecidas por la normas (ASTM D-638-14 y ASTM D-790-03), y la segunda se ubicaba debajo. Para fundir el PLA dentro de los moldes, se usó una estufa eléctrica con regulador de temperatura, la fundición se realizó durante un tiempo aproximado de 1 hora y media a una temperatura de 180 °C y fue necesaria la previa aplicación en los moldes de cera desmoldante para facilitar el proceso de extracción de las probetas.



(a)



(b)

Figura 7. (a) Molde probeta de tensión, (b) molde probeta de flexión.

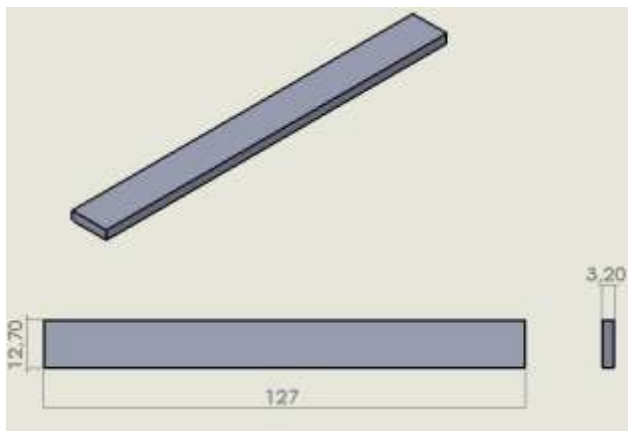
En total fueron elaborados 80 cuerpos de prueba, en la tabla 1 se puede ver la cantidad de cuerpos de prueba por cada ensayo y sus dimensiones en mm se detallan en la figura 8. Para la

obtención del material compuesto, se modificó el PLA reciclado con 3 distintas concentraciones de lignina, como se muestra en la tabla 2, dicha modificación fue basada en el peso total de la mezcla, los porcentajes usados fueron 1 %, 3% y 5%, teniendo en cuenta estudios realizados por Gordobil [5][17].

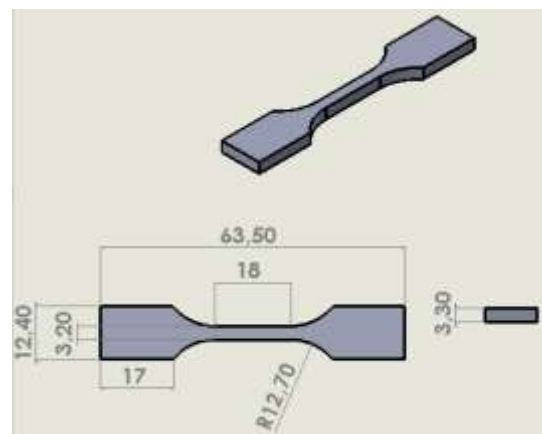
Tabla 1.

Cantidad de probetas por ensayo.

	PLA puro	PLA reciclado	1%	3%	5%
Ensayo de tensión	8	8	8	8	8
Ensayo de flexión	8	8	8	8	8



(a)



(b)

Figura 8. (a) Dimensiones probeta de flexión según ASTM D-790-03, (b) Dimensiones probeta de tensión según ASTM D-638-14.

Tabla 2.

Concentraciones de lignina en las probetas.

Tipos de probeta	Porcentaje en peso de lignina en el material compuesto
PLA puro	0%
PLA reciclado	0%
PLA reciclado	1%
PLA reciclado	3%
PLA reciclado	5%

El proceso de mezclado entre el PLA reciclado y la lignina se realizó mecánicamente, primero mezclando los 2 materiales mediante agitación y luego se hizo un mezclado durante la fundición, revolviendo lentamente para lograr mayor homogenización y evitando la aparición de burbujas de aire lo cual produce concentradores de esfuerzos.

Finalmente las probetas fueron pulidas mediante técnicas convencionales con la finalidad de obtener superficies sin rebaba y lisas para evitar acumuladores de esfuerzos. A continuación, en la figura 9 se muestra el total de probetas elaboradas para el ensayo de tensión.



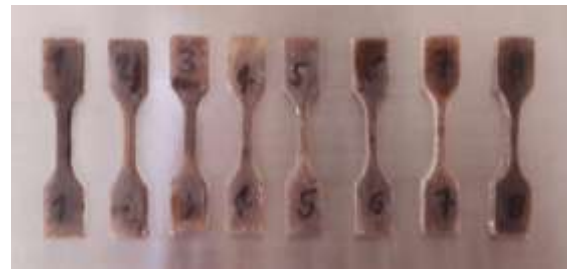
(a)



(b)



(c)



(d)



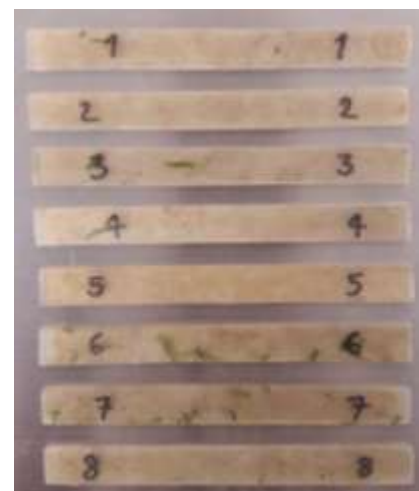
(e)

Figura 9. (a) PLA puro tensión, (b) PLA reciclado tensión, (c) Lignina 1% tensión, (d) Lignina 3% tensión, (e) Lignina 5% tensión.

A continuación en la figura 10 se muestran todas las probetas elaboradas para el ensayo de flexión en 3 puntos.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 10. (a) PLA puro flexión, (b) PLA reciclado flexión, (c) Lignina 1% flexión, (d) Lignina 3% flexión, (e) Lignina 5% flexión.

3.3 Ensayos mecánicos y caracterización

3.3.1 Ensayo de tensión. Luego de tener la totalidad de las probetas se procedió a la realización del ensayo de tensión en la máquina de ensayos mecánicos MTS, bajo la norma ASTM D638-14 (Método de prueba estándar para propiedades de tracción de plásticos). La prueba fue desarrollada a una temperatura ambiente de 27°C, la velocidad de desplazamiento del cabezal fue de 1,1 [mm/min] en dirección 0° y la frecuencia de adquisición de datos se estableció en 5 datos/segundo. La prueba fue aplicada a 8 probetas de las cuales 2 fueron descartadas, las 2 más dispersas, un valor máximo y un valor mínimo, de esta manera se pudo trabajar con valores medios.



Figura 11. Montaje probeta ensayo de tensión.

Al terminar la prueba se consiguieron datos de fuerza en unidades de newton [N], desplazamiento entre mordazas [mm] y tiempo [s], lo que junto con datos de dimensiones de la probeta permiten calcular valores de esfuerzo normal y deformación unitaria. El módulo de

Young o también llamado módulo de elasticidad, es la constante de proporcionalidad que relaciona el esfuerzo y la deformación unitaria (mientras que el material no exceda su límite elástico) y se representa por la letra E [13].

$$\sigma = E * \varepsilon \quad (1)$$

Donde:

E : Es el módulo de Young o módulo de elasticidad.

σ : Es el esfuerzo normal ejercido sobre el eje centroidal del elemento

ε : Representa la deformación unitaria, la relación entre el cambio de longitud con respecto a la longitud inicial del elemento [19].

3.3.2 Ensayo de flexión. Las pruebas del ensayo de flexión en 3 puntos fueron efectuadas bajo la norma ASTM D790-03 (Método de prueba estándar para propiedades de flexión de plásticos no reforzados y reforzados y materiales aislantes eléctricos). Se utilizó el procedimiento “A” en el cual la tasa de deformación en la superficie exterior equivale a 0,01 [mm/mm/min].

La norma establece una fórmula para el cálculo de la velocidad de desplazamiento del cabezal, de la cual se obtuvo como resultado una velocidad de 4,852 [mm/min], aplicada a 0°. Los apoyos de acuerdo a la norma se ubicaron a un 12% de la longitud total de la probeta. De la misma manera que en el ensayo de tensión, la prueba se aplicó a 8 cuerpos de prueba de los cuales fueron descartados 2 y la frecuencia de adquisición de datos fue de 5 datos/segundo.

Cuando un material elástico homogéneo se prueba en flexión en 3 puntos como una viga simple apoyada en dos puntos y con carga ubicada en el punto medio, el esfuerzo normal en la superficie externa de la muestra de prueba, ocurre en el punto medio, como se muestra en la figura 12. Dicho esfuerzo y la deformación por flexión se calcularon por medio de las ecuaciones (2) y (3) establecidas en la norma ASTM D-790-03.



Figura 12. Montaje probeta ensayo de flexión en 3 puntos.

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (2)$$

Donde:

P: Carga [N]

L: Distancia entre soportes [mm]

b: Ancho de la probeta [mm]

d: Espesor de la probeta [mm]

$$\varepsilon_f = \frac{6Dd}{L^2} \quad (3)$$

Donde:

D: Deflexión [mm]

L: Distancia entre apoyos [mm]

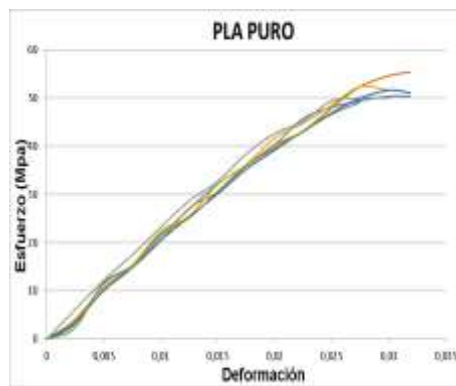
d: Espesor de la probeta [mm]

4. Resultados

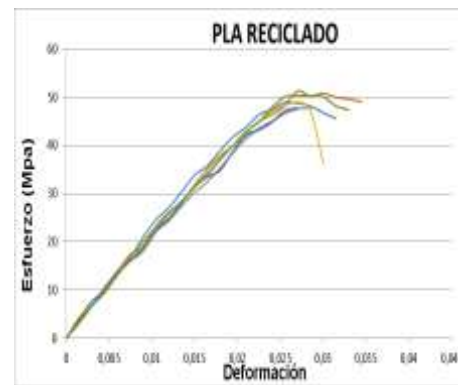
En esta sección se muestran los resultados experimentales, obtenidos luego de procesar los datos de los ensayos mecánicos realizados.

4.1 Resultados ensayo de tensión

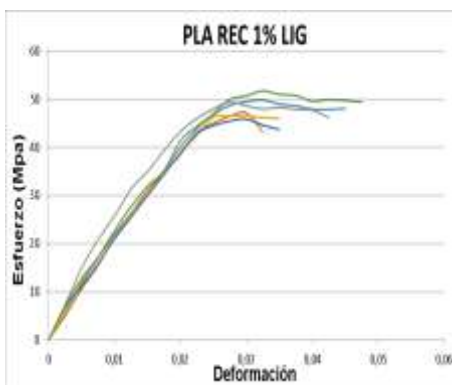
A partir de las dimensiones de las probetas y de los datos almacenados de los ensayos de tensión, se obtienen las gráficas de esfuerzo vs deformación presentadas en la figura 13



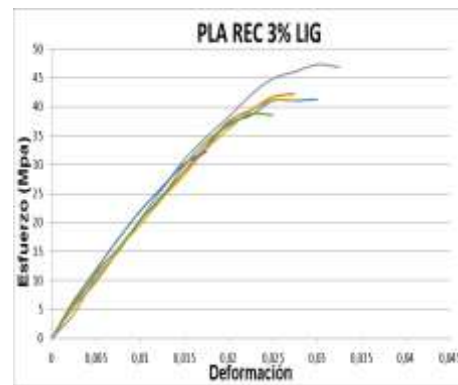
(a)



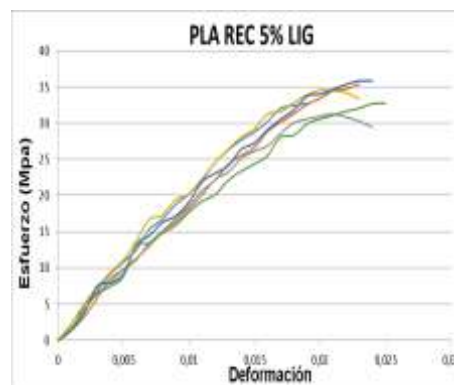
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 13. Resultados ensayos de tensión.

A causa de que la zona elástica de la curva esfuerzo-deformación viene dada por una recta, el valor del módulo de Young se puede determinar como la pendiente de dicha recta. En la figura 14 se muestra la curva esfuerzo-deformación correspondiente a la probeta 1 del PLA puro, en donde el módulo de Young da un valor de 1946.2 MPa.

Los resultados de modulo Young y esfuerzo ultimo para cada una de las probetas del PLA puro se pueden observar en la tabla 3, donde el esfuerzo ultimo representa el valor máximo de esfuerzo que puede aplicársele al material, determinado por la relación entre la carga de falla y el área transversal de cada cuerpo de prueba.

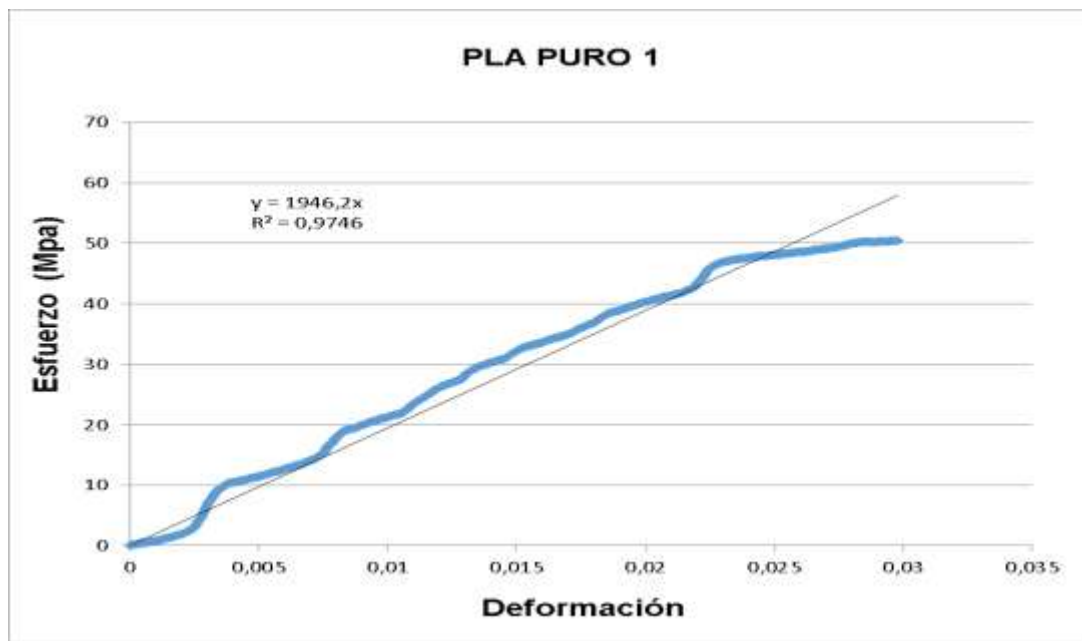


Figura 14. Grafica esfuerzo-deformación probeta 1 PLA puro.

Tabla 3.

Resultados prueba de tensión PLA puro.

N° Prueba	Módulo de Young E (GPa)	Esfuerzo último σ (Mpa)	Deformación ϵ (%)
1	1,9462	50,5271	3,0983
2	1,9308	55,9464	3,2127
3	2,1001	50,0033	3,1878
4	2,0141	53,0972	2,9541
5	1,8964	51,6437	3,1331
6	1,8997	51,4500	3,0685

De los resultados de la tabla anterior se obtuvo un valor promedio para el módulo de Young E: 1,965 GPa, un valor promedio para el esfuerzo ultimo σ : 52,111 Mpa y un valor promedio para el porcentaje de deformación ϵ : 3,109 %, los cuales arrojaron desviaciones estándar S: 0,0720, S: 1,9701 y S: 0,1 respectivamente.

Finalmente, en la tabla 4 se hace una recopilación del promedio de las propiedades mecánicas del PLA puro obtenidas en el desarrollo del proyecto.

Tabla 4.

Propiedades mecanicas promedio PLA puro a tensión.

	Módulo de Young E (Gpa)	Esfuerzo último σ (Mpa)	Deformación ϵ (%)
PLA puro	1,965 \pm 0,0720	52,111 \pm 1,970	3,109 \pm 0,085

Se realizó el mismo procedimiento con los resultados del PLA reciclado y PLA reciclado modificado con las 3 distintas concentraciones de lignina, cuyas graficas individuales pueden verse en el apéndice A. En las siguientes tablas se presentan los resultados promedio para los valores de módulo de Young, esfuerzo último y porcentaje de deformación.

Tabla 5.

Resultados módulo de Young promedio a tensión PLA reciclado y modificado.

	Módulo de Young promedio E (GPa)	Desviación estandar	Limite Máx (GPa)	Limite Min (GPa)
0%	2,006	0,057	2,063	1,949
1%	1,911	0,083	1,994	1,828
3%	1,875	0,085	1,960	1,791
5%	1,769	0,141	1,910	1,628

Tabla 6.

Resultados esfuerzo último promedio a tensión PLA reciclado y modificado.

	Esfuerzo último promedio σ (MPa)	Desviación estandar	Limite Máx (MPa)	Limite Min (MPa)
0%	49,854	1,099	50,953	48,755
1%	49,094	1,921	51,015	47,173
3%	40,630	2,321	42,951	38,309
5%	33,888	1,635	35,523	32,253

Tabla 7.

Resultados porcentaje de deformación promedio PLA reciclado y modificado.

	Deformación promedio (%)	Desviación estandar	Limite Máx (%)	Limite Min (%)
0%	3,360	0,276	3,636	3,084
1%	4,244	0,329	4,573	3,915
3%	2,981	0,208	3,188	2,773
5%	2,395	0,285	2,679	2,110

A continuación en la figura 15 se puede observar la respuesta mecánica de los distintos tipos de muestra elaborados y su comportamiento frente a la adición de ciertas concentraciones de lignina.

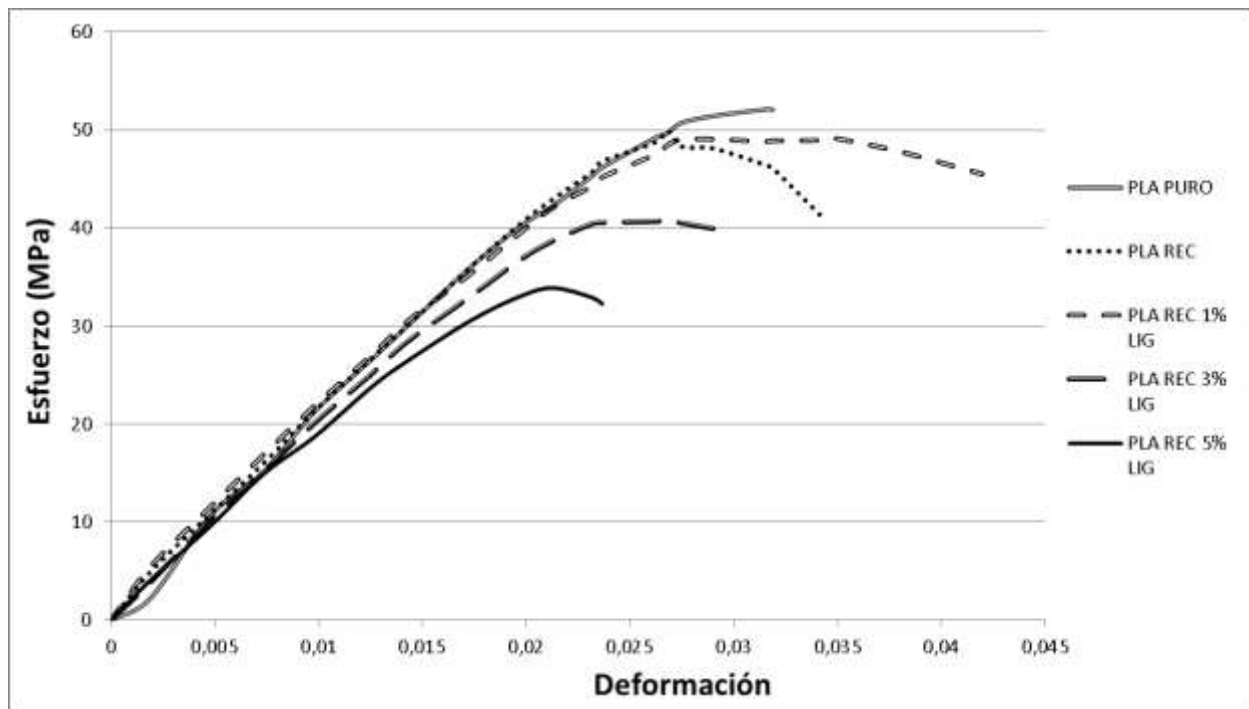


Figura 15. Grafica esfuerzo-deformación resultados promedio ensayo de tensión.

En la tabla 8 se muestran en resumen los resultados de las propiedades mecánicas promedio de los 5 tipos de muestra, seguida de unos gráficos comparativos en los cuales se realiza una comparación de dichas propiedades.

Tabla 8.

Propiedades mecánicas promedio a tensión para cada tipo de muestra.

	Módulo de Young E (Gpa)	Esfuerzo último σ (Mpa)	Deformación ϵ (%)
PLA puro	$1,965 \pm 0,072$	$52,111 \pm 1,970$	$3,109 \pm 0,085$
0%	$2,006 \pm 0,057$	$49,854 \pm 1,099$	$3,360 \pm 0,276$
1%	$1,911 \pm 0,083$	$49,094 \pm 1,921$	$4,244 \pm 0,329$
3%	$1,875 \pm 0,085$	$40,630 \pm 2,321$	$2,981 \pm 0,208$
5%	$1,769 \pm 0,141$	$33,888 \pm 1,635$	$2,395 \pm 0,285$

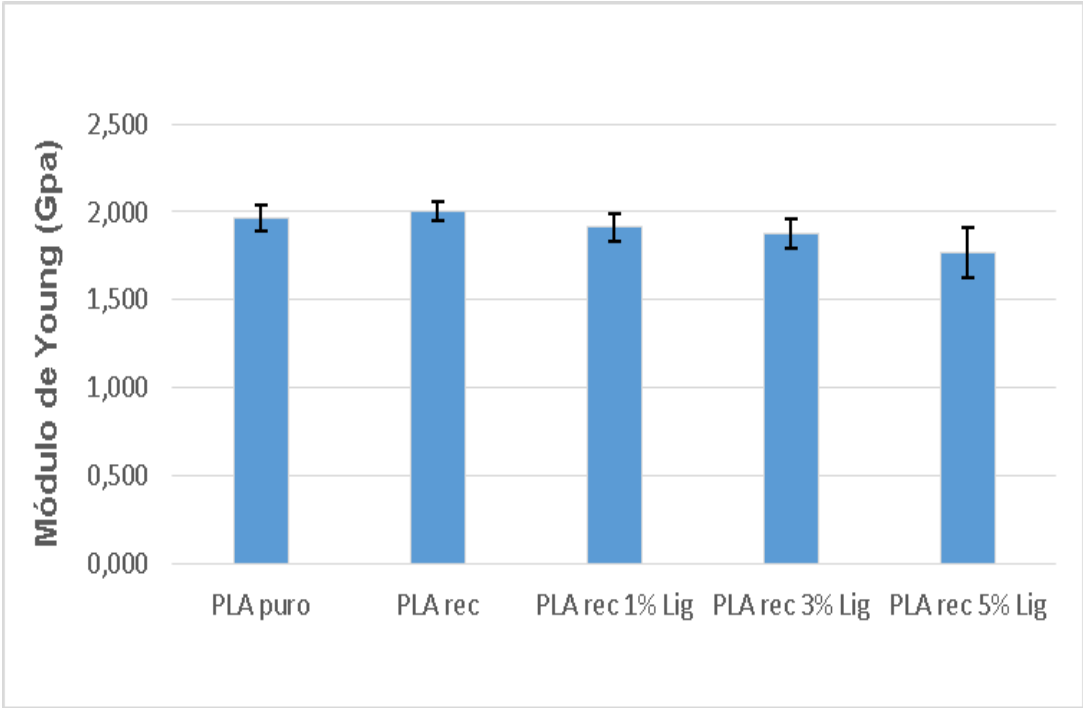


Figura 16. Comparación modulo de Young a tensión.

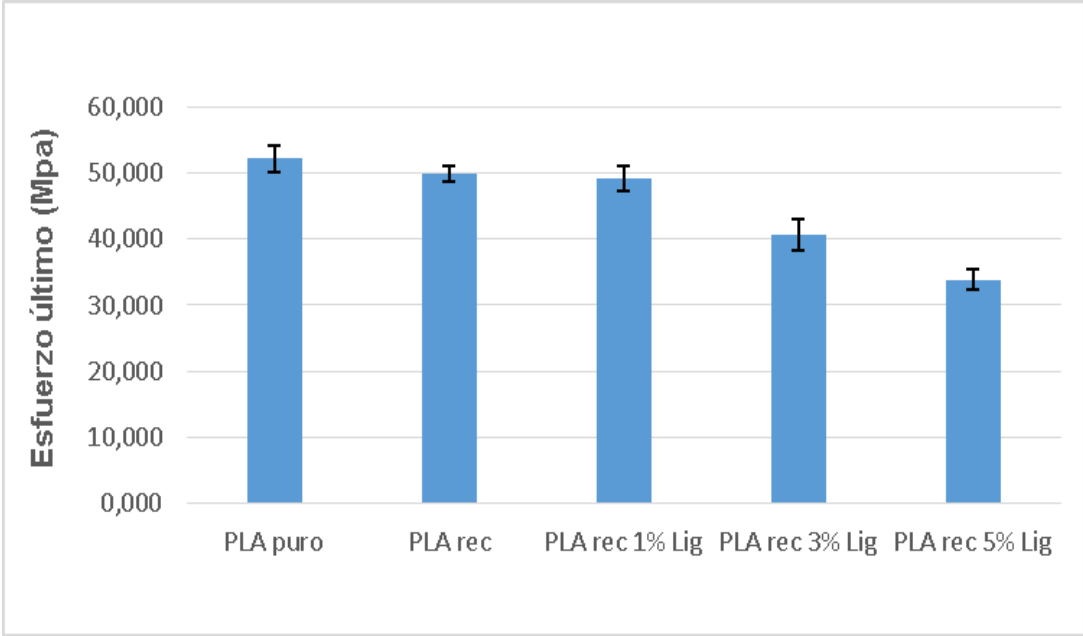


Figura 17. Comparación esfuerzo último a tensión.

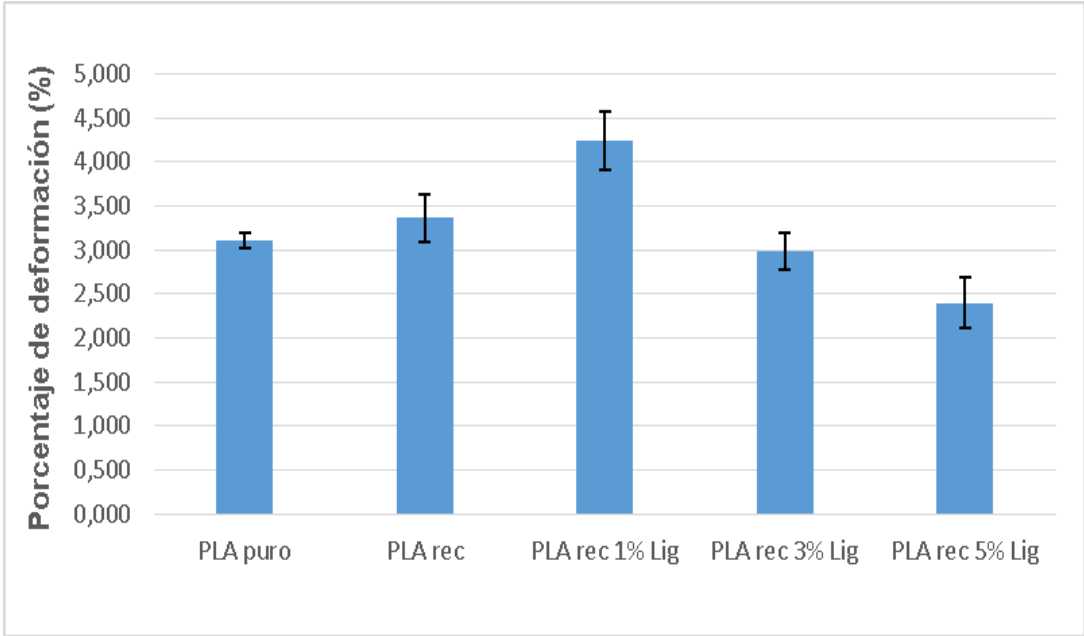
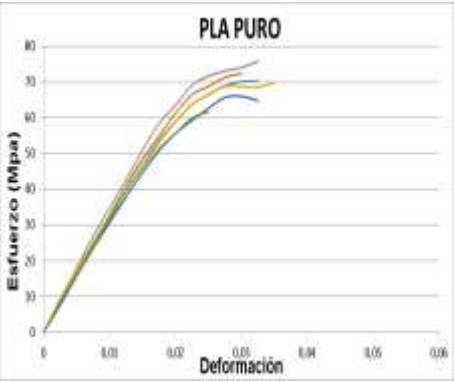


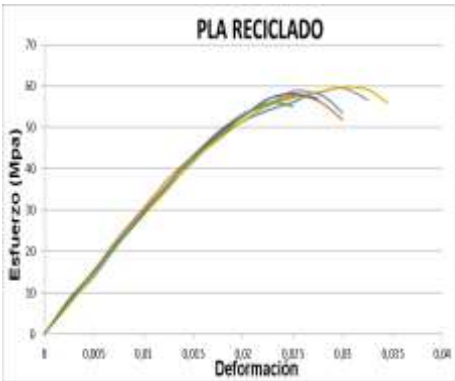
Figura 18. Comparación porcentaje de deformación a tensión.

4.2 Resultados ensayo de flexión

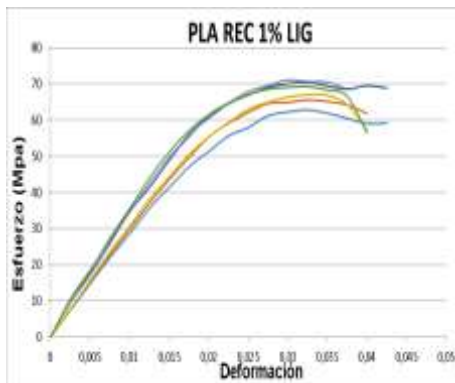
Teniendo los resultados del ensayo de flexión y las dimensiones de los cuerpos de prueba, se obtienen las gráficas de esfuerzo vs deformación presentadas en la figura 19, donde se puede identificar el comportamiento de cada probeta.



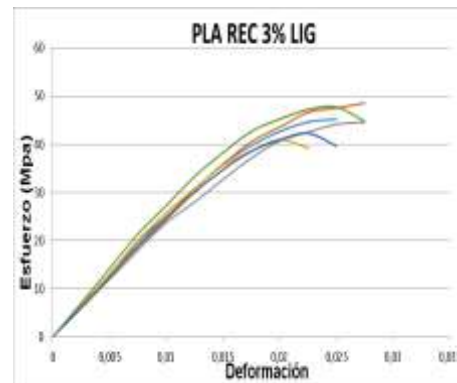
(a)



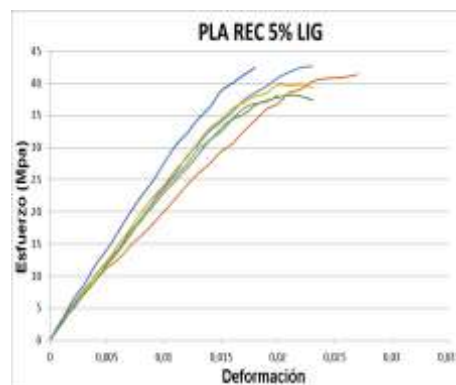
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 19. Resultados ensayo de flexión.

Los datos obtenidos del ensayo de flexión en 3 puntos fueron analizados de la misma manera que en el ensayo de tensión, se halló un valor promedio de módulo de Young, mediante la ecuación (2) se calcularon valores de esfuerzo último de los cuales se obtuvo un valor promedio, y la ecuación (3) permitió el cálculo de porcentajes de deformación para finalmente obtener un valor promedio, las gráficas de cada cuerpo de prueba sometido a flexión se pueden observar en el apéndice B. El comportamiento de cada tipo de muestra en el diagrama de esfuerzo-deformación se puede observar en la figura 20.

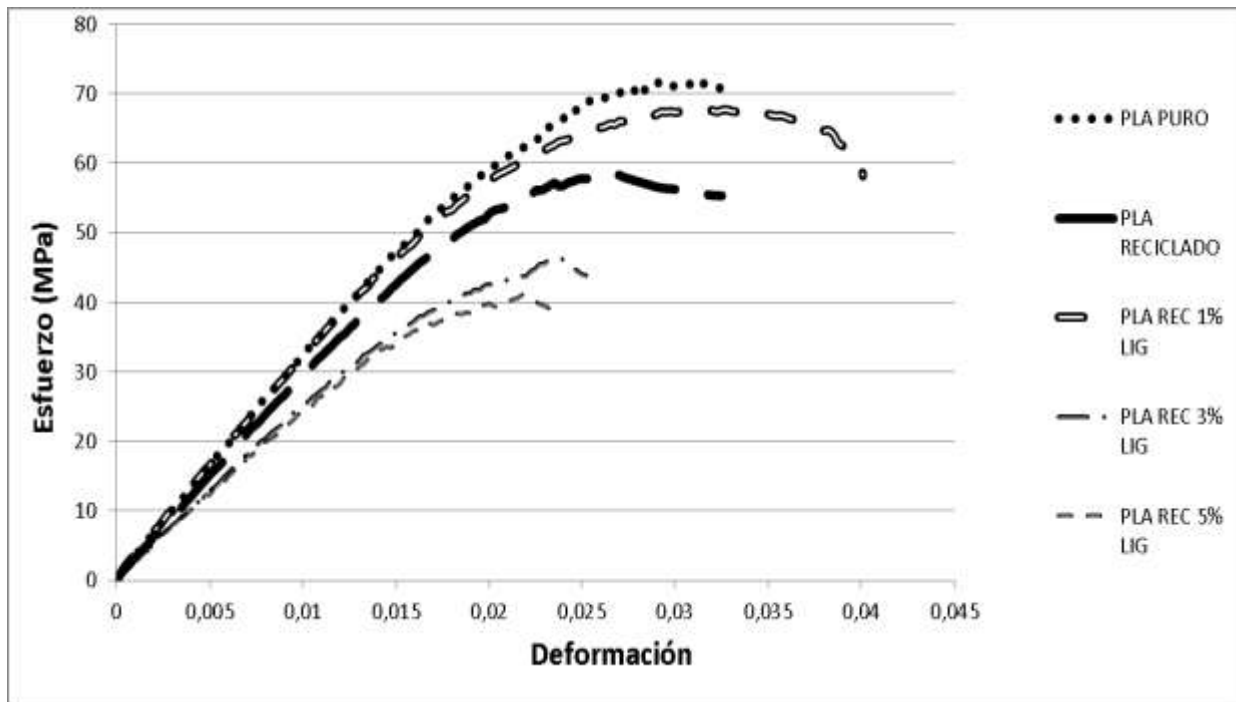


Figura 20. Grafica esfuerzo-deformación resultados promedio ensayo de flexión.

Por último, los resultados de las propiedades mecánicas de cada tipo de muestra se resumen en la siguiente tabla, seguida de los gráficos comparativos de cada propiedad por tipo de muestra

Tabla 9.

Propiedades mecánicas promedio a flexión para cada tipo de muestra.

	Módulo de Young E (Gpa)	Esfuerzo último σ (Mpa)	Deformación ϵ (%)
PLA puro	$1,987 \pm 0,074$	$70,768 \pm 3,230$	$3,280 \pm 0,388$
0%	$2,059 \pm 0,058$	$59,381 \pm 1,180$	$3,274 \pm 0,322$
1%	$1,956 \pm 0,057$	$68,548 \pm 2,990$	$4,061 \pm 0,189$
3%	$1,922 \pm 0,088$	$46,083 \pm 2,397$	$2,532 \pm 0,238$
5%	$1,826 \pm 0,062$	$41,009 \pm 1,750$	$2,280 \pm 0,217$

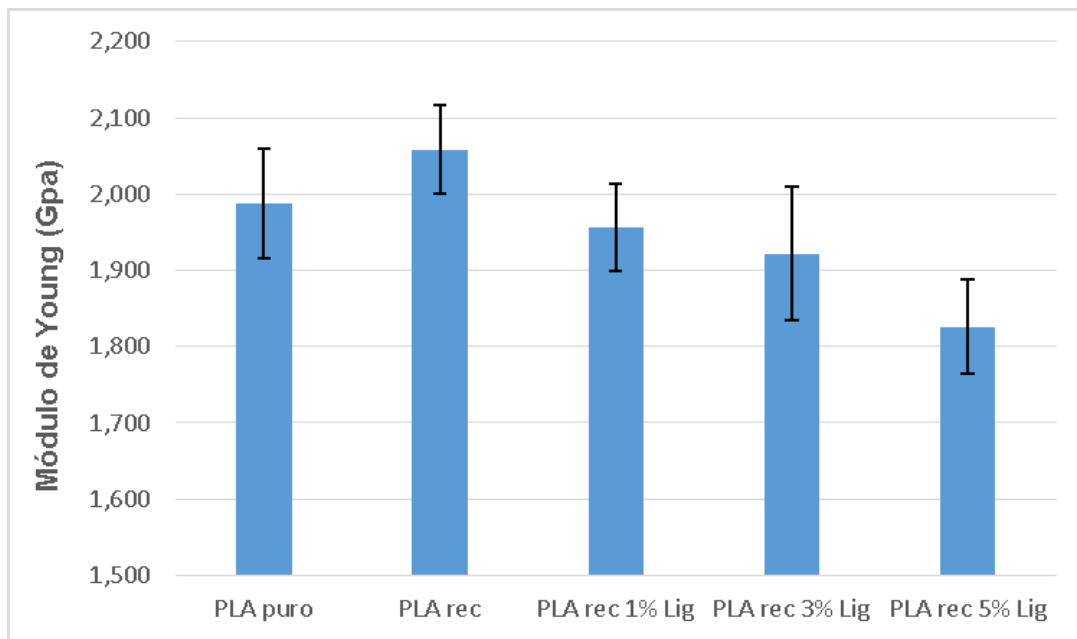


Figura 21. Comparación módulo de Young a flexión.

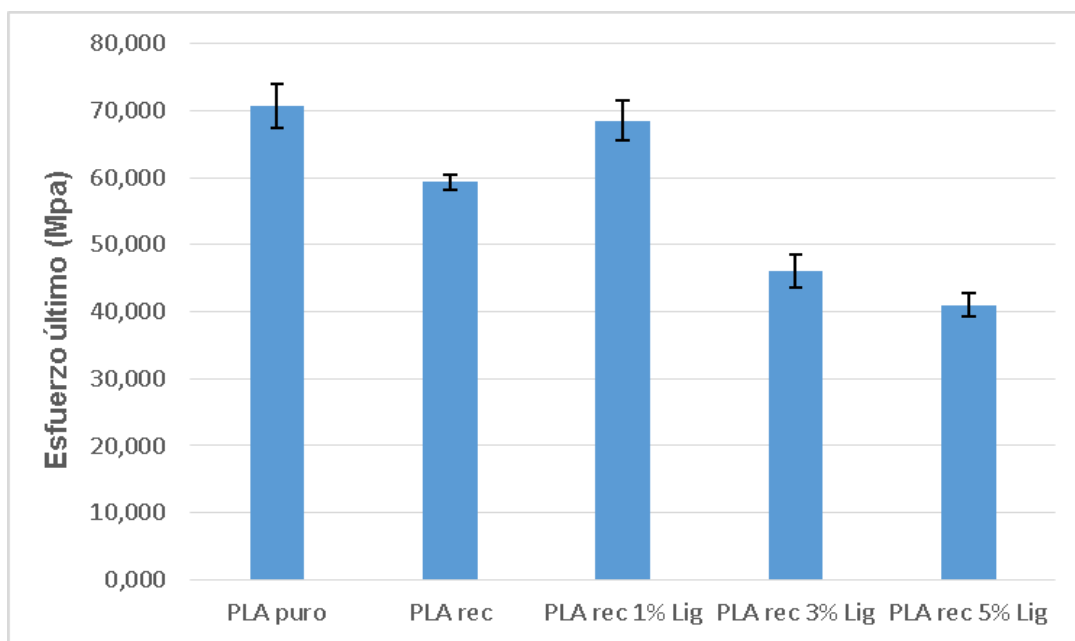


Figura 22. Comparación esfuerzo último a flexión.

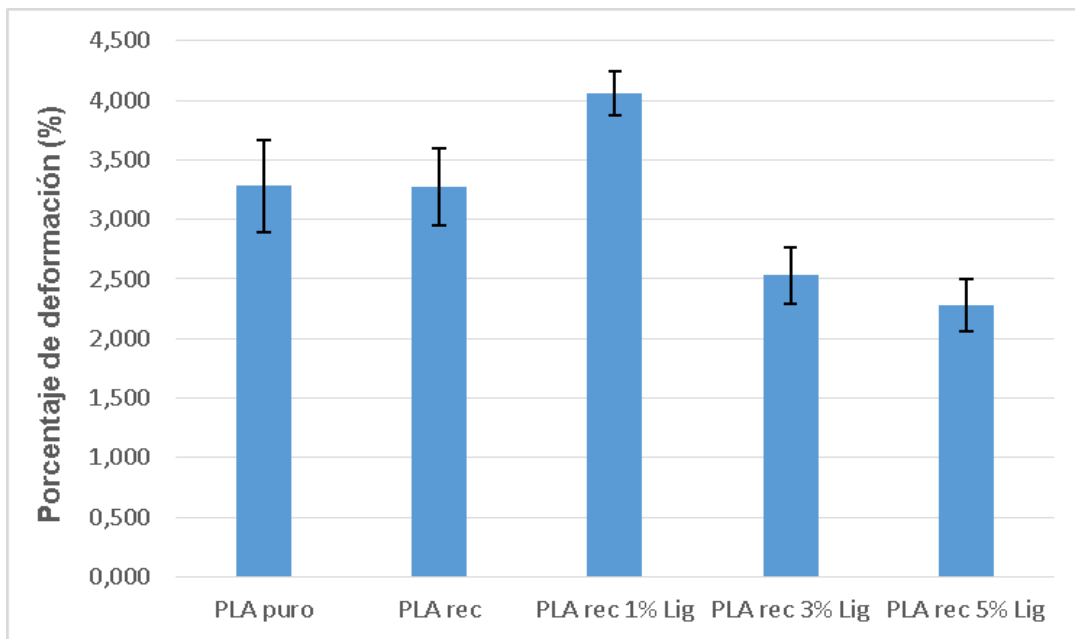


Figura 23. Comparación porcentaje de deformación a flexión.

Con el fin de darle mayor confiabilidad a los resultados, se elaboró un análisis de error porcentual entre los valores de modulo de Young obtenidos en los ensayos de flexión y tensión, tomando como valor teórico los resultados de módulo de Young de tensión y como valor experimental los resultados de flexión, para este cálculo se usó la ecuación (4).

$$\% \text{ Error} = \frac{|E_{\text{Teórico}} - E_{\text{Experimental}}|}{E_{\text{Teórico}}} * 100 \quad (4)$$

Los valores de error se muestran en la tabla 10, seguida de un grafico en el cual se comparan los valores para cada tipo de muestra.

Tabla 10.

Error porcentual modulo de Young.

	(E) Teórico (Gpa)	(E) Experimental (Gpa)	Error porcentual (%)
PLA puro	1,965	1,987	1,120
0%	2,006	2,059	2,642
1%	1,911	1,965	2,826
3%	1,875	1,922	2,507
5%	1,769	1,826	3,222

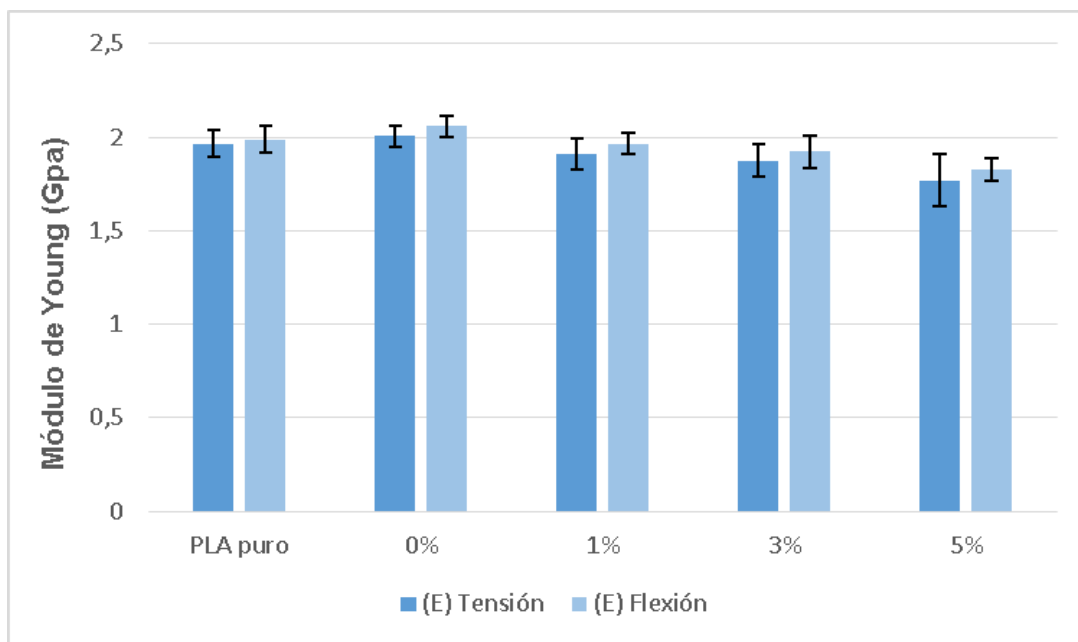


Figura 24. Comparación módulos de Young ensayos de tensión y flexión.

4.3 Validación.

Con el fin de validar en condiciones de flexión, el modelo elástico lineal de la ecuación (1), se reemplazó el valor del módulo de Young a tensión en la ecuación (5), mediante esta ecuación

se encontraron valores teóricos de carga, los cuales fueron representados en una gráfica carga vs deflexión junto con los valores de carga experimentales, como se observa en la figura 25.

$$P = \frac{48EI\delta}{L^3} \quad (5)$$

Donde:

P: Carga [N]

E: módulo de Young [Gpa]

δ : Deflexión [mm]

L: Distancia entre apoyos [mm]

I: Momento de inercia de una viga rectangular.

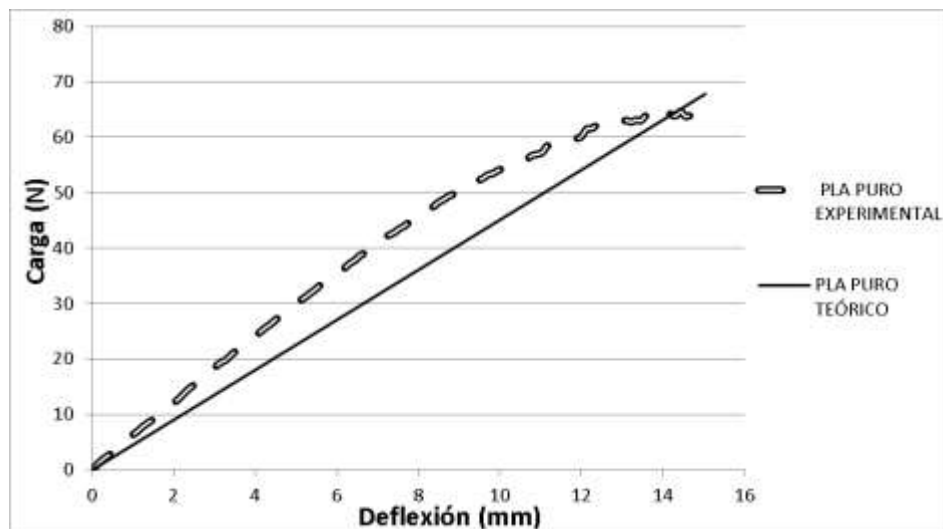


Figura 25. Grafica carga-deflexión.

Luego, usando la integral normalizada del error cuadrático como métrica de validación, representada por la ecuación (6), se calculó el error entre las dos funciones en un rango de deflexiones en el cual el comportamiento de los valores experimentales, tiende a ser lineal. Este mismo procedimiento se realizó con el PLA reciclado y con cada una de las modificaciones que se le hicieron a este, sus respectivas graficas de carga vs deflexión pueden verse en el apéndice C y los resultados finales se muestran a continuación en la tabla 11.

$$\% \text{ Error} = \frac{\int (Y_{\text{Teórico}} - Y_{\text{Experimental}})^2}{\int (Y_{\text{Teórico}})^2} * 100 \quad (6)$$

Tabla 11.

Error de validación.

	Error porcentual (%)
PLA puro	9,552
0%	2,704
1%	11,185
3%	0,26
5%	0,539

Como se puede observar en la tabla anterior, los valores experimentales que más se ajustan a los valores teóricos, son los valores obtenidos con las concentraciones de 0, 3 y 5 %, teniendo en cuenta que valores de error superiores al 5% no permiten la validación del modelo, lo cual indica que el modelo elástico lineal bajo condiciones de flexión es válido para dichas concentraciones.

5. Conclusiones

Algunas de las propiedades mecánicas del PLA reciclado a tracción, presentaron un incremento con respecto al PLA puro, ejemplo de ello son el módulo de Young y el porcentaje de deformación, cuyo incremento fue 2,1% y 8,1% respectivamente. Por otro lado, el esfuerzo último del PLA reciclado presentó una disminución equivalente a un 4,33%, con respecto al material puro. Lo anterior permite evaluar la posibilidad de reutilización del PLA reciclado en aplicaciones que requieran menor esfuerzo último que el PLA puro pero mayor ductilidad.

Al someter a tracción el material compuesto, se evidencia que el material con la concentración de 1% de lignina muestra mejores propiedades mecánicas, ya que con las concentraciones de 3% y 5%, la relación entre propiedades y cantidad de lignina es inversamente proporcional. Las muestras de PLA reciclado con 1% de lignina presentan valores menores para el módulo de Young y esfuerzo último, comparándolos con los del PLA reciclado, sin embargo el porcentaje de deformación con esta concentración muestra un incremento del 26%, con respecto al PLA reciclado sin lignina, lo que indica que se mejora la ductilidad del material reciclado, evidencia de esto es la amplia zona de deformación que se observó en el comportamiento del material.

Por otro lado, se pudo observar que el PLA reciclado sometido a flexión presentó una reducción significativa del esfuerzo último en comparación con el PLA puro, dicha reducción fue del 16%, el módulo de Young incrementó un 3,6% y el porcentaje de deformación mantiene un valor similar al del material puro. Con lo anterior, se considera desfavorable la reutilización del PLA reciclado como reemplazo del PLA puro en aplicaciones que involucren esfuerzos de flexión.

Los cuerpos de prueba elaborados con 3% y 5% de lignina para el ensayo de flexión, mantienen una relación de proporcionalidad similar a la presentada en los resultados del ensayo de tensión, la concentración de 1% de lignina vuelve a ser la de mejor comportamiento, con esta concentración el esfuerzo ultimo a flexión supera a los valores del PLA reciclado en un 15,4%, el porcentaje de deformación incrementó su valor, incluso por encima del valor del PLA puro, los porcentajes de incremento fueron de 24,1% con respecto al material reciclado y 23,8% con respecto al puro, por otra parte, el material con 1% de lignina redujo su módulo de Young en un 5% comparándolo con el material reciclado sin modificar.

De lo anterior se pudo afirmar que es posible la reutilización del PLA y el aprovechamiento de la lignina en la elaboración de un material compuesto, siendo este material una buena opción para reemplazar al PLA puro en aplicaciones industriales que involucren esfuerzos de flexión similares y requieran mayor ductilidad.

Finalmente, luego de determinar que la lignina en concentración de 1% en peso tiene influencia positiva en las propiedades mecánicas del PLA reciclado, para este material compuesto se ve como una posible aplicación la elaboración de: mobiliario, carcasas, recipientes de basura, material escolar (escuadras, reglas, tajalápiz), soportes, tapas, estuches y tubos para cableado.

6. Recomendaciones

- Con el fin de mejorar la repetibilidad de los datos se recomienda ensayar una mayor cantidad de cuerpos de prueba, puesto que con un grupo más grande de datos se reduce la incertidumbre dándole confiabilidad a la investigación.
- Mejorar el método de fabricación de las probetas, facilitando la homogenización de las mezclas y llevando a la eliminación de discontinuidades en el material.
- Caracterizar el material compuesto con otros tipos de lignina con el objetivo de determinar qué tipo de lignina brinda más beneficios al PLA reciclado.
- Elaborar un análisis térmico del material el cual permita encontrar nuevas aplicaciones para este.
- Analizar el modo de falla del material mediante fractografía.

Referencias Bibliográficas

- [1] A. Pytel y F.L. Singer, Resistencia de Materiales, Cuarta Edición. HARLA, México D.F., 1994.
- [2] Bohórquez O, Parra SAA, Pertuz A, González-Estrada OA. Finite Element Analysis for Palm Oil Bunches Press Shaft Fractured in Service. *Key Eng Mater.* 2018; 774:191–6.
- [3] Chávez Sifontes, M., & Domine, M. E. (2010). Avances en Ciencias e Ingeniería. Avances en Ciencias e Ingeniería, ISSN-e 0718-8706, Vol. 4, No. 4, 2013, págs. 15-46 (Vol. 4). Executive Business School.
- [4] Donoso Eduardo, materiales de ingeniería, 2007.
- [5] Gordobil, O., Delucis, R., Egüés, I., & Labidi, J. (2015). Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties. *Industrial Crops and Products*, 72, 46–53.
- [6] H. Ritchie, "Blog: FAQs on Plastics," September 2 2018. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/faq-on-plastics>.

- [7] Jamshidian M, Tehrany EA, Imran M, Akhtar MJ, Cleymand F, Desobry S. Structural, mechanical and barrier properties of active PLA-antioxidant films. *Journal of Food Engineering*. 2012;110(3):380-389.
- [8] Kaewtatip K, Thongmee J. Effect of kraft lignin and esterified lignin on the properties of thermoplastic starch. *Mater Des* 2013;49:701e4.
- [9] Klapiszewski Ł., Bula K., Sobczak M., Jesionowski T. Influence of Processing Conditions on the Thermal Stability and Mechanical Properties of PP/Silica-Lignin Composites. *Int. J. Polym. Sci.* 2016;2016:1–9. doi: 10.1155/2016/1627258
- [10] Lebreton, L., Slat, B., Ferrari, F., Sainte-Rose, B., Aitken, J., Marthouse, R, Reisser, J. (2018). Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. *Scientific Reports*, 8(1). doi:10.1038/s41598-018-22939-w
- [11] Livia Roseti, Valentina Parisi, M. Petretta, Carola Cavallo, Giovanna Desando, Isabella Bartolotti, Brunella Grigolo, Scaffolds for bone tissue engineering: state of the art and new perspectives, *Mater. Sci. Eng. C* 78 (2017) 1246–1262.
- [12] Lucie Costes, Fouad Laoutid, Sylvain Brohez, Christian Delvosalle, Philippe Dubois, Phytic acid–lignin combination: A simple and efficient route for enhancing thermal and flame retardant properties of polylactide, *European Polymer Journal*, Volume 94, 2017, Pages 270-285, ISSN 0014-3057, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.07.018>.

[13] Marc Delgado-Aguilar, Helena Oliver-Ortega, J. Alberto Méndez, Jaume Camps, F. Xavier Espinach, Pere Mutjé, The role of lignin on the mechanical performance of polylactic acid and jute composites, *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 116, 2018, Pages 299-304, ISSN 0141-8130, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.124>.

[14] Muhammad A.S. Anwer, Hani E. Naguib, Alain Celzard, Vanessa Fierro, Comparison of the thermal, dynamic mechanical and morphological properties of PLA-Lignin & PLA-Tannin particulate green composites, *Composites Part B: Engineering*, Volume 82, 2015, Pages 92-99, ISSN 1359-8368, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.08.028>.

[15] Murillo, D, & Vega, L. (2018). Caracterización y comparación de las propiedades mecánicas para juntas metálicas utilizando adhesivo de resina sintética tipo epoxi pura y modificada a base de lignina (tesis de pregrado). Universidad industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

[16] Nair S.S., Chen H., Peng Y., Huang Y., Yan N. Polylactic Acid Biocomposites Reinforced with Nanocellulose Fibrils with High Lignin Content for Improved Mechanical, Thermal, and Barrier Properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018;6:10058–10068. doi: 10.1021/acssuschemeng.8b01405.

- [17] Oihana Gordobil, Itziar Egüés, Rodrigo Llano-Ponte, Jalel Labidi. Physicochemical properties of PLA lignin blends. *Polymer Degradation and Stability*. Volume 108, 2014, Pages 330-338, ISSN 0141-3910, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.002>.
- [18] Proyecto de ley 175-2018C. Cámara de representantes de Colombia, Bogotá, Colombia, 2018.
- [19] R.W. Fitzgerald, *Mecánica de Materiales*. Alfaomega, México D.F., 1998.
- [20] Sahoo, S., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2011). Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection moulding process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(11), 1710–1718.
- [21] Satheesh Kumar MN, Mohanty AK, Erickson L, Misra M. Lignin and its applications with polymers. *J Biobased Mater Bioeng* 2009;3:1–24.
- [22] Serna C., L., Rodríguez de S., A., & Albán A., F. (2011). Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones. *INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD*, 5(1), 16-26.
- [23] Sheila Devasahayam, Guntamadugu Bhaskar Raju, Chaudhery Mustansar Hussain, Utilization and recycling of end of life plastics for sustainable and clean industrial processes including the iron and steel industry, *Materials Science for Energy Technologies*, Volume 2, Issue 3, 2019, Pages 634-646, ISSN 2589-2991, <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.08.002>.

[24] Spiridon, I., & Tanase, C. E. (2018). Design, characterization and preliminary biological evaluation of new lignin-PLA biocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 855–863.

[25] Spiridon, I., Leluk, K., Resmerita, A. M., & Darie, R. N. (2015). Evaluation of PLA-lignin bioplastics properties before and after accelerated weathering. *Composites Part B: Engineering*, 69, 342–349.

[26] Thakur V.K., Thakur M.K., Raghavan P., Kessler M.R. Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014;2:1072–1092. doi: 10.1021/sc500087z

[27] Yang, J., Ching, Y. C., & Chuah, C. H. (2019). Applications of Lignocellulosic Fibers and Lignin in Bioplastics: A Review. *Polymers*, 11(5), 751. doi:10.3390/polym11050751