

## Euskal Herriko Unibertsitatea

### Kimika Fakultatea

### *Kimikako Gradua*

#### GRADU AMAIERAKO LANA

Arrautza-oskolen erabilgarritasuna betegarri gisa PBSA biopolimeroaren propietateak  
hobetzeko

**Egilea:** Telmo Balenciaga de Leizaola

**Zuzendaria(k):** Nora Aranburu Okariz eta Itziar Otaegi Tena

Donostia, 2024ko ekaina

## Aurkibidea

Laburpena .....	4
Abstract .....	4
1. Sarrera .....	5
2. Berrikuspen bibliografikoa .....	6
2.1. Polimeroen jasagarritasunaren auzia .....	6
2.2. Biopolimeroak .....	7
2.2.1. PBSA .....	9
2.3. Arrautz-oskolak betegarri gisa .....	12
2.3.1. PBSA eta arrautz-oskoletan oinarritutako konpositeak .....	13
3. Garapen Iraunkorreko Helburuen (GIH) identifikazioa eta gogoeta .....	14
4. Helburuak .....	15
5. Atal esperimentala .....	16
5.1. Materialak .....	16
5.1.1. PBSA .....	16
5.1.2. Arrautza-oskolak (AO) .....	16
5.2. Prozesaketa teknikak .....	18
5.2.1. Nahasteen prestaketa .....	18
5.2.2. Torloju bikoitzeko estrusio gailua .....	18
5.2.3. Injekziozko moldekatzea .....	19
5.3. Karakterizazio teknikak .....	19
5.3.1. Trakzio saiakuntza .....	19
5.3.2. Izod talka saiakuntzak .....	20
5.3.3. Ekorketazko kalorimetria diferentziala (DSC) .....	20
5.3.4. Analisi mekaniko-dinamikoa (DMTA) .....	21
5.3.5. Ekorketazko mikroskopia elektronikoa (SEM) .....	21
6. Emaitzak eta eztabaida .....	22
6.1. AO partikulen tamainaren kuantifikazioa .....	22
6.2. Konposizioaren eragina PBSA/AO konpositeen propietateetan .....	23
6.2.1. Fase egitura .....	23
6.2.2. Propietate mekanikoak .....	26
6.3. Partikula tamainaren eragina PBSA/AO konpositeen propietateetan .....	32
6.3.1. Fase egitura .....	32
6.3.2. Mikroegitura (SEM) .....	35
6.3.3. Propietate mekanikoak .....	38
7. Ondorioak .....	43
8. Bibliografia .....	44



## Laburpena

Gradu Amaierako Lan honetan poli(butilen sukzinato-ko-adipatoa) (PBSA) eta arrautza-oskolekin (AO) konposite desberdinak prestatu dira egoera urtuko prozesaketa bidez. AOen edukiaren eta partikulen tamainaren eragina aztertu da konpositeen propietate mekaniko, termiko eta morfologikoetan. Ikusi da konpositeen AO edukia handitu ahala materialen zurruntasuna handitu egin dela, eta harikortasuna eta talkarekiko erresistentzia, aldiz, jaitsi. Hala ere, PBSA/AO 80/20 konpositeak harikortasun eta talkarekiko erresistentzia balio handiak aurkezten ditu (% 140 eta 130 J/m-tik gorakoa, hurrenez hurren), PBSA hutsarekiko % 52ko Young-en moduluaren igoerarekin batera. Partikula-tamainaren eraginari dagokionez, berriz, ikusi da AO hautsa tamainaren arabera sailkatzeak ez dituela hobetzen konpositeen propietate mekanikoak; are gehiago, sailkatu gabeko abiaburuko AO hautsak eskaintzen ditu emaitzarik onenak zurruntasunari dagokionez. Propietate termikoei dagokionez, AO gehitzeak ez du eragin nabarmenik materialen  $T_g$ -an, ezta  $T_m$ -an ere.

## Abstract

In this final degree project different composites of poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) and eggshell (ES) powder have been prepared by melt processing. Thermal, mechanical and morphological properties were studied to see the influence of the ES content and the ES particle size. It was observed that the stiffness of the materials increased with the ES content, whereas the ductility and the impact strength decreased. However, PBSA/ES 80/20 composites presented high values of ductility and impact strength (around 140 % and over 130 J/m respectively), along with a 52 % increase of the Young's modulus with respect to the pure PBSA. According to the effect of the particle size, it was observed that sorting the ES powder by size does not improve the mechanical performance of the materials; in fact, the unsorted ES powder offers the best results in terms of stiffness. In terms of thermal properties, the addition of ES has no significant effect neither on the material's  $T_g$ , nor on the  $T_m$ .

## 1. Sarrera

Gure egunerokotasunean uste duguna baina polimero gehiagoz inguratuta bizi gara. Erreparatzen badiogu inguratzen gaituzten material gehienei jatorri polimerikoa dutela konturatzen gara. XX. mendean hasita, industria polimerikoa geroz eta garrantzi handiagoa hartzen joan da maila globalean, gaur egun industria garrantzitsuenetariko bat izanik.

Bereziki azken urteetan produktu polimerikoen demanda izugarri handitu da herrialde garatueta. Egungo gizarteak produktu plastikoekiko garatu duen dependentziak mundu mailan zabaltzen diren arazo larriak ekarri ditu. Gizartearen kontsumo ohituren eraldaketa, horrelako industria global batek eragiten duen kutsadura eta urtero milioika tona hondakinen sorrera dira polimeroen erabilera masiboak ekarri dituen arazoetariko batzuk.

Krisi klimatikoa dela eta arazo hauei lehenbailehen aurkitu behar zaie konponbidea. Azken urteetan ekologismoari buruzko eztabaidak gure egunerokotasunean gero eta ageriagoan daude. Ez da harritzekoa azken urteetan polimeroen biodegradagarritasuna edo hauen eragina gure ekosisteman aztertzen duten geroz eta ikerlan gehiago argitaratzea. Milioika euro mugitzen dituen industria izateaz gain interes politiko, sozial eta ekonomiko handia duenez eremu honetan lortutako berrikuntza eta ekoizpen metodo berrien garapena komunitate zientifikoaren helburuetariko bat bihurtu da.

Industria polimerikoaz gain elikagaien industriak ere kutsadura eta hondakin asko sortzen ditu. Kudeaketa egokiena egiteko asmoarekin eta arazo klimatikoei konponbidea bilatzekotan industria desberdinetan sortutako hondakinei bigarren bizitza bat ematea aukera aparta da. Horrela arazo bat izango liratekeen milioika tona hondakin aprobetxatu daitezke produktu erabilgarriak ekoizteko. Europa mailan arrautzak gehien kontsumitzen diren produktuen artean daude, bai etxe barruetan bai industrialki prozesatzen diren elikagai askotan. Urtero milioika arrautza oskolek amaitzen dute hondakin bezala zabortegetan. Honi aurre egiteko asko ikertu izan da industria polimerikorako arrautza-oskolek errefortzu edo karga bezala jokatzeko duten erabilgarritasunari buruz.

Ikerlan honen muina PBSA biopolimeroaren eta arrautz-oskolen arteko konposite desberdinen prestaketan oinarritu da, hauen karakterizazioa burutuz arrautza-oskolen erabilgarritasuna aztertzeko betegarri gisa erabiliz. Horrela biopolimeroen inguruko jasangarritasuna ikertzeko material, lehengai eta ekoizpen prozesu berriak garatzeko.

## 2. Berrikuspen bibliografikoa

### 2.1. Polimeroen jasangarritasunaren auzia

Polimeroak naturan betidanik existitu izan arren ez zen 1907. urterarte izan Leo Baekeland ikerlariak lehen polimero sintetikoa, baekelita, asmatu zuen arte<sup>[1]</sup>. Geroztik industriak izugarrizko garapena bizi du, polimeroen inguruan geroz eta gehiago ikertuz. 1940 eta 1950 urteetan polimero sintetikoen ekoizpena esponentzialki handitu zen<sup>[2]</sup>, gaur egun mundu mailan industria handienetariko bat izatera iritsi arte. *Plastics Europe* erakundearen arabera 2022. urtean 390,7 milioi tona plastiko ekoiztu ziren<sup>[3]</sup>. Plastikoen propietate eta batez ere duten kostu txikiei esker geroz eta aplikazio gehiagotarako bideratzen dira produktu hauek. Nahiz eta hasiera batean arazo handiegirik ez antzeman ondoren aztertuko den bezela industria plastikoak izan duen gorakadak gaitz asko eragin ditu bai gizartearengan baita munduarengan ere.

1941. urtean V. E. Yarsley eta E. G. Couzens ikerlariek lehen aldiz argitaratutako “Plastics” liburuan<sup>[4]</sup> aurreikusten zuten bezela plastikoen propietateak direla eta aplikazio posibleak ia mugagabeak dira. Ekoiztutako produktu plastikoek erresistentzia kimiko zein fisiko handia dute, bai eragindako esfortzu eta tensioei baita beraien erabileran zehar jasan ditzaketen eraso kimikoei. Degradazioari dioten erresistentzia handia, permeabilitatea, malgutasuna eta batez ere izaten dituzten produkzio koste txikiak dira beraien erabilera masiboaren erantzule batzuk<sup>[5]</sup>. *Plastics Europe* erakundeak urtero argitaratzen dituen plastikoaren kontsumoari buruzko azken txostenean aurreikusten da kontsumoa urtero % 5-10 artean handitzea<sup>[3]</sup>. Zentzu askotan hazkunde hau onuragarria izan arren beste zenbait arazoren erantzule zuzena ere bada. Industria plastikoaren jasangarritasuna ez da bere ezaugarrietako bat, baliabideen ustiapen ikaragarriaz gain ekoizpenak sortutako ingurumen arazoak ere geroz eta nabarmenagoak dira. Honen ildora plastikoen inguruko jasangarritasuna geroz eta gehiago ikertzen ari den gaia da, batez ere ikusita bestela egungo kontsumo eta ekoizpen ohiturak ekarri diezazkiguten arazo larriak.

Plastikoen ekoizpenean erabilitako prozesuek eragiten duten kutsadurari gehitzen badiogu erabilitako lehengai gehienek jatorri fosila dutela, agerian gelditzen dira industria polimerikoak ingurumenari eragindako kalteak. Urtero ekoiztutako polimeroen ia osotasuna iturri ez berriztagarrietatik dator, petrolio bezalako erregai fosiletatik gehinbat. *PlasticsEurope* erakundearen arabera 2021. urtean 352,3 milioi tona plastiko ekoiztu ziren lehengai hauekin, produkzio totalaren % 90,2<sup>[3]</sup>. Iturri hauek hain erabiliak izatearen

arrazoiak lehengai hauen kostu txikiak dira, batez ere lehengai berriztagarriekin konparatzerako orduan. Polimeroen merkatua lehiakortasun handiko sektorea izanda eta azken urteetan mundu mailan lehengaien urritasunak eragindako prezioen ia % 20-ko gorakadak asko eragin du industriaren norabidean<sup>[6]</sup>. Lehengai berriztagarriak kostu handiagoa izan ohi dute erregai fosilek baino. Petroleoaren ustiapena geroz eta eskala handiagoan egiten da eta eskariak azken urteetan etengabe izandako handitzeak plastikoen ekoizpen metodo konbentzionalak kolokan jarri ditu behin baino gehiagotan. Arazo honek konponbide argia dauka, gutxinaka polimeroen jasangarritasunaren aldeko apustua egin behar dela argia da. Plastikoez sortutako hondakinen kudeaketa egokia guztiz beharrezkoa izateaz gain, erabilitako prozesatze metodo eta lehengai, gehigarri eta baliabideen jasangarritasunaren aldeko apustua egin behar da<sup>[7]</sup>.

Kontsumo eta ekoizpen ohitura hauen testuinguruan kokatzen ditugu polimeroak beraien jasangarritasunaren arabera lau talde nagusietan, haien jatorri eta degradazioaren arabera. Jarraian dagoen 1. diagraman iturri fosileko polimeroak eta biopolimeroak desberdintzen dira, eta hauen barruan biodegradagarriak direnak eta ez.



1. **Diagrama:** Polimeroen jasangarritasunaren sailkapena

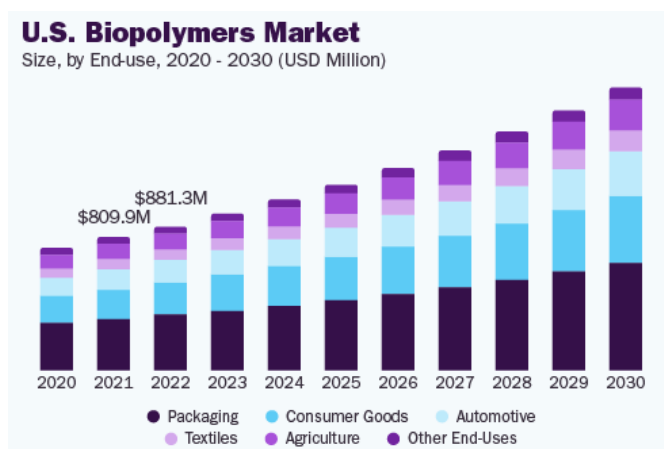
Aukera guztiak ikusita argia da aukerarik hoberena eta idealki industriak apostu egin beharko lukeenaren alde biopolimero biodegradagarriak direla. Horrez gain, geroz eta erabiliagoa izaten ari den estrategia da gehien erabiltzen diren polimeroen jasangarritasuna handitzea, ekoizpen prozesuan erabilitako gehigarriak jatorri organiko eta errefortzu gaitasun antzekoa duten lehengaiekin ordezkatzuz. Plastikoen industrian hain erabilia den kaltzio karbonatoa erabili beharrean arrautza-oskolak erabiliz, adibidez<sup>[8]</sup>.

## 2.2. Biopolimeroak

Gizartearen kontsumo ohiturek jasan duten azelerazio ikaragarriak eragin dituen ondorioak direla eta azken urteetan kontsumitzaileek ingurumena babesten duten produktu eta prozesuen alde egindako apustua geroz eta handiagoa da. Ingurumenarentzat errespetagarriagoak diren polimero "berde" hauen inguruan oraindik ere erabiltzen diren

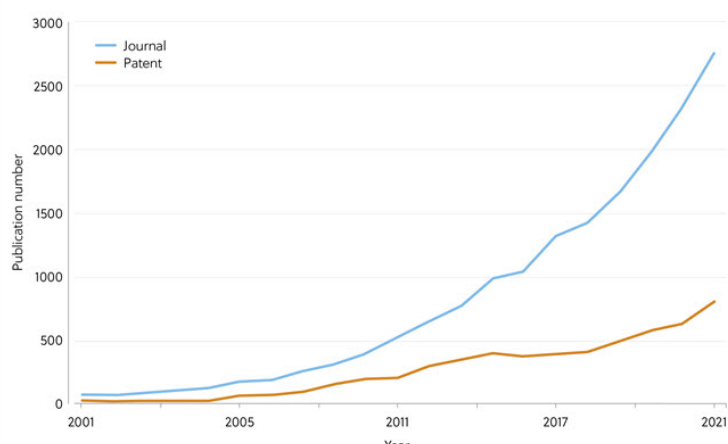
termino eta izendapenarekin nahasmen handia dago. Polimero *berde* hauen barruan biopolimeroak, biodegradagarriak, konpostagarriak eta oinarri biologikoko polimeroak daude, baina denek ez dituzte ezaugarri ezta eraginkortasun berdinak. Biopolimeroak landare, animali edo mikrobioetatik eratorritako polimeroak dira; alegia, erabilitako monomeroak (edo ko-monomeroetako batek) jatorri biologikoa du, PLA edo PHren kasuan bezala, adibidez<sup>[9]</sup>. Biodegradarritasuna, ordea, polimeroaren degradazioari erreferentzia egiten dion terminoa da, eta, bakteriak edo onddoak bezalako mikroorganismoek prozesu biologikoen bidez degradatu ditzaketen polimeroei erreferentzia egiteko erabiltzen da. ASTM erakundearen D5488-94de1 estandarraren arabera "biodegradagarriak aktibitate entzimatiakoaren bidez karbono dioxidoa, metanoa, ura, materia organikoa edo biomasan deskonposatzeko gai diren polimeroak dira"<sup>[10]</sup>.

Polimero *berde* hauen jasagarritasuna dela eta haien kontsumoa azken urteetan ikaragarri handitu da. Grand View Research Inc. erakundeak argitaratutako azken txostenean biopolimeroen merkatua 17,54 bilioi USD-tan estimatu zuten<sup>[11]</sup>. Polimero mota hauek dituzten ezaugarriak gero eta gehiago doitzen dira kontsumitzaileen eskakizunetara. Ingurumenarekin errespetagarriak diren biopolimeroak, bai jatorri berriztagarrietatik datoztenak, bai biodegradagarriak, gero eta aplikazio gehiagotan erabiltzen dira. Egungo gizartearen kontsumo ohiturek eragiten dituzten ingurumen arazoak eta jasagarritasunaren aldeko ekoizpen prozesuen eraldaketak merkatu honen hazkunde nabarmena aurreikusten du hurrengo urteetan. Ondorengo irudian Grand View Research Inc. erakundeak argitaratutako txostenean urteko biopolimeroen merkatuan % 8,8-ko hazkundera aurreikusten du<sup>[11]</sup>.



**1.Irudia:** Biopolimeroen merkatuan esperotako hazkundera

Kontsumo produktu hauen alde egindako biraketa azken urteetan, gehienbat ontziratze industriak izandako iraultza, ez da soilik nabaria ekoizpenari buruzko datuetan, komunitate zientifikoak ere sutsuki daramatza azken urteak polimeroen jasangarritasunaren inguruko artikulu eta ikerketa berriak argitaratzen<sup>[12]</sup>.



**2. Irudia:** Polimeroen jasangarritasunarekin erlazionatutako argitarapenak azken urteetan

Komunitate zientifikoak atentzioa eskaini dio egunerokotasunean gehien erabilitako polimeroen jasangarritasuna areagotzeko metodoei. Beste batzuen artean gehigarri organikoak, zuntz naturalak edo biokonposateak izan dira ikerketa lanetan landutako material nagusiak. Jasangarritasuna areagotzeaz gain beste ikerketa korrante bat sintesi bide eta produktu biologikoetan oinarritutako polimero berrien sintesian oinarritzen da. Beraz, polimeroen jasangarritasunaren inguruan bi korrante hauek desberdindu ditzakegu: batek erabilitako produktuen jasangarritasuna areagotzea du helburu; besteak, ordea, polimero jasangarri berrien sintesia. Testuinguru honetan kokatu behar da lan idatzi hau, jada ontzigintzan erabiltzen den polimero baten, poli(butilen sukzinato-ko-adipatoa) (PBSA), errendimendua eta jasangarritasuna areagotzea gehigarri organiko bat erabiliz, arrautz-oskolak (AO).

### 2.2.1. PBSA

Biopoliesterrak poliester termoplastiko biodegradagarri eta konpostagarrien polimero sorta bat dira, ekoizpena biomasa berriztagarritik abiatuta egin daitekeena. PBS-a poliester alifatikoen familiako ordezkari nagusienetakoa da eta honen sintesia azido dikarboxiliko eta diolen arteko polikondentsazioz lortzen da<sup>[14]</sup>. Sintesi metodo honen bitartez pisu molekular baxuko polimeroak lortzen dira gehienbat, polimero ahulak eta hauskorrak emanez. Lortutako polimeroen fusio puntu baxuek, propietate mekaniko ahulek eta degradazio denbora luzeek poliester alifatiko hauen aplikazio posibleak murrizten ditu eta industrialki erabiltzen hasteko konponbidea aurkitu behar zaio. Arazo hauei aurre egiteko gehien

erabilitako teknikak kopolimerizazioa eta betegarrien gehikuntza dira, horrela, jatorriko polimeroaren gabeziak konpentsatuz<sup>[15]</sup>. Kasu honetan erabilitako PBSA, poli(butilen sukzinato) (PBS)-aren eta azido adipikoaren ausazko kopolimeroa da<sup>[16]</sup>. Sintesian erabilitako azido sukzinikoa urteetan zehar iturri fosiletatik lortua izan da, baina, baliabide hauen berriztagarritasun ezak eta industria petrokimikoak azken urteetan izandako krisi eta prezioen desengorkotasuna direla eta polimeroen ekoizpena mantendu ahal izateko irtenbide baten beharra argia da. Industria polimerikoak egindako apustua iturri berriztagarrietatik lortutako azido sukziniko biologikoa erabiltzea izan da. Legamia bezalako bakterioek biomasatik azido sukzinikoa ekoizteak eta iturri berriztagarrietatik 1,4-butanodiol-a lortzeko aukerak PBS eta ondorengo kopolimeroak, PBSA, partzialki iturri berriztagarrietatik lortutako polimeroak bihurtzen dituzte<sup>[17]</sup>, gure kasuan bezela, non % 35a iturri berriztagarrietatik lortuta dagoen.

Poliester alifatikoek haien egituran ester lotura hidrolizagarriak dituztenez biodegradagarriak izateko aukera dute, lotura hauek mikroorganismo desberdinen aktibitate biologikoari esker hausten dira molekula geroz eta zati txikiagoetan banatuz azkenik hauen digestioa eman arte<sup>[18]</sup>. Aurkezten duten biodegradagarritasuna da familia honetako polimeroak hain erabiliak izatearen arrazoi nagusia. Polimero hauen propietate mekanikoei dagokienez prozesagarritasun ona, kate polimerikoen mugikortasun handia, inpaktu eta trakzioarekiko erresistentzia handia eta zurruntasun egokia dute gainontzeko poliesterrekin alderatuta<sup>[16]</sup>. PBSA propietate egokiak aurkezten ditu aplikazio industrial askotarako, gaur egun gehien bat nekazaritzan, automobilgintzan eta batez ere ontzigitzan erabiltzen baita<sup>[18]</sup>. Hala ere zenbait aplikazioetarako jatorrizko propietateak ez dira oso egokiak eta horregatik hainbat hobekuntza estrategia desberdin proposatu dira, lehen aipatutako kopolimerizazioa eta gehigarrien erabilera besteak beste<sup>[19]</sup>.

#### **2.2.1.1. PBSAn oinarritutako konpositeak**

Aurreko atalean esan bezela, polimero baten propietateak aldatzea oso interesgarria izan daiteke industriarentzat, batez ere aplikazio bakoitzerako erabilitako polimeroak ahalik eta gehien egokitzeko. Polimeroen eraldaketa hau kopolimerizazio bidez edo betegarriekin nahastuz lortzen da gehien bat, horrela material berriak diseinatzeko, kostuak murrizteko eta propietate mekaniko egokiak lortzeko<sup>[20]</sup>. Lan honetan gehienbat zentratuko garen metodoa gehigarrien nahasketa da, metodorik erraz eta errentagarriena baita industriarentzat. Nahasketa hauek egoera urtuan egiten dira zuzenean polimeroa, matrizea, eta gehigarria nahastuz. Nahasketa hauek ez dituzte kopolimerizazioan bezelako propietate

konbinaketa onak ematen baina emaitza onak lortu daitezke kostu askoz txikiagoekin, nahasketa hauek egiteko ez direlako inbertsio handiko makinariarik behar<sup>[21]</sup>.

Nahasketak egitearen helburua matrizearen propietateak eraldatzea eta bere errendimendua optimizatzea da baina lortu daitekeen hobekuntza matrizearen eta gehigarriaren arteko nahaskortasunaren eta/edo elkarrekintzaren arabera izaten da. Industrian erabilitako gehigarriak nahastezinak izan ohi dira polimeroekin, beraz lortutako produktuak fase desberdinez osatuta egoten dira, alegia, polimeroa matrize gisa eta gehigarriak sakabanatutako fase gisa. Bi hauen arteko fase banaketak, interfaseak, morfologia desberdintasunak eta konposizioak, besteak beste, eragin handia dute lortutako nahastearen propietateetan<sup>[21]</sup>.

PBSAren nahasketak partikula edo zuntz organikoekin egin ohi dira normalean, propietate egokiak lortzeaz gain kostua asko murriztuz, kostu handiko matrizearen pisu frakzio bat askoz merkeagoa den betegarri batekin ordezkatzeko baita. Erabilitako gehigarri hauek jatorri berriztagarrietatik datoz, askotan birziklatutako hondakinetatik<sup>[16]</sup>, hain desiratu den ekonomia zirkularrera geroz eta gehiago gerturatuz. Valentziako unibertsitateko eta AITEX empresako ikerlari talde batek<sup>[22]</sup> kalamu-zuntzak erabiliz prestatutako PBSAn oinarritutako konpositeak karakterizatu zituzten. Kalamu-zuntzen gehikuntzak zurruntasunaren % 27ko hobekuntza ekarri zuten, harikotasunean % 95-eko galera eragin zuten arren. Nahiz eta propietateen hobekuntza ez izan handiegia, orokorrean ondorioz esanguratsuen hondakin organiko baten erabilera industrial potentziala aztertzea zen, honek, polimeroen jasagarritasunaren auziari ekarpen handia suposatuz.

Chin-San Wu ikerlariak<sup>[23]</sup> PBSAko ontzigitzarako aurkezten dituen propietate egokiak mantenduz polimeroaren ekoizpenaren kostuak ahalik eta gehien murrizteko bide bat ikertu zuen PBSAren erabilgarritasuna handitzeko asmoz. PBSAren ekoizpena merketzeko polimeroa kostu baxuko nekazaritza hondakin biologikoekin nahastea proposatu zuen, bi faseen arteko bateragarritasuna hobetzeko matrizean talde funtzional bateragarriak sartuz, lortutako konpositeak propietate egokiak izan zitzan. PBSA gari-zuntzekin 90/10, 80/20, 70/30 eta 60/40 konposizioetan prestatu ziren anhidrido maleiko pisu frakzio txiki batzuekin batera, jarraian, hauen karakterizazioa eginez eta alderantzizko erlazioa aurkituz propietate mekaniko eta biodegradagarritasunaren artean, aplikazio komertzialetara bideratzeko asmoa izatekotan bi ezaugarrien arteko oreka egokia bilatu beharko litzatekeela ondorioztatuz.

PBSAren ahuleziak konpentsatzeko metodoak garatu behar dira PBSA aplikazio potentzial gehiagotara bideratu ahal izateko. Hots, PBSAren biodegradagarritasuna eta ekoizpen prozesuan erabilitako lehengaien jasagarritasuna geroz eta desiratuagoak diren ezaugarriak dira. Arrazoi horrengatik lan honen muina PBSA eta honen jasagarritasunean zentratu da.

### **2.3. Arrautz-oskolak betegarri gisa**

Munduko biztanleria etengabe handitzen doan bitartean kontsumitutako baliabideak ere esponentzialki handitzen ari dira, honekin batera datozen ingurumen arazoak kontuan hartu gabe. Gizartearen ohiturek osatzen dituzten hondakinak geroz eta arazo larriagoa dira, kudeaketa txarrak, pilaketak eta berriztagarritasun ezak zabortegeien biltegitratze ahalmena gainditzea eragin dute<sup>[24]</sup>.

Arazo honen ildora ikerlari eta enpresek hondakinen berrerabilpenaren bidez industria plastikoarentzat batez ere, errentagarritasuna bilatzen hasi ziren. Kostu baxuko betegarriak erabiliz polimeroen ekoizpen kostuak murriztu daitezke propietate mekanikoetan gehiegi eragin gabe. Erabilitako betegarri hauen kostua txikia izaten denez hain garestia den matrize polimerikoaren zati bat betegarri hauekin ordeztuz ekoizpen kostuak asko murriztu daitezke<sup>[25]</sup>. Kareharritik lortutako  $\text{CaCO}_3$  industrialki gehien erabilitako betegarri ez-organikoen artean dago<sup>[26]</sup> eta hau ordezkatzeko hondakin biologikoko arrautz-oskolak erabiltzeko gaitasuna aztertzen hasi da. Arrautz-oskolak % 95ean  $\text{CaCO}_3$  organikoz osatuta daude<sup>[27]</sup> eta honi esker betegarri bezela erabiltzeko aukera bikaina eskaintzen dute. Gaur egun 40.000 milioi tona arrautz kontsumitzen dira globalki eta 2030. urterako kontsumoa 50.000 milioi tonetara iristea espero da<sup>[28]</sup>. Arrautz-oskolek pisu horren % 10-15 artean suposatzen dute. Gaur egun arrautz-oskolak kosmetikoen industrian, medikuntzan eta elikagai industriaren zenbait prozesuetan erabiltzen da. Hondakin hauen erabilera industria polimerikora zabaltzen bada, ekoizpen prozesuak merketzeaz gain, hondakin pilaketak eragiten dituen ingurumen arazoak ere murriztuko lirateke<sup>[29]</sup>. Hondakin biologikoen deskonposaketak atmosferara igortzen dituen gas kutsatzaileen kopurua murriztu, patogeno izurriteak ekidin eta hondakin horiek industriarentzat tratatzen dituen enpresa txikien sorkuntza bultzatuko litzateke.

S. Owuamanam eta D. Cree ikerlariak arrautz-oskolaren erabilgarritasuna aztertu zuten hainbat matrize polimeriko desberdinentzat betegarri bezela erabiliz<sup>[30]</sup>. Aztertutako termoplastikoentzat pisuan % 5-10 arteko arrautz-oskola gehituz eta matrize bakoitza

karakterizatuz propietate mekaniko egokiak neurtu ziren. Neurketa berdinak matrize termoegonkorrekin egiterakoan arrautza-oskolen kantitate handiagoekin, % 10-15, propietate egokiak neurtu ziren, beraz, lortutako emaitzek hondakin hauen eraginkortasun handia baieztatzen dute polimeroentzat betegarri bezela erabiliak izateko. Lan honetan egindako azterketan ondoriozta daiteke polimeroek jasandako propietate mekanikoen hobekuntza betegarri partikulen eta matrizearen arteko bateragarritasunaz gain, partikula hauen elkarrekintza eta dispartzioaren arabera dela. Elkarrekintza-maila txikiak eta partikulen arteko aglomerazioak polimeroaren erantzun mekaniko desegokiak eragiten ditu.

Beste ikerlan batean S. Sunardi eta D. Ariawan-ek osatutako ikerlari talde batek arrautz-oskolaren eraginkortasuna aztertu zuten hainbat matrizean, baina kasu honetan pisu frakzioaz gain, arrautzak jasandako aurretratatamenduaren eragina ere aztertu zuten<sup>[31]</sup>. Ateratako ondorioz nagusia arrautza-oskolaren erabilgarritasun handia betegarri bezela da, tratatuta egon ala ez jasagarritasunaren aldeko apustua egiteko aukera ontzat hartzen da. Bestalde, arrautza-oskolen aurretratatamenduari dagokionez, ez zen eragin handiegirik ikusi tratamendu desberdinak jasandako betegarrien artean. Diferentzia handiena kaltzinatutako partikuletan ikusi zen, tratamendu honek aukera ematen baitio materialari tenperatura altuetan erabilia izateko, zenbait aplikazio industrialentzat oso interesgarria izan daitekeena.

### **2.3.1. PBSA eta arrautz-oskoletan oinarritutako konpositeak**

Nahiz eta ez dagoen arrautz-oskolaren gehikuntzaren eragina aztertzen duten PBSAn oinarritutako ikerlan gehiegi,  $\text{CaCO}_3$  ez-organikoaren eragina aztertu da. P. Naengkaew eta R. K. Basha Japoniako eta Tailandiako unibertsitateetako ikerlariak argitaratutako lanetan<sup>[32][33]</sup> azaltzen da kaltzio karbonatoaren karga maila % 30-era handituz materialak zurruntasun handia izateaz gain harikortasun maila egokia lortzen dela. Emaitza horien ildora eta arrautz-oskolen birziklapenak ekarri ditzazkeen onurak direla eta Gradu Amaierako Lan honek PBSAn oinarritutako arrautza-oskolez egindako konpositeen eraginkortasuna aztertzea du helburu.

PBSA matrizezat hartuta arrautza-oskolen bateragarritasuna aztertzen duten ikerlan asko ez daudenez eta betegarri organikoen erabilera potentzialei erantzunak aurkitzeko lan honetan arrautz-oskolen edukiak, partikula tamainak eta lortutako morfologiak errefortzu

mailan duten eragina aztertuko da, azken helburua izanik, PBSAn oinarritutako produktu jasangarriagoak lortzea.

### **3. Garapen Iraunkorreko Helburuen (GIH) identifikazioa eta gogoeta**

Garapen Iraunkorreko Helburuak (GIH) 2015. urtean Nazio Batuen Erakundeak antolatutako batzar orokorrean ezarritako 17 helburu dira, elkarren artean erlazionatuta daudenak eta helburu nagusitzat etorkizun justu eta jasangarriagoa bermatzea dutenak denotzat, *2030 Agenda* gisa ere ezagutzen dira<sup>[34]</sup>. 2000. urtean finkatutako 28 Milurteko Garapen Helburuetatik<sup>[35]</sup> 8 besterik bete ez zirenez 2015. urterako, *2030 Agenda* programa garatu zen mundu mailako garapen plana ezartzeko. Honako hauek dira GIHak:

1. Pobrezia desagarraraztea
2. Goserik ez
3. Osasuna eta ongizatea
4. Kalitatzeko hezkuntza
5. Genero berdintasuna
6. Ur garbia eta saneamendua
7. Energia irisgarria eta ez kutsagarria
8. Lan duina eta hazkunde ekonomikoa
9. Industria, berrikuntza eta azpiegitura
10. Desberdintasunak murriztea
11. Hiri eta komunitate jasangarriak
12. Ekoizpen eta kontsumo arduratsua
13. Klimaren aldeko ekintza
14. Itsaspeko bizitza
15. Lehorreko ekosistemetak bizitza
16. Bakea, justizia eta instituzio sendoak
17. Helburuak lortzeko aliantza

GIHak azaldu ostean ikerlan honek jasangarritasunaren alde egindako plan honekin duen erlazioa argia da. Jarraian proiektuan bilatutako helburu zehatzak azalduko dira, baina arrautza-oskola bezalako hondakin organiko batekin lan egitearen lehenengo arrazoiak sortutako hondakinen berrerabiltzea sustatzea da, jasangarritasunean oinarritutako ekonomia zirkularrago baten alde eginez. Hondakin hauen ustiapenak efektu oso positiboa dakar ingurumenarentzat: alde batetik, hondakin organikoen pilaketak ekar ditzakeen

izurrite eta gasen igorpena gutxituko litzake, atmosfera zaintzeaz gain lurreko, aireko zein uretako ekosistemak babestuz. Bestetik, berrikuntza industrial handia ere badakar berarekin. Arrautza-oskolen erabilgarritasuna betegarri bezela industrialki errentagarria bada, enpresa txiki zein handi asko sortuko lirateke arrautza-oskolen prozesaketari bideratuta, inbertsio-zentru eta lanpostu berri asko sortuz. Horrenbestez, proiektu honek nagusiki 8, 9, 11, 12, 13, 14 eta 15. helburuak lantzeaz gain zeharka gainontzeko helburuak ere lantzeko aukera ematen duenez, lan honen egokitasuna gaur egun panorama internazionalen ezarritako helburu eta jokabideekin bat dator.

#### **4. Helburuak**

Lan honen helburua da PBSA matrize polimerikotik abiatuta arrautza-oskolen (AO) erabilgarritasuna aztertzea betegarri organiko gisa konpositeak prestatzeko. Helburu nagusi hau lortzeko PBSA/AO konposite desberdinak prestatu dira egoera urtuko prozesaketa bidez, eta haien karakterizazio mekaniko, termiko eta morfologikotik ondorioztatu dira lortutako konpositeen propietateak.

Helburu nagusi honez gain hainbat helburu espezifiko lantzea espero da ikerlanean:

- Arrautza-oskolen edukiaren eragina aztertzea konpositeen propietateetan.
- Arrautza-oskolen partikula tamainaren eragina aztertzea konpositeen propietateetan.

Lana aurrera eraman ahal izateko erabiliko diren material eta karakterizazio metodoak jarraian dagoen 5. atal esperimentalean azaltzen dira. Ondoren lortutako emaitzak 6. atalean azaldu eta interpretatuko dira, bukatzeko, 7. atalean lan osoaren zehar ateratarko ondorio nagusiak aurketuko dira.

## 5. Atal esperimentalak

### 5.1. Materialak

#### 5.1.1. PBSA

Lan honetan erabili den matrize polimerikoa PBSA da, PBE 001 izen komertzialekoa eta Nature Plast® etxe komertzialekoa. Biopolíester termoplastikoa, % 35ean iturri berriztagarrietatik lortutakoa eta gehienbat egoera urtuko prozesaketa bidez



3. Irudia: PBSA-ren unitate errepikakorra

ontzigitzarako bideratutakoa. 3. irudian PBSAren unitate errepikakorra aurkezten da eta ondorengo taulan hornitzaileak emandako propietate nagusiak. PBSA polimero higroskopikoa denez<sup>[15]</sup> ingurunetik hezetasuna xurgatu ez dezan lehorgailuan utzi behar da egun batez 70 °C-tan egoera urtuan prozesatu aurretik.

Jatorri berriztagarriko edukia (%)	35
Dentsitatea (g/cm <sup>3</sup> )	1,24
MFI (g/10 min; 190 °C/2,16 kg)	5
Young-en modulua (MPa)	290
Harikortasuna (%)	> 360
Charpy talka erresistentzia (kJ/m <sup>2</sup> )	Ez dago apurketarik
Distortsio termikoaren tenperatura (°C; HDT B)	63
Propietate optikoak	Zeharrargia

1. Taula: PBSA PBE 001 materialaren oinarritzko propietateak

#### 5.1.2. Arrautza-oskolak (AO)

Betegarri bezela erabilitako arrautza-oskolen hondakinak Donostiako Kimika Fakultateko (UPV/EHU) kafetegitik lortu dira. Hiru astez egunero jaso ziren kontsumitutako arrautzen hondakinak.

AO betegarri gisa erabili ahal izateko beste ikerlanetan oinarrituta aurretratatamendu egokia aplikatu zaio. AOak gehien-bat  $\text{CaCO}_3$ -z osatuta daude, mintz-organikoa eta egon daitezkeen beste hondakinen arrastoa garbitzeko egun batez ur eta xaboian murgilduta utzi ziren<sup>[30]</sup>. Ur bainuan egon eta gero AOak ur distilatuarekin berriz garbitu dira eta beste egun batez airean lehortzen utzi. Behin lehortuta, IKA MF 10 Basic errota erabili da AO partikula tamaina egokira txikitzeko. Errotan erabilitako bahea 0,5 mm-koa izan da eta 3500 rpm-tan lan egin da. AO partikula tamainaren eragina aztertu nahi denez txikitutako AO hautsa CISA 200 A bahea erabiliz honako partikula tamainetan banatu da:

<0,05 mm / 0,1 mm / 0,125 mm / 0,2 mm / 0,25 mm / 0,32 mm / 0,4 mm / 0,5 mm

Partikula tamaina bakoitzeko AO nahikoa bildu eta gero, nahasteak prestatu baino lehen AOak labean utzi dira 2 orduz 80 °C-tan, izan zezaketen hezetasuna ezabatzeko.

#### **5.1.2.1. Arrautza-oskolen partikula tamainaren kuantifikazioa**

Bahearekin lortutako AO partikulen banaketa egokia da, baina tamainarekiko ez da zehatzegia. Konposite desberdinak prestatzeko erabili diren AOak zehatzago aztertzeko erabilitako bahe bakoitzetik lortutako AO partikulen tamainaren distribuzioa lortu da. Azterketa hau egiteko Malvern Mastersizer 2000 erabili da, horretarako, lehenengo, AO dispersatzeko ingurune egokiena aukeratu behar da. Aurretik egindako ikerlanetara<sup>[36][37]</sup> jo ondoren, ur distilatua aukeratu da ingurune bezala, baina, disoluzio honen pH egokiena aukeratu behar da dispersioa hoberena izateko.

Prestatu beharreko disoluzioaren pH-aren azterketa egiteko Malvern Zetasizer Ultra makina erabili da, honek, disoluzioaren zeta potentziala neurtzen du, hots, partikulen arteko aldarapen indar elektrostatikoak<sup>[38]</sup>. Azterketa egiteko pH desberdineko dispersioak prestatu dira 1 g AO eta 10 g urekin, pH hauekin: 7,5; 7,9; 8,6 eta 10,2.

Disoluzioak izan behar duen pH egokiena aukeratu ostean, zeta potentzial maximoko disoluzioa, Mastersizer-ean erabiliko den disoluzioa prestatu da: 1 g AO, 10 g ur distilatu eta pH egokia.

## 5.2. Prozesaketa teknikak

### 5.2.1. Nahasteen prestaketa

Behin AO eta PBSA prest izanda, lanean zehar aztertuko diren nahaste desberdinak prestatu dira. 4. atalean azaldu den bezala, lan honetan, alde batetik, AOren edukiaren eragina aztertu da, eta, bestetik, partikula tamainarena. Lana gauzatzeko jarraitu den ordena honakoa izan da:

- AO edukiaren eragina aztertzeko konpositeetan, AO partikula tamaina ertaina hautatu da, 0,125 mm-koa, eta AO eduki desberdineko nahasteak prestatu dira.
- Eduki desberdineko nahasteen propietate mekanikoak aztertu ondoren eduki bat aukeratu da AO partikula tamainaren eragina aztertzeko.

Prestatutako nahasteak 2. taulan agertzen dira:

Edukiaren eraginaren azterketa				
PBSA (%)	100	90	80	70
AO (%; 0,125 mm)	0	10	20	30

**2. taula:** Arrautza-oskolen edukiaren eragina aztertzeko prestatutako nahasteak

Hortaz, prestatutako lehen PBSA/AO nahaste hauen propietate mekanikoak aztertu dira eta 6. atalean azalduko den bezala AO partikula tamainaren eragina aztertzeko PBSA/AO eduki optimoa aukeratu da, 80:20 proportziokoa, alegia. Jarraian konposizio horretako nahasteak prestatu dira, hiru AO partikula tamaina desberdinekin, 3. taulan azaltzen direnak:

Partikula tamainaren eraginaren azterketa				
PBSA/AO konposizioa (%)	80:20	80:20	80:20	80:20
AO partikula tamaina (mm)	0,05	0,125	0,32	Nahastea

**3. taula:** Arrautza-oskolen partikula tamainaren eragina aztertzeko prestatutako nahasteak

### 5.2.2. Torloju bikoitzeko estrusio gailua

Nahasteak lortzeko erabilitako estrusio makina COLLIN ZK25 da, torloju bikoitzekoa. Zilindro baten barruan engranatuta dauden eta paraleloki noranzko berean biratzen duten bi torloju daude, hauen diametroa 25 mm-koa izanda eta L/D erlazioa 30-koa izanda.

Dagokion nahastea dosifikatzailea duen tolbatik elikatzen da makinan, 5 rpm-ko abiadurarekin. Gainontzeko prozesatze-parametroei dagokienez, PBSaren urtze tenperatura 90 °C ingurukoa denez, estrusio gailua 150 °C-tan jarri da, eta torlojuen abiadura 200 rpm-tan finkatu da. Material urtua pita zirkularreko burutik atera bezain laster solidifikatzeko ur bainu batean murgiltzen da, eta, denbora gutxian solidotu eta gero materiala COLLIN CSG-171/1 pikorkatzeko makinatik pasarazten da.

### **5.2.3. Injekziozko moldekatzea**

Erabili den injekzio-makina Battenfeld PLUS 350/75 izan da, 25 mm-ko diametroko torloju plastifikatzailekoa eta 350 kN-eko ixte indar maximokoa. Prozesatze-parametroei dagokienez, injekzio-makinaren zilindroa 150 °C-tan ezarri da eta moldea 25 °C-tan.

Erabili den moldea bi plateretakoa eta bi barrunbekoa da, saiakuntza mekaniko ohikoenak egiteko erabiltzen diren probetak ematen dituen, alegia, trakzioa- eta talka-probetak. Trakzio probetak ASTM D638 (IV mota, 2 mm-ko lodiera) arauaren arabekoak dira, eta talkako probetak, berriz, ASTM D-256 arauaren (3,2 mm-ko lodiera) arabekoak. Aztertu den konposizio bakoitzetik 10-15 probeta inguru lortu dira beharrezkoak diren karakterizazio saiakuntza guztiak egin ahal izateko.

## **5.3. Karakterizazio teknikak**

Behin lanean zehar aztertuko diren konposizio guztien probetak lortuta, haien karakterizazio mekaniko, termiko eta morfologikoari ekin zaio.

### **5.3.1. Trakzio saiakuntza**

Trakzio-saiakuntzak tentsio-deformazioko saiakuntzen artean garrantzitsuenetarikoa dira. Haien funtsa honakoa da: zubi mugikor batek abiadura konstantean probeta deformatzeko aplikatu beharreko indarra eta jasandako deformazioa neurtzen ditu probeta hausten den arte. Neurketa egiterakoan makinak tentsioa ( $\sigma$ ) eta deformazioa ( $\epsilon$ ) erregistratzen ditu ondoren tentsio-deformazio kurbak eraikitzeko. Lortutako kurbetatik honako parametroen balioak lortzen dira: Young-en modulua (E), isurpenarekiko erresistentzia ( $\sigma_y$ ), haustura deformazioa ( $\epsilon_b$ ) eta trakzioarekiko erresistentzia (gure kasuan, haustura-tentsioa) ( $\sigma_{max}$ ).

Saiakuntzak egiteko Instron 5569 makina erabili da. Nahaste bakoitzeko bost probeta saiatu dira eta neurketak giro tenperaturan gauzatu dira. Makinaren barailen arteko

hasierako distantzia 64 mm-koa izan da eta erabilitako deformazio abiadura, berriz, 10 mm/min-koa.

### 5.3.2. Izod talka saiakuntzak

Talka saiakuntzak abiadura handiko haustura saiakuntzak dira eta materiala apurtzeko behar den energia neurtzeko balio dute, zeina materialaren deformagarritasunarekin, eta zailtasunarekin erlazionatuta dagoen. Izod talka saiakuntzetan penduluarekiko perpendikularki kokatutako probeta hozkatu bat jotzen da.

CEAST 6548/000 makinan gauzatu dira neurketak kasu guztietan 4 J-eko mailua erabiliz. Nahaste bakoitzeko zortzi bat probeta saiatu dira, aldezturik CEAST AN50 hozkadak egiteko makinarekin hozkatuak izan direnak. Egindako hozkadurek 2,54 mm-ko sakonera, 45 °-ko angelua eta 0,25 mm-ko hondoaren erradioa zuten.

### 5.3.3. Ekorketazko kalorimetria diferentziala (DSC)

DSC-a materialen propietate termikoak karakterizatzeko metodo analitikoa da. Lagina berotze edo hoztearen eraginpean jartzen da, bero-fluxua aldatzen den ahala bero-ahalmenean gertatzen diren aldaketak aztertzeko, horrela propietate termiko garrantzitsuenak aztertuz, alegia, beira-trantsiziozko tenperatura ( $T_g$ ), urtze-tenperatura ( $T_m$ ), kristaltze-maila ( $X_c$ ), kristaltze tenperatura ( $T_c$ ), fusio entalpia ( $\Delta H_m$ ) eta kristaltze entalpia ( $\Delta H_c$ ).

Fusio prozesua endotermikoa da, hortaz, lortutako termogramen urtze-tenperatura ( $T_m$ ) maximo bat bezela agertzen da, eta horren azalera fusio entalpia ( $\Delta H_m$ ) da. Kristaltze-tenperatura ( $T_c$ ), berriz, hozte-ekorketan lortutako minimoari dagokio, eta honen azaleratik kristaltze entalpia ( $\Delta H_c$ ) kalkulatu daiteke. Polimeroaren kristaltze maila 1. ekuazioaren bidez kalkula daiteke, non  $\Delta H_{m0}$  PBSA % 100 kristalduaren fusio entalpiaren balio teorikoa den (110,8 J/g)<sup>[39]</sup>,  $\Delta H_m$  laginaren fusio-entalpia, eta % wt AOren pisu-frakzioa.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1 - \% \text{ wt AO})\Delta H(0)_m} 100$$

**1.Ekuazioa:** Materialaren kristaltze-maila kalkulatzeko ekuazioa

Lagin guztien analisi termikoa egiteko PERKIN ELMER DSC-7 kalorimetroa erabili da. 8-12 mg bitarteko laginak erabili dira eta material bakoitzeko bi berotze-termograma eta hozte-termograma bat lortu dira. Lagin guztientzat metodo berdina erabili da emaitzak elkar konparatu ahal izateko.

Erabilitako metodoa hurrengoak izan da:

1. 30 °C-tan 2 minutu mantendu
2. 30 °C-tik 200 °C-ra berotu, 20 °C/min abiadurarekin
3. 200 °C-tan 2 minutu mantendu
4. 200 °C-tik 30 °C-ra hoztu, 20 °C/min abiadurarekin
5. 30 °C-tan 2 minutu mantendu
6. 30 °C-tik 200 °C-ra berotu, 20 °C/min abiadurarekin

#### **5.3.4. Analisi mekaniko-dinamikoa (DMTA)**

DMTA DSC baino sentikortasun handiagoz polimeroen trantsizio termikoak neurtzeko erabiltzen den teknika da, maiz bigarren mailako trantsizioak eta polimeroen beira-trantsizioa ( $T_g$ ) neurtzeko erabiltzen dena. Teknikaren funtsa laginean denboran zehar deformazio sinusoidala aplikatzean datza, jasandako esfortzu eta desfasea neurtuz. Neurketen bidez polimeroaren portaera biskoelastikoa azter daiteke, pilatze-modulua ( $E'$ ), galera-modulua ( $E''$ ) eta galera-tangentea ( $\tan \delta$ ) neurtuz. Beira-trantsizioa galera-modulu eta galera-tangentearen kurbaren maximoetan erregistratzen da.

Saiakuntzak TA Instruments etxeko DMA Q800 makinan gauzatu dira. Erabilitako baldintzak honakoak dira: "*single cantilever*" geometrian, 1 Hz-eko maiztasuna, eta 15  $\mu\text{m}$ -ko oszilazioaren anplitudea. Erabilitako laginak trakzio probetetako erdigunetik lortutako lagin angeluzuzenak izan dira, eta kasu guztietan aplikatutako tenperatura-ekorketa honakoa izan da:

1. -100 °C-tara hoztu
2. -100 °C-tan minutu 1 mantendu
3. -100 °C-tik 50 °C-ra berotu 4 °C/min abiadurarekin

#### **5.3.5. Ekorketazko mikroskopia elektronikoa (SEM)**

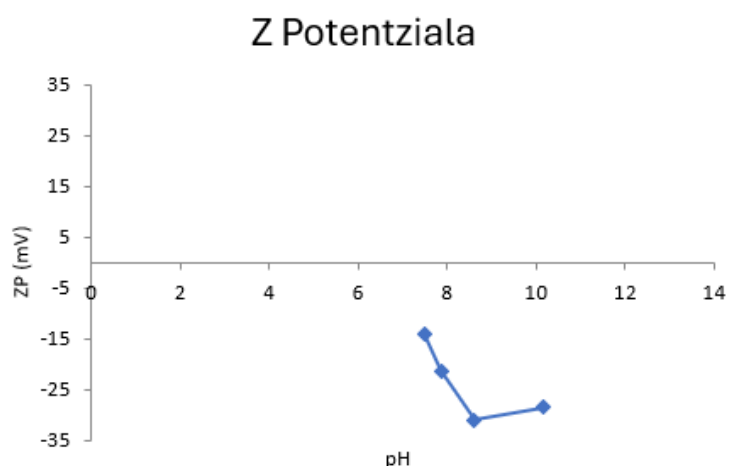
Ekorketazko mikroskopia elektronikoa material polimerikoen morfologia edo mikroegitura aztertzeko teknika oso erabilia da. Potentzial elektriko batek elektroien sorta bat azeleratzen du laginaren gainazalaren gain. Elektroien eta materialaren arteko elkarrekintzen bidez seinale bat jasotzen da eta laginaren irudi bat lortzen da, materialaren barne-egituraren eta morfologiaren xehetasunak aztertzeko aukera ematen duena.

Lan honetan lortutako konpositeen morfologia edo mikroegitura aztertzeko trakzio probetrak kriogenikoki hautsi dira erdigunetik, ondoren apurketa gainazalak urreztatzeko. Gainazalen urreztatzea seinale eta irudi egokiak lortzeko beharrezkoa da kasu honetan, eta Sputter Coater Micrpscience Division SC500 makinaren bidez egin da. Behin lagin guztiak urreztatuta, morfologia aztertzeko Hitachi TM3030Plus mikroskopia elektronikoa erabili da, 15 kV-ko azelerazio potentzial-diferentziarekin.

## 6. Emaitzak eta eztabaida

### 6.1. AO partikulen tamainaren kuantifikazioa

Mastersizer-ean erabili beharreko pH-a aukeratzeko 1. grafikoan irudikatu dira pH desberdineko disoluzioentzat neurtutako zeta potentzialaren balioak.



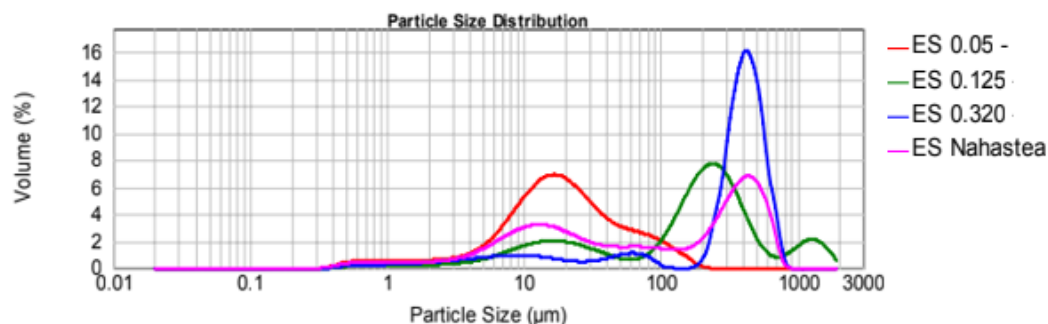
**1. grafikoa:** Z potentzialaren neurtutako balioak pH desberdineko disoluzioentzat

Lortutako balioak aztertuz zeta potentzial handieneko disoluzioa pH 8,6-koa da, beraz, tamainaren kuantifikazioa egin ahal izateko pH horretako disoluzioak prestatuko dira. Erabilitako bahe (0,05 mm, 0,125 mm eta 0,32 mm) eta sailkatu gabeko abiaburuko AO hautsetik disoluzio bakoitzaren partikula tamainaren kuantifikaziotik lortutako batzbesteko partikula tamainak 4. taulan jasotzen dira. Hala ere, aurrerantzean, aztertutako partikula tamaina desberdinei erreferentzia egiteko, banaketa egiteko erabilitako bahe tamainaren arabera izendatuko dira (alegia, "0,05 mm", "0,125 mm", "0,32 mm" eta "Nahastea").

Erabilitako bahea (mm)	0,05	0,125	0,32	Nahastea
Partikula tamainaren batzbestekoa (mm)	0,029	0,291	0,341	0,193

**4. taula:** Mastersizer-ean neurtutako partikula tamainen batzbestekoa

2. grafikoan irudikatuta daude Mastersizer-ean neurtutako partikula tamainen banaketa desberdinen elkarren arteko konparaketa.



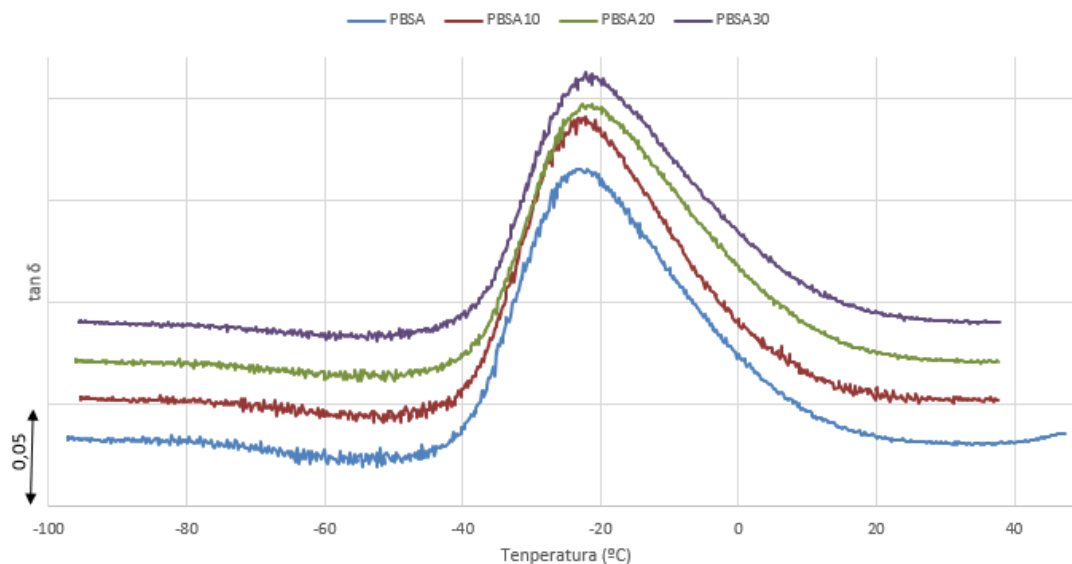
**2. Grafikoa:** Masterizer-arekin lortutako partikulen tamainaren banaketa, aztertutako lagingentzat. \*"ES" laburdura "eggshell" (arrautza-oskola) terminoari dagokio.\*

## 6.2. Konposizioaren eragina PBSA/AO konpositeen propietateetan

Lehenik eta behin, AO edukiak PBSA/AO konpositeen propietateetan duen eragina aztertuko da. Lehen atal honen helburua da PBSA/AO konposizio egokiena hautatzea, jarraian AOen partikula tamainaren eragina zein den aztertzeko. Aztertuko diren konposizio desberdinak 3. taulan azaldutakoak izango dira.

### 6.2.1. Fase egitura

#### 6.2.1.1. Saiakuntza mekaniko-dinamikoak (DMA)



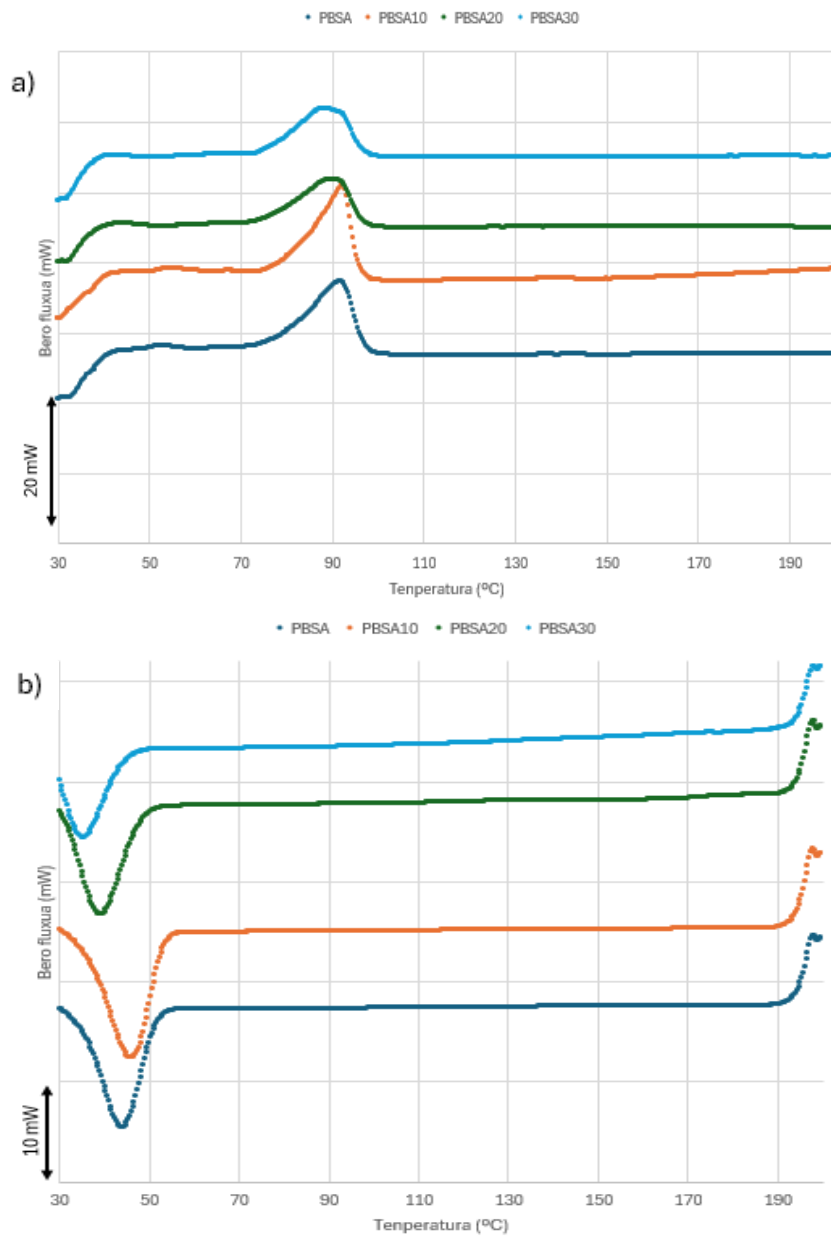
**3. grafika:** Aztertutako PBSA/AO konposizio desberdinen termogramak

PBSA/AO konposizioa pisuan	T <sub>g</sub> (°C)
100/0	-22,8 ± 0,6
90/10	-22,7 *
80/20	- 21,6 *
70/30	-22,3 ± 0,5

**5. taula:** PBSA/AO konposizio desberdinentzat neurtutako T<sub>g</sub>. (\*) Lagin bakarra saiatu zen.

3. grafikoan tan δ tenperaturaren aurrean irudikatuta ageri da PBSA puruarentzat eta PBSA/AO 90/10, 80/20 eta 70/30 konpositeentzat. Kasu guztietan gailur bat ikusten da, - 22 °C-ren inguruan, α erlaxazioa edo trantsizio nagusiari dagokiona. α erlaxazioa fase amorfoko polimero-kate segmentuen mugimenduarekin erlazionatuta dago<sup>[40]</sup>, eta beira-trantsiziozko tenperaturaren (T<sub>g</sub>) adierazpen mekanikoa da. 5. taulan konposite bakoitzaren DMA neurketatik lortutako T<sub>g</sub> balioak, gailurren maximoei dagozkien tenperatura balioetatik lortuak, laburbiltzen dira. Analisi termiko honen bidez, beraz, material desberdinen beira-trantsizio tenperatura neurtu da, AO edukiak trantsizio horretan izan dezakeen eragina aztertzeko asmoz. Bai 3. grafikoan, bai 5. taulan ikus daitekeen bezala, T<sub>g</sub> balioak nahiko konstante mantendu dira konposizio desberdinetan, beraz, esan genezake ez AOen presentziak, ez haien edukiak ez duela eragin nabarmenik PBSAren T<sub>g</sub>-an. W. Alkaron eta S. Hamad<sup>[43]</sup> ikerlariak poliamida (PA) eta AOekin egindako ikerketa batean ere nahiz eta AOren gehikuntzak materialaren propietate mekanikoetan eragin nabarmena izan propietate termikoetan ez zen eraginik ikusi prestatutako konpositeetan.

### 6.2.1.2. Ekorketazko kalorimetria diferentziala (DSC)



4. grafika: DSC-ko lehen berotze- eta hozte-ekorketei dagozkien termogramak:  
a) Berotze-ekorketa b) Hozte-ekorketa

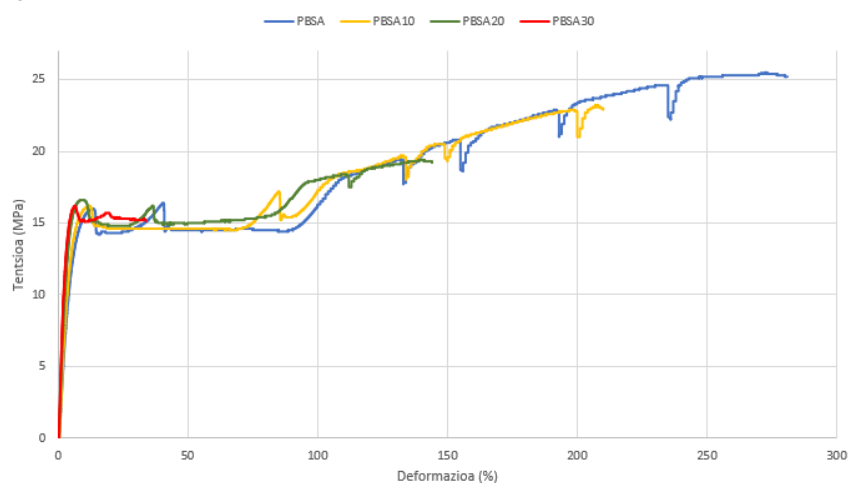
PBSA/AO konposizioa pisuan	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)
100/0	$91,7 \pm 0,1$	$38 \pm 1$	$44,3 \pm 0,2$	$34 \pm 1$
90/10	$92,7 \pm 0,5$	$33 \pm 1$	$46,4 \pm 0,2$	$33 \pm 1$
80/20	$90,4 \pm 0,5$	$29 \pm 1$	$39,6 \pm 0,5$	$32 \pm 1$
70/30	$89,9 \pm 2,1$	$26 \pm 1$	$35,93 \pm 0,3$	$34 \pm 1$

6. taula: DSC bidez lortutako propietate termikoak.

DSC analisitik lortutako lehen berotze-ekorketako eta hozte-ekorketako emaitzak 4. grafikoan eta 6. taulan agertzen dira. Hasteko, lortutako berotze-ekorketako termogramei erreparatzen badiegu elkarren arteko desberdintasun handiegirik ez da nabaritzen: kasu guztietan gailur bat ageri da, PBSAren urtzeari dagokiona eta gutxi gorabehera posizio antzekoetan agertzen da kasu guztietan, 90 °C inguruan. Neurtutako  $T_m$  nahiko antzekoak dira, kasu guztietan, fusio entalpiari erreparatuz matrizearen konposizioaren arabera lortutako balioa esperotakoa da, beraz, berotze-ekorketaren emaitzak ikusiz aztertutako konposizio guztientzat materialek jokabide nahiko antzekoa aurkezten dute. Hozte-ekorketari (b) erreparatzen bazaio desberdintasun handiagoak nabari dira konposizioaren arabera. PBSA puru eta 90/10 konposizioetatik lortutako termogramak,  $T_c$ -ak elkarren artean nahiko antzekoak direnez, esan daiteke AO kantitate txikiek ez dutela matrizearen kristaltze prozesuan gehiegi eragiten. 80/20 eta 70/30 konposizioetan ordea lortutako balioak gehiago desberdintzen dira, zenbat eta AO gehiago izan matrizea tenperatura baxuagoetan kristaltzen hasten da, alegia esan daiteke AO partikulek zaildu egiten dutela PBSAren kristaltzea. Harritzeko emaitza da hau, normalean, betegarri bat gehitzerakoan matrize polimeriko bati, betegarriaren partikulak efektu nukleatzailearen ondorioz matrizearen kristaltzea errazten dute,  $T_c$  handiagoak lortuz<sup>[44]</sup>. PBSA/AO konposizio desberdinen azterketa egin ostean argi geratzen da AO edukiak ez duela eraginik materialaren fusio prozesuan, kristaltzean, ordea, bai.

### 6.2.2. Propietate mekanikoak

5. grafikoan PBSA/AO konposite desberdinen tentsio-deformazio kurbak aurkezten dira. Tentsio-deformazio kurbetatik kalkulatu diren propietate mekanikoak (alegia, Young-en modulua, isurpenarekiko erresistentzia, trakzioarekiko erresistentzia eta haustura-deformazioa), berriz, 7. taulan laburbiltzen dira, baita talka-saiakuntzetatik lortutako emaitzak ere.



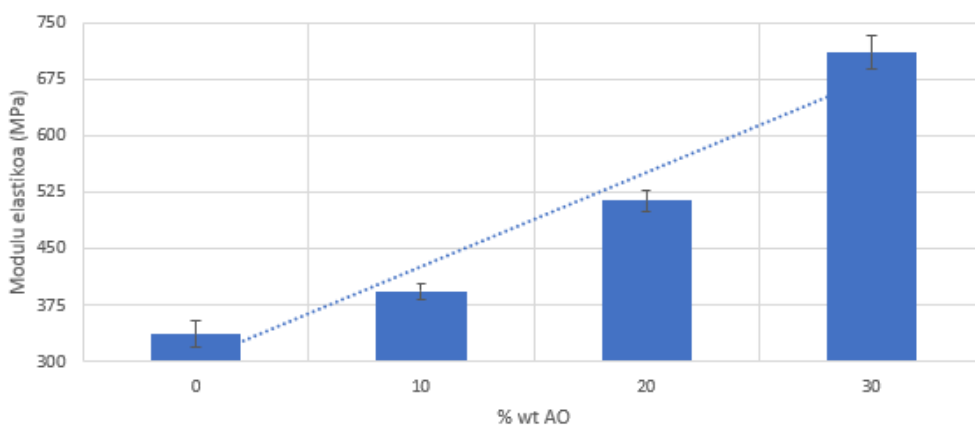
5. grafikoa: PBSA/AO konposite desberdinen tentsio-deformazio kurbak

PBSA/AO konposizioa pisuan	Young-en modulua (MPa)	Isurpenarekiko erresistentzia (MPa)	Haustura-deformazioa (%)	Trakzioarekiko erresistentzia (MPa)	Talkarekiko erresistentzia (J/m)
100/0	337 ± 18	16,0 ± 0,8	281 ± 5	25,1 ± 0,2	445* ± 19
90/10	394 ± 11	16,1 ± 0,5	210 ± 1	22,7 ± 0,4	201* ± 4
80/20	514 ± 15	16,3 ± 0,6	138 ± 1	18,9 ± 0,2	128* ± 10
70/30	710 ± 22	16,7 ± 0,3	32 ± 11	14,3 ± 1,4	66 ± 3

**7. taula:** PBSA/AO konposizio desberdinen propietate mekanikoen balioak. (\*) Probetak ez ziren erabat hautsi talka-saiakuntzan

7. taulari eta tentsio-deformazio kurbei erreparatuz, begi bistaz ikus daiteke PBSA oso material harikorra dela, hautsi baino lehen asko deformatzen baita, % 280 inguru, hain zuzen ere. Gainera, ikusten da saiakuntza aurrera joan ahala material honek *cold-drawing*-a jasten duela, eta prozesu horretan hainbat *lepotze* aurkezten dituela. Horrek esan nahi du saiakuntzak aurrera egin ahala, eta PBSAren harikortasun handiaren ondorioz, PBSAren kate polimerikoen ordenamendu maila handitzen joaten dela, materiala deformatzen jarraitzeko behar duen tentsioa handituz, eta, horrekin batera, materialaren erresistentzia. Gainerako kurbei erreparatzen badiugu ikusten da zenbat eta handiagoa izan AO edukia materialak jatorrizko harikortasun handi hori galtzen duela, materialak hauskorrago bihurtuz. Hala ere, aztertutako AO eduki handienarekin ere materialak harikorra izaten jarraitzen du, % 32-ko haustura-deformazioarekin.

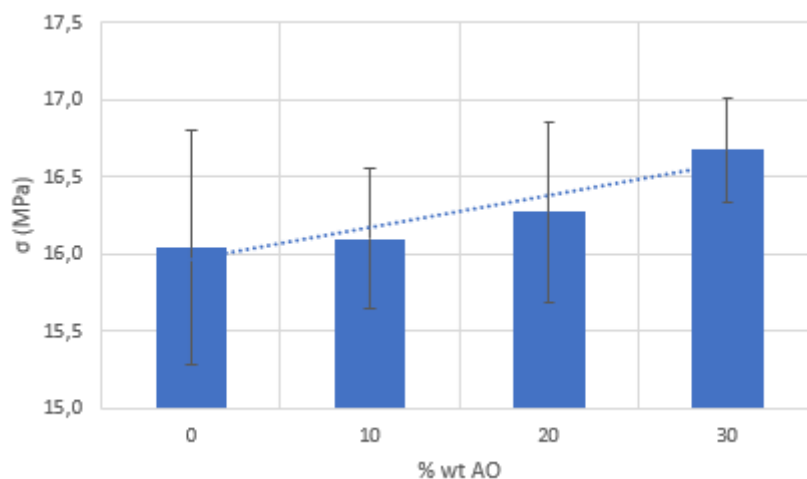
Jarraian lehen aipatutako propietate mekanikoak banan-banan aztertzen joango gara. Hasteko, 6. grafikoan Young-en moduluaren ( $E$ ) bilakaera dago irudikatuta. Young-en moduluak materialaren zurruntasunari buruzko informazioa ematen digu, hau da, zenbateko tentsioa aplikatu behar zaion materialari elastikoki deformatzeko.



**6. grafikoa:** PBSA hutsaren eta PBSA/AO 90/10, 80/20 eta 70/30 konpositeen Young-en moduluaren balioak.

Grafikoan ikusten den bezala, Young-en moduluak goranzko joera aurkezten du AO frakzioa handitzerakoan, material geroz eta zurrunagoak lortuz. Zurruntasunean ematen den gorakada AO partikulak PBSA baino zurrunagoak direlako ematen da. AO partikulak tentsioarekiko erresistenteagoak direnez probetari tentsioa aplikatzerakoan tentsio honen zati bat AO partikuletara transferituko da, materiala zurrunagoa eginez. Betegarriak matrizea erreforzatzeko erabiltzen direnez<sup>[19]</sup> AO gehitzerakoan esperotako emaitzak ikusi dira. Gainera, AO edukiaren arabera matrizeak jasandako errefortzuaren eragina zurruntasunean lortutako emaitzekin baieztatzen da: Young-en moduluak gorakada nabaria jasaten du AO edukia handitzerakoan, 90/10 konposizioaren kasuan moduluaren % 17ko gorakada neurtu da. 80/20 konposizioaren kasuan moduluak % 52ko gorakada jasan du, eta, betegarriaren edukia handitzean gorakada hori geroz eta nabariagoa egiten da partikulen zurruntasunarengatik, % 111era handitzen da moduluaren balioa 70/30 konposizioan hain zuzen ere. Moduluaren bilakaerak izandako joera aztertu eta gero erabilitako betegarriaren edukiaren eragin argia ikusi da materialak jasandako errefortzu mailan.

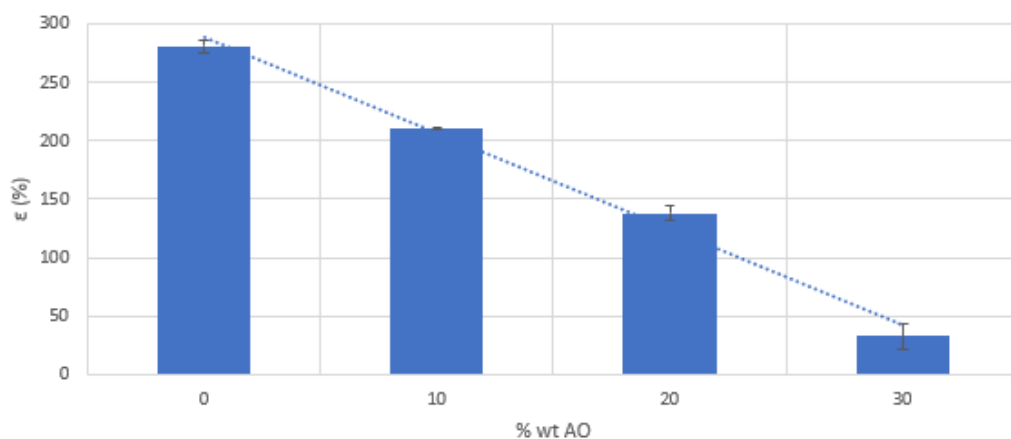
7. grafikoan materialen isurpenarekiko erresistentziaren balioak irudikatu dira. Isurpenarekiko erresistentziak zehazten du materiala zein tentsiotik aurrera hasten den deformazio plastikoa jasaten.



**7. grafikoa:** PBSA hutsaren eta PBSA/AO 90/10, 80/20 eta 70/30 konpositeen isurpenarekiko erresistentziaren balioak.

Grafikoan ikusten denez, AO edukiak ez du eragin nabarmenik isurpenarekiko erresistentzian. Nahiz eta gorakako joera txiki bat ikusten den, ezin da esan AOk eragin handiegirik duenik isurpen puntuan. Orokorrean Young-en moduluaren eta isurpenarekiko erresistentziaren bilakaera erlazonatuta egoten da, hau da, joera antzekoa izaten dute<sup>[25]</sup>, material geroz eta zurrunagoak izanik isurpenarekiko erresistentzia altuagoak neurtuz, hala ere, AOen kasua aztertzen bada bi propietateen arteko erlazio hori ez da betetzen, behintzat, ez maila berean, behintzat.

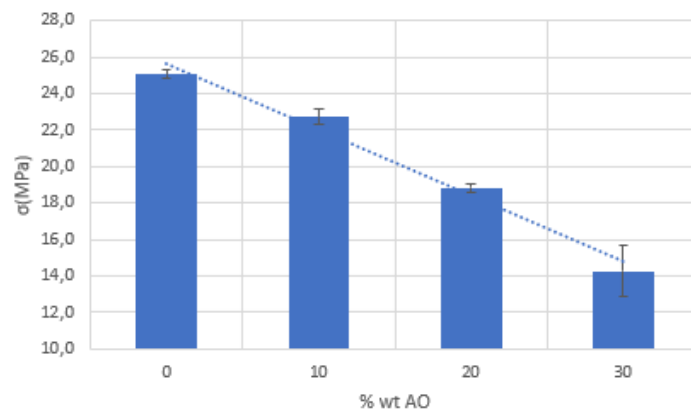
Aztertutako beste propietate garrantzitsu bat materialen harikortasuna da. Honi esker ezagutu daiteke materialak zenbateko deformazioa jasan dezakeen hautsi arte. 8. grafikoan ikusi daitezke lortutako balioak aztertutako konpositeentzat.



**8. grafikoa:** PBSA hutsaren eta PBSA/AO 90/10, 80/20 eta 70/30 konpositeen haustura deformazioaren balioak

8. grafikoan argi ikusten da harikortasunak duen beherako joera. Materialaren zurruntasunaren aurka, nahastean AO frakzioa zenbat eta handiagoa izan, orduan eta lehenago hausten da materiala. AO partikula zurrunagoek matrizearen egituraren tentsioa pilatzen dute, eta horrek haustura goiztiarra eragiten du. Egituran zenbat eta tentsio gehiago pilatu, AO edukia handitzearekin, materialak jasan dezaken tentsio maximoa (hots, trakzioarekiko erresistentzia) jaitsi egiten da, haustura puntura lehenago iritsiko delako<sup>[41]</sup>. 90/10 konposizioak aurkeztzen duen harikortasuna PBSA hutsarekiko % 25 jaitsi da, 80/20 konposizioaren kasuan jaitsiera % 50ekoa izan da, eta AO edukia handitzen jarraitzerakoan, 70/30 konposizioan, harikortasuna % 88 jaitsi da.

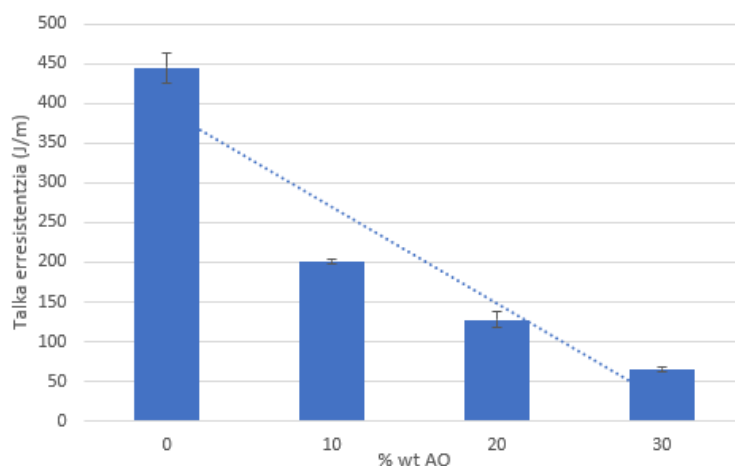
9. grafikoan trakzioarekiko erresistentzia irudikatzen da, alegia, aztertutako materialek jasan dezaketen tentsio maximoa.



**9. grafikoa:** PBSA hutsaren eta PBSA/AO 90/10, 80/20 eta 70/30 konpositeen trakzioarekiko erresistentziaren balioak

9. grafikoan ikusten den moduan, trakzioarekiko erresistentzian beheranzko joera argia ikusten da AO edukiarekin, harikortasunarekin guztiz erlazionatuta dagoena: materiala zenbat eta hauskorragoa izan, haustura orduan eta lehenago gertatuko da eta, ondorioz, tentsio balio txikiagoetan. Beraz, prestatutako nahasteetan AO kantitatea handitzerakoan matrizeak jasan dezaken tentsio maximoa jaitsi egiten da: 90/10 konposizioaren kasuan, jaitsiera % 9koa izan da, eta, 80/20 eta 70/30 konposizioen kasuan jaitsiera nabarmenagoa izan da, % 24 eta % 43koa, hurrenez hurren.

Azkenik, 10. grafikoan, talkarekiko erresistentzia (T. E.) irudikatzen da.



**10. grafikoa:** PBSA hutsaren eta PBSA/AO 90/10, 80/20 eta 70/30 konposizioen talkarekiko erresistentziaren balioak.

Lortutako balioei erreparatzen badiegu, AO edukiaren eragin zuzena ikusten da neurtutako talkarekiko erresistentzian. PBSA hutsa material oso harikorra izanda T.E. oso handia aurkezten du, 445 J/m-koa, hain zuzen. Nabarmendu behar da 7. taulan agertzen diren T.E. balioak ez direla errealak, saiatutako materialak ez baitziren guztiz hautsi talka-saiakuntzan: PBSA puruaren kasuan gutxi apurtzen zen, PBSA/AO 90/10 eta 80/20 konposizioetan haustura handiagoa zen, baina materialak ez ziren guztiz hautsi, partzialki soilik. Horrek esan nahi du konposizio horien talkarekiko erresistentzia handiagoa dela 7. taulan jasotako balioak baino. Hala ere, esan behar da neurtutako T.E. nabarmen jaisten dela AO edukiarekin: 90/10 konposizioan % 54ko beherakada ikusten da, 80/20aren kasuan % 71koa eta 70/30aren kasuan, berriz, % 85ekoa.

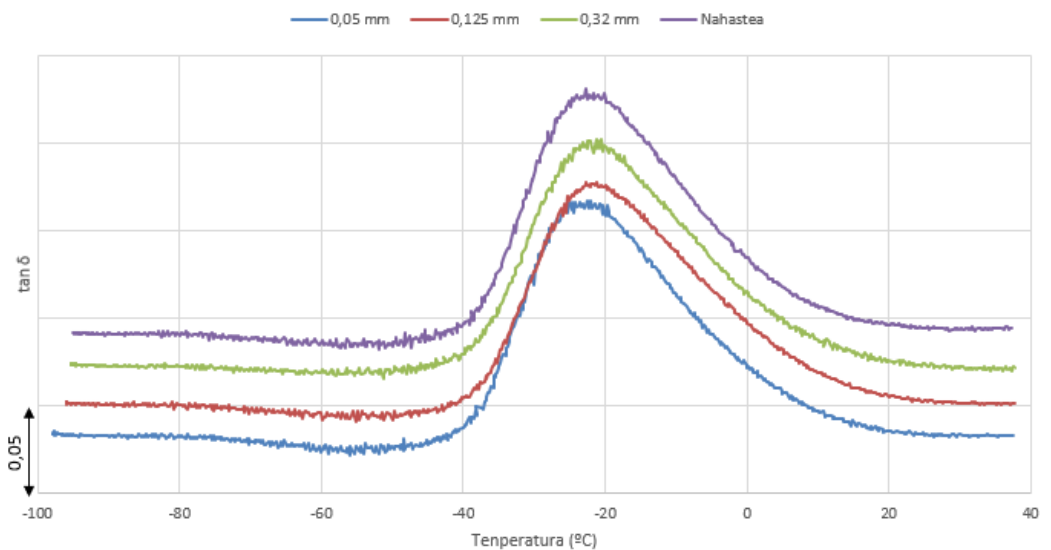
Horrenbestez, emaitzen ataleko lehen azpiatal honetan AO edukiak PBSA/AO konpositeen propietateetan duen eragina aztertu da. Emaitzak aztertu ostean esan daiteke AO edukiak eragin handia duela materialaren propietateetan, eduki handietan matrizeak jatorrizko propietate gehienak galtzen ditu eta. Hala ere, kasu batzuetan neurtutako propietateak oraindik ere oso onak dira hainbat aplikaziotarako. 80/20 konposizioak, adibidez, propietate interesgarriak aurkezten ditu: harikortasun eta talkarekiko erresistentzia handiak eta zurruntasunaren % 52ko hobekuntza PBSA puruarekin alderatuta. Horregatik guztiagatik, konposizio hori hautatu da AO partikula tamainaren eragina aztertzeko PBSA/AO konpositeetan, eta hori jarraian datorren azpiatalean egin da.

### 6.3. Partikula tamainaren eragina PBSA/AO konpositeen propietateetan

Aurreko atalean azaldu bezala, PBSA/AO 80/20 konposizioa hautatu da AOren partikula tamainak konposite hauetan duen eragina aztertzeko. Beraz, 4. taulan agertzen diren konposite desberdinen karakterizazioa egin da.

#### 6.3.1. Fase egitura

##### 6.3.1.1. Saiakuntza mekaniko-dinamikoak (DMA)



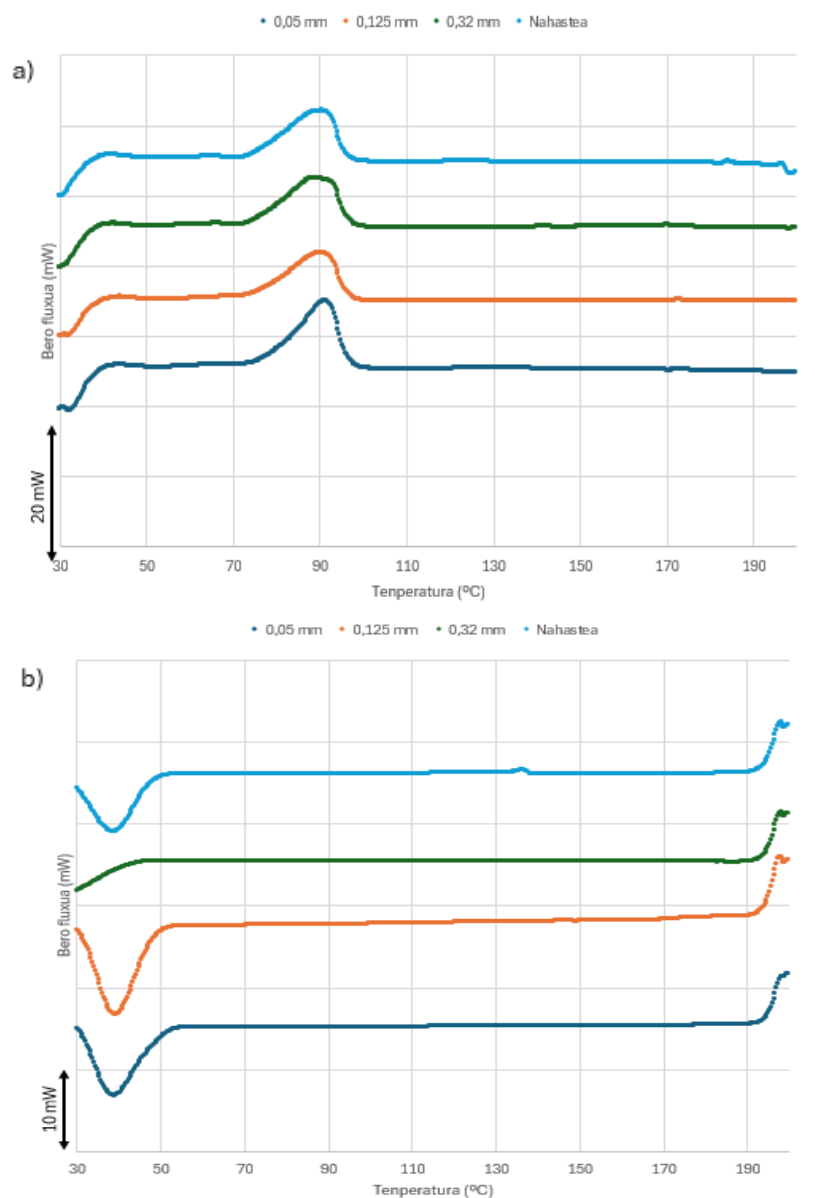
11. grafikoa: AO partikula tamaina desberdineko PBSA/AO 80/20 konpositeen termogramak

AO tamaina (mm)	$T_g$ (°C)
0,05	$-22,5 \pm 0,1$
0,125	$-21,6^*$
0,32	$-22,1 \pm 1,3$
Nahastea	$-22,1 \pm 0,4$

8. taula: AO partikula tamaina desberdineko konpositeen  $T_g$ . (\*) Lagin bakarra saiatu zen.

11. grafikan eta 8. taulan agertzen dira DMA neurketetatik lortu diren AO partikula tamaina desberdinekin prestatutako PBSA/AO 80/20 konpositeen  $T_g$  balioak. 11. grafikoari erreparatzen bazaio, termogramak elkarren artean oso antzekoak direla ikusten da, kasu guztietan  $T_g$ -ari dagokion trantsizio termikoa agertzen da, eta gailurren maximotik lortu dira  $T_g$  balioak. 8. taulan ikusten den moduan,  $T_g$ -a oso konstante mantentzen da, AO partikula tamainak materialaren  $T_g$ -an eragin handiegirik izan gabe.

### 6.3.1.2. Ekorketazko kalorimetria diferentziala (DSC)



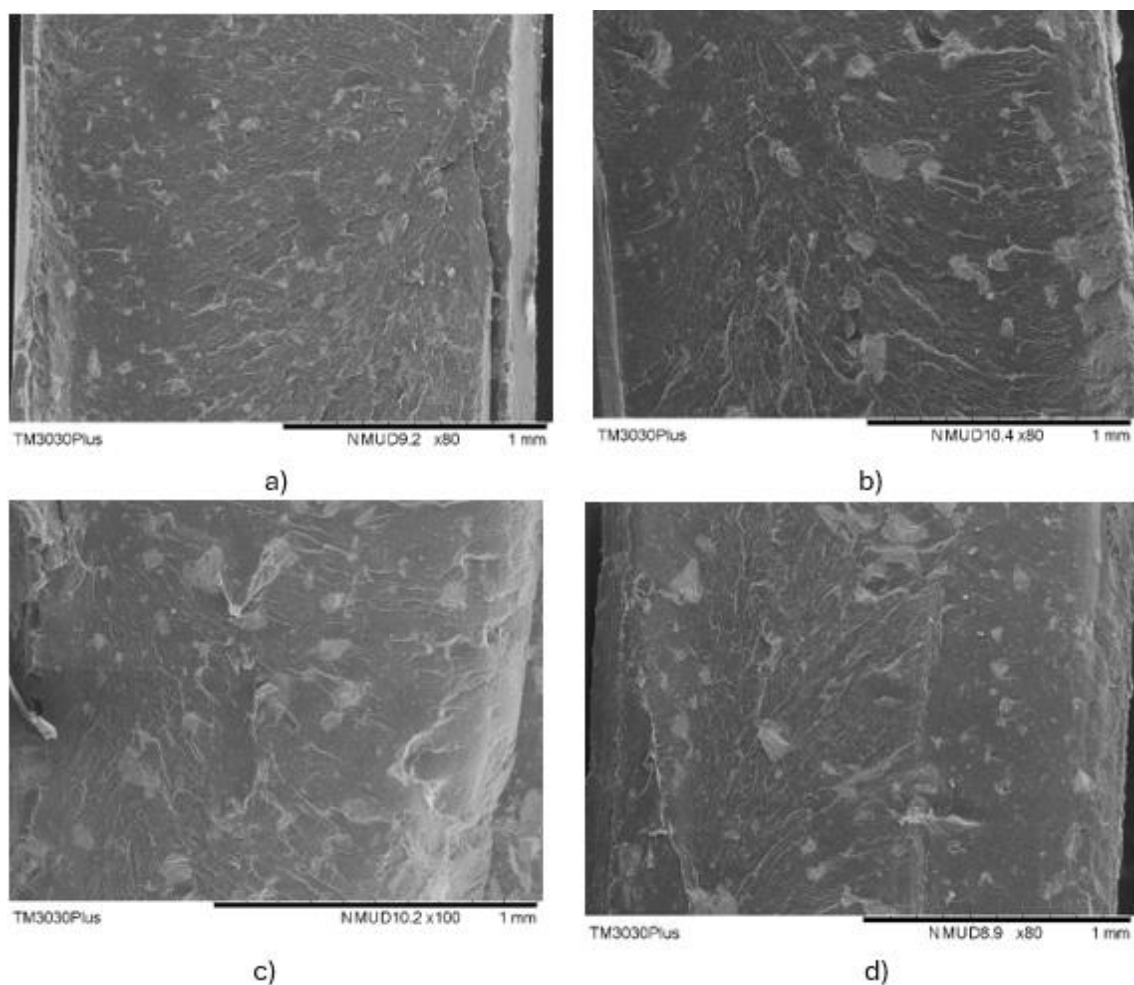
**12. grafikoa:** DSC-ko lehen berotze- eta hozte-ekorketako termogramen irudikapena:  
a) Berotze-ekorketa b) Hozte-ekorketa

AO tamaina (mm)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)
0,05	$90,9 \pm 0,7$	$29 \pm 1$	$38,6 \pm 0,5$	$32 \pm 01$
0,125	$90,4 \pm 0,5$	$29 \pm 1$	$39,6 \pm 0,5$	$32 \pm 1$
0,32	$90,1 \pm 1,4$	$29 \pm 1$	*	$32 \pm 1$
Nahastea	$89,4 \pm 1,4$	$32 \pm 1$	$38,9 \pm 0$	$36 \pm 1$

**9. taula:** DSC bidez lortutako propietate termikoak. (\*) Lortu ez diren neurketak

12. grafikoan irudikatuta daude lehen berotze eta hozte ekorketatak 9. taulan lortutako balioak. Orokorrean termogramei erreparatzen bazaie, bai beroketarenak, baita hoztearenak, elkarren artean itxura nahiko antzekoak dituzte, gainera, kasu bakoitzerako lortutako  $T_m$  eta  $T_c$  balioak oso antzekoak direnez esan daiteke AO partikula tamainak ez duela eragin handiegirik materialek jasandako trantsizio termikoetan, fusioa eta kristaltzea. Kasu honetan, AO edukiarekin ez bezala, neurtutako  $T_c$ -etan ez da ikusi AO partikula tamaina desberdinen efektu nukleatzailearen eraginik. Esan beharra dago 0,32 mm-ko eta nahastearen kasuan kristaltzeari dagozkion kurbak ez direla guztiz erregistratu, hala ere, nahiz eta kurba zabalagoak lortzen diren neurtutako  $T_c$ -ak gainontzekoen antzekoak izango zirela aurreikusi daiteke. AOen partikula tamainaren azterketa egin ostean DSCaren emaitzak ikusiz argi geratzen da partikula tamainak ez duela eragin handiegirik ez fusio prozesuan ezta kristaltzean.

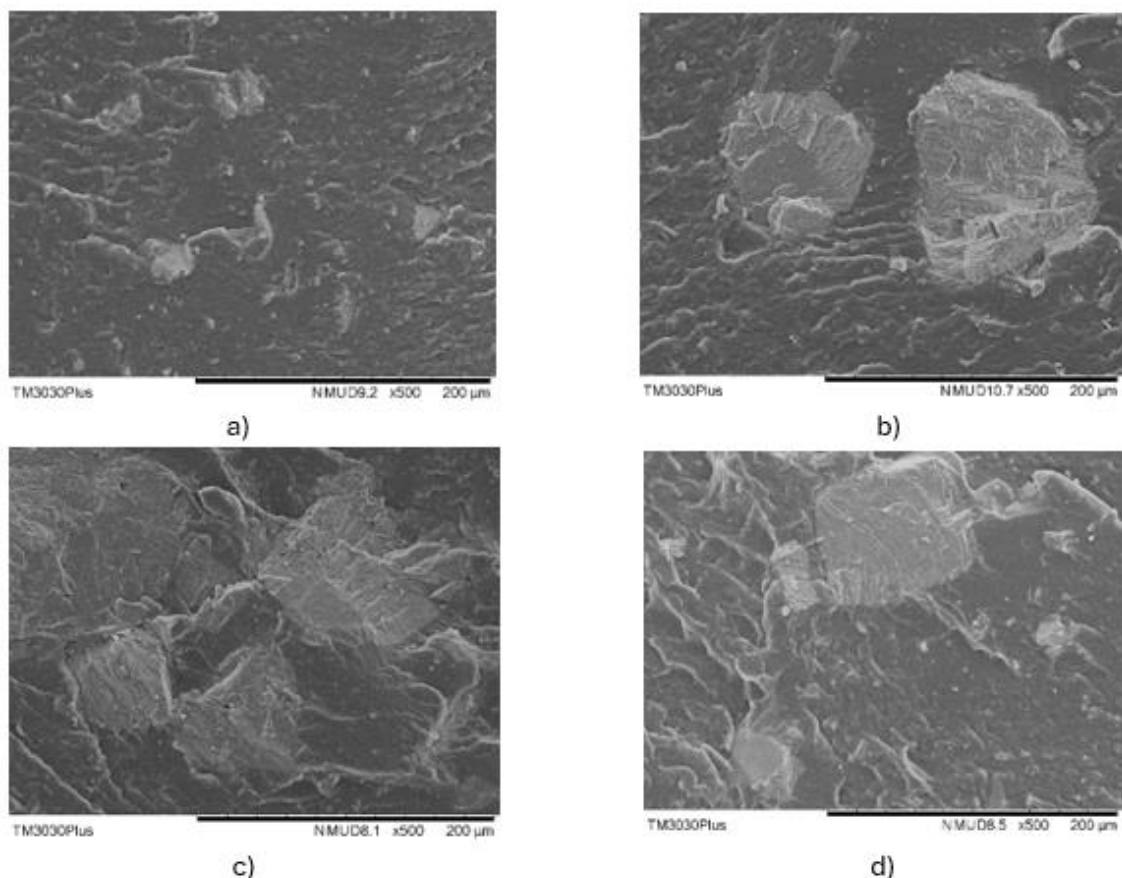
### 6.3.2. Mikroegitura (SEM)



**3. irudia:** SEM bitartez lortutako PBSA/AO 80/20 konpositeen mikrografiak AO partikula tamaina desberdinekin prestatuak (handipen txikiekin): a) 0,05 mm b) 0,125 mm c) 0,32 mm eta d) Nahastea.

3. irudian aurkezten dira AO partikula tamaina desberdinekin prestatutako PBSA/AO 80/20 konpositeen mikrografiak, trakzio-probeten erdiguneko haustura-gainazal kriogenikotik ateratakoak, handipen txikiekin. Ikus daitekeen bezala, kasu guztietan bi fase bereizten dira: fase iluna, matrizea, PBSA da, eta orban txuriak, berriz, AO partikulak. 3. irudiko mikrografiak materialen haustura gainazal osoak dira, AOen sakabangatzea aztertzeko asmoz, hain zuzen. Partikulen sakabantze-mailari dagokionez, lau irudiak elkar konparatzen badira, kasu guztietan AO sakabantze-maila antzekoa dela ikusten da, orokorrean matrize guztian zehar uniformeki sakabangatuta baitaude. Lortutako sakabantze-maila handia jarraian aztertuko diren propietate mekanikoen erantzulea da. Gero propietate mekanikoei dagokioen azpiatalean eztabaidatuko den bezala, betegarriaren sakabantze-maila handia matrizeak jasango duen errefortzu maila handiaren arrazoietakoa bat da<sup>[42]</sup>, beraz, mikrografia hauetatik ondorioztatu daiteke materialek izango duten errefortzu maila handia izango dela.

Mikrografietan ikusten den moduan, partikula tamaina handitzen doan heinean haien aglomerazioa geroz eta nabariagoa da. 5.1.2.1. ataleko 2. grafikoari erreparaturaz, 0,32 eta 0,125 mm-ko baheen kasuetan, batez ere, tamaina nahiko desberdineko partikulak aurkitzen direnez haien sakabanatzeari erreparatzen bazaio matrizean zehar zonalde desberdinak bereizten dira. Matrizearen gainazalaren zonalde batzuetan partikula gehiago aglomeratzen dira, partikulen eraginez tentsio asko pilatu daiteke gune hoietan, materialaren zurruntasun edo harikortasunean eraginez<sup>[42]</sup>.

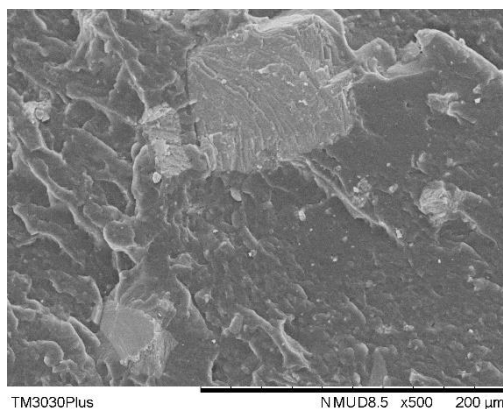


**4. irudia:** SEM bitartez lortutako 80/20 konpositeen mikrografiak AO partikula desberdinekin prestatuak handipen handiagoekin: a) 0,05 mm b) 0,125 mm c) 0,32 mm d) Nahastea

4. irudian material berberen mikrografiak aurkezten dira, handipen handiagoekin, partikulen tamainari hobeto erreparatzeko asmoz, alde batetik, eta baita matrize eta fase sakabantuaren arteko interfaseari ere, bestetik. Partikulen tamainari dagokionez, nahiz eta kasu bakoitzean partikula tamaina oso desberdineko partikulak aurkitzen diren 5.1.2.1. atalean lortutako bahe bakoitzeko partikulen tamainaren batazbestekoa bat dator bai 3. eta 4. irudian ikusitakoarekin. 0,125 eta 0,32 mm-ko konpositeetan aurkitzen diren partikula gehienak 0,25 mm eta 0,35 mm ingurukoak dira, hurrenez hurren. Bi konposite hauek elkar konparatzen badira partikula tamainari dagokionez bi kasuetan antzeko partikulak aurkitzen dira baina 0,125 mm-ko kasuan partikula txikiagoen populazioa handiagoa denez

(erreparatu 2. grafikoari) materialak lortutako errefortzu maila handiagoa izango da, jarraian dagoen atalean aztertuko dena.

Matrizearen eta partikulen arteko interfaseari dagokionez, 4. irudian fase jarrai (beltza) eta fase sakabanatuaren (txuria) arteko mugari erreparatuz interfase ezaugarri oso onak ikusten dira. Bi faseen artean ez da antzematen hutsunerik, eta faseen arteko itsaspena nahiko ona dela dirudi, eta hau zurruntasun eta materialek jasandako errefortzuaren adierazle bikaina da. Hutsunerik ez egoteak kasu batzuetan gertatzen diren akats eta haustura goiztiarrak ekiditzen ditu. Partikula eta matrizearen arteko interfasea zehatzago aztertzeko jarraian dagoen 5. irudian 80/20 konposizio eta AO hautsaren nahastea duen lagin baten mikrografiari erreparatzen badiogu, argi eta garbi ikusten da interfasearen propietateak aztertzen badira; partikulen bateragarritasun eta atxikipen-mailari, hain zuzen, propietate ezin hobeak lortu direla ikusten da.



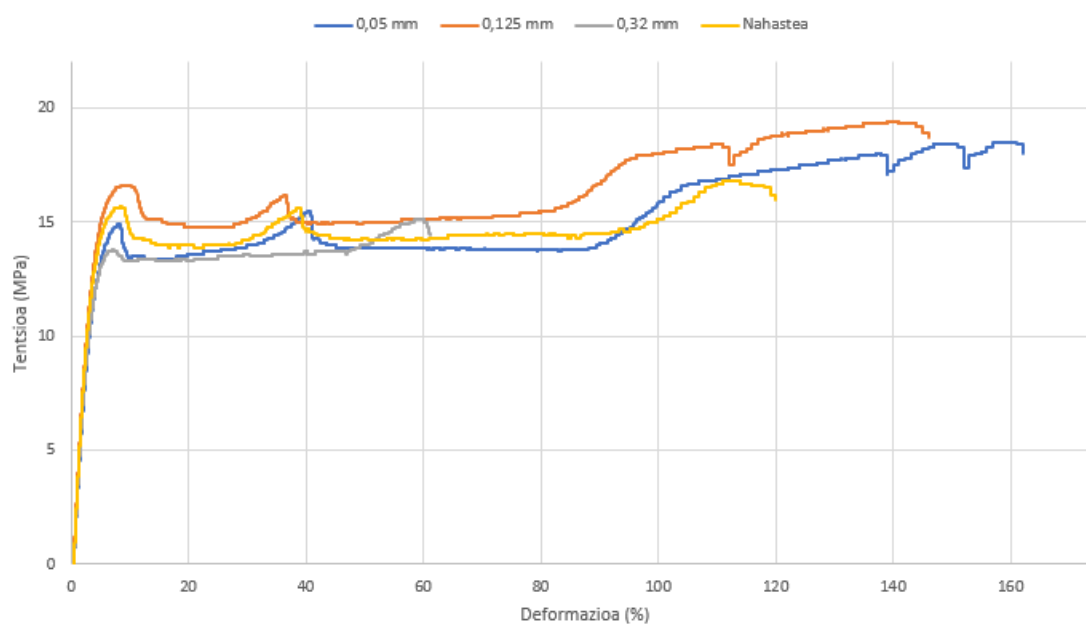
**5. irudia:** SEM bitartez lortutako PBSA/AO 80/20 eta abiaburuko AO hautsaren konpositearen mikrografia (handipen handiarekin).

5. irudian tamaina desberdineko partikula asko ikusten dira eta hauen guztien atxikipen-maila onak argitzen du partikula tamainak ez duela eragin handiegirik hauen interfasean. Gainera, partikula desberdinetan ez dira ez poro ez haien egiturak akats edo hutsunerik ikusten, hau, AO partikulen zurruntasun eta lortutako errefortzu mailaren adierazle bikaina izanda.

SEM bidez lortutako irudiak aztertzeak material desberdinek izandako erantzun mekanikoak ulertzeko baliabide egokiak dira. Partikulen tamaina desberdintasunak eta matrizean izandako sakabanatzeak 6.1.2. eta 6.2.3. ataletan aztertutako propietate mekanikoak bisualki ulertzeko balio izan du. Esan daiteke partikulen aglomerazio mailak, sakabanatzeak eta interfasearen ezaugarriak lortutako errefortzu mailaren erantzuleak direla.

### 6.3.3. Propietate mekanikoak

PBSA/AO konposizio desberdinen tentsio-deformazio kurbetatik dagozkion propietate mekanikoak aztertu ostean AO partikula tamainaren eragina ikusteko prestatu diren partikula tamaina desberdineko materialen tentsio-deformazio kurbak irudikatuta daude 13. grafikan eta kurbetatik lortutako propietate mekanikoen laburpena 10. taulan.



**13. grafikoa:** AO partikula tamaina desberdineko PBSA/AO 80/20 konpositeen tentsio-deformazio kurbak.

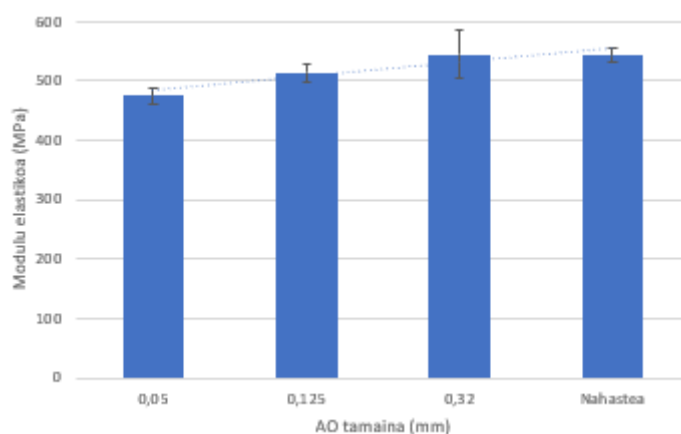
AO tamaina (mm)	Young-en modulua (MPa)	Isurpenarekiko erresistentzia (MPa)	Hautura-deformazioa (%)	Trakzioarekiko erresistentzia (MPa)	Talkarekiko erresistentzia (J/m)
0,05	474 ± 14	14,7 ± 0,6	160 ± 6	18,3 ± 0,2	111* ± 6
0,125	514 ± 15	16,3 ± 0,6	138 ± 1	18,9 ± 0,2	128* ± 10
0,32	545 ± 40	13,7 ± 0,4	75 ± 18	15,1 ± 0,6	106* ± 9
Nahastea	542 ± 12	15,0 ± 0,6	120 ± 5	16,6 ± 0,2	111* ± 5

**10. taula:** AO partikula tamaina desberdineko PBSA/AO 80/20 konpositeen propietate mekanikoen balioak. (\*) probetak ez ziren erabat hautsi talka-saiakuntzan.

Lortutako tentsio-deformazio kurbei erreparatzen badiegu ikusten da erabilitako AO partikula geroz eta txikiagoa izan lortutako materialaren harikortasuna hobeagoa dela. Edukiaren kasuan gertatzen zen bezala, non edukia handitzean materiala hauskorragoa

bihurtzen zen, tamainarekin ere antzeko portaera ikusten da. AOek duten erresistentzia handiak materiala hauskorragoa bihurtzen du, partikulak tentsioa pilatzeko nukleoak bihurtzen dira eta hauskortasunaren erantzuleak izanik. Partikula nahasteko materialaren emaitza beste guztien arteko nahasketa bat dela esan daiteke, esperotako emaitzak lortuz propietate desberdinen konbinaketa izanik.

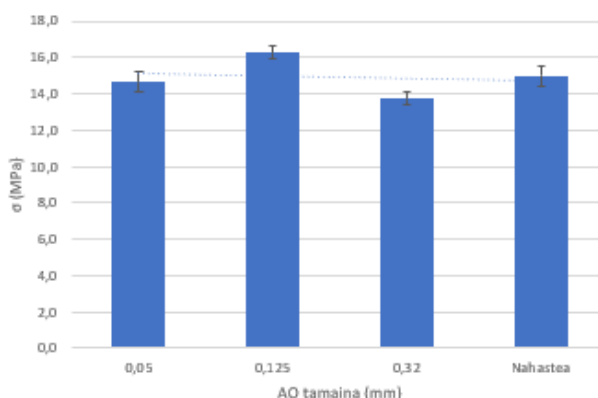
10. taulan jasota dauden propietate mekanikoen banakako azterketarekin hasteko, 14. grafikan neurtutako Young-en moduluaren bilakaera aztertzen da.



**14. grafikoa:** AO partikula tamaina desberdineko PBSA/AO 80/20 konpositeen Young-en moduluak.

14. grafikoan ikusten den bezala, esan daiteke partikula tamaina zenbat eta handiagoa izan, orduan eta handiagoa dela matrizeak jasandako errefortzu maila. 6.1. atalean edukiaren eragina aztertutako 0,125 mm-ko 80/20 konpositea erreferentzia bezala hartuta zurruntasunari dagokionez 0,05 mm-ko partikulen kasuan % 7,7ko galera nabaritu da. 0,32 mm eta AO hautsaren nahastearen kasuetan Young-en moduluak % 6 eta % 5,6 handitu dira kasu bakoitzean. Nahiz eta AO partikula tamainaren eragina zurruntasunean ez izan handiegia partikula handiagoak tentsio handiagoak jasan ditzazketenez, lortutako errefortzua handiagoa izango da, beste propietateetan galera handiagoak nabaritzearen truke. Hala ere, emaitzak aztertuz AO hautsaren nahasteari erreparatzen bazaio emaitzarik hobereneko materiala dela esan daiteke, kontuan hartuta honen prestaketarako ez dela partikulen sailkatzearen eta banatzearen lana egin behar.

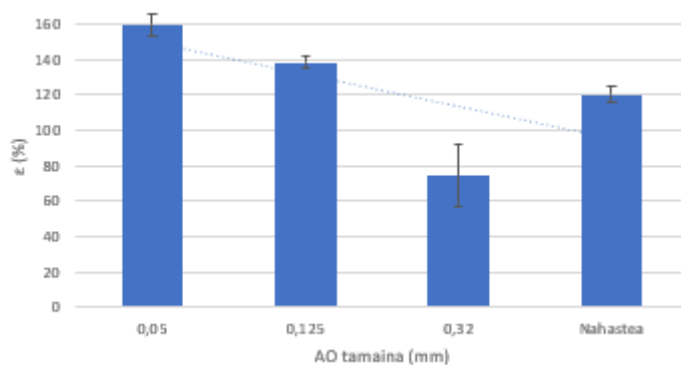
Propietateen azterketarekin jarraitzeko 15. grafikoan materialek izandako isurpenarekiko erresistentzia dago irudikatuta.



**15. grafikoa:** AO partikula desberdineko PBSA/AO 80/20 konpositeen isurpenarekiko erresistentziaren balioak.

15. grafikoan ikus daitekeenez, isurpenarekiko erresistentzian ez da joera argirik ikusten: lortutako emaitzak nahiko antzekoak dira kasu guztietan eta ez da eragin garbirik ikusi AOen partikula tamainaren eta isurpenarekiko erresistentziaren artean. 0,125 mm-ko partikula tamaina erreferentziatzat hartuta, 0,05 eta 0,32 mm-ko materialen emaitzak ez dira hain onak. Kasu honetan ere AO nahastearen emaitzak izan dira onenetarikoak.

Jarraian materialek izandako hausturari erreparatzeko hauen harikortasuna eta trakzioarekiko erresistentzia aztertuko dira. 16. grafikoan konoposite desberdinek izandako harikortasun balioak irudikatu dira.

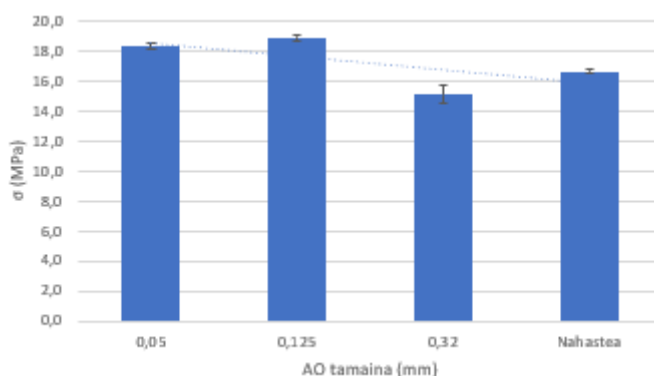


**16. grafikoa:** AO partikula desberdineko PBSA/AO 80/20 konpositeen harikortasun balioak.

Harikortasunaren balioak aztertzen baditugu, beherako joera argia ikusten da partikulen tamaina handitzerakoan. 0,05 mm-ko partikulen konpositea denetarik material harikorra izan da, % 15eko gorakadarekin erreferentziaz 0,125 mm-koarekiko. Gainontzeko materialek harikortasunean beherakada jasan dute, % 13koa nahastearen kasuan eta % 46koa 0,32 mm-ko kasuan, PBSA puruarekiko harikortasun asko galduz.

Partikulak geroz eta handiagoak izan jasan dezaketen tentsioa handiago izango da baina pilatutako tentsio handia dela eta materialak lehenago hautsiko dira. AO hautsaren nahastearen kasuari erreparatuz gainontzeko materialen tarteko joera ikusi daiteke, esperotako emaitza hain zuzen ere.

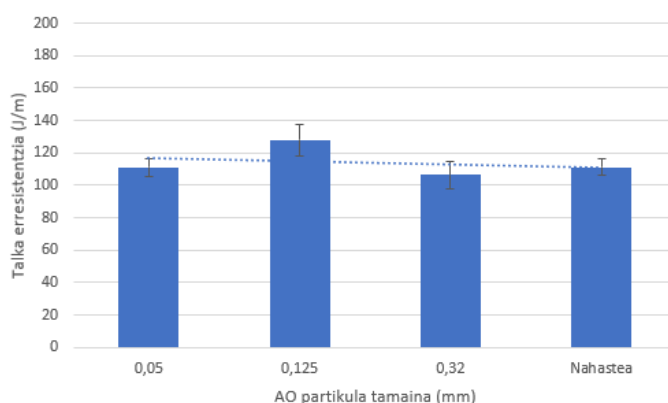
Hausturaren ezaugarriekin jarraitzeko 17. grafikoan trakzioarekiko erresistentzia irudikatuta dago.



**17. grafikoa:** AO tamaina desberdineko PBSA/AO 80/20 konpositeen trakzioarekiko erresistentzia balioak.

Trakzioarekiko erresistentziari erreparatuz joera nahiko antzekoa ikusten da materialen artean. Partikula tamaina txikieneko kasuetan antzeko balioak lortu dira 0,05 eta 0,125 mm-ko materialetan eta neurtutako balioekiko beherakada bat nabaritu da 0,32 mm eta AO hauts nahasketako materialetan, % 20 eta % 12koa kasu bakoitzean. Trakzioarekiko erresistentzian lortutako balioak erlazio zuzena dute aurretik aztertutako harikortasunarekin, materialak geroz eta hauskorragoak izan, 0,32 mm-ko kasuan bezala, jasan dezaketen tentsio maximoa txikiagoa izango da. Hala ere, hori ez da eragiten duen gauza bakarra, lortutako betegarriaren sakabantze maila eta atxikipena ere garrantzizko faktoreak dira.

Azkenik, 18. grafikoan jasota daude material bakoitzarentzat neurtutako talka erresistentziaren balioak.



**18. grafikoa:** AO tamaina desberdineko PBSA/AO 80/20 konpositeen talkarekiko erresistentziaren balioak.

17. grafikoan eta 10. taulan jasotako talka erresistentziei erreparatzen bazaio ez da aldaketa oso nabarmenik ikusten. Errefortzurik onena 0,125 mm-ko materialak eskaintzen du, gainontzekoen kasuan gutxi gorabehera % 13-16 arteko beherakada erregistratu da. Lortutako emaitzen antzekotasunari erreparatzerakoan argi ikusten dela AOen partikula tamainak ez duela eragin handirik materialen talkarekiko erresistentzian. Hala ere, esan beharra dago ez edukiaren azterketaren kasuan ezta tamainaren azterketan, saiatutako laginak ez zirela guztiz hausten. Honek argi uzten du materialak talkarekiko erresistentzia handia dutela, 10. taulan eta 18. grafikoan jasotako balioak baino handiagoak, alegia.

## 7. Ondorioak

Lan honen emaitzak aztertu eta eztabaidatu ostean hauek dira lortutako ondorio esanguratsuenak:

1. PBSAri arrautza-oskolak (AO) gehitzeak materialaren zurruntasuna handitzen du: zenbat eta handiagoa izan AO edukia, orduan eta zurrunagoa lortutako materiala. Hala ere, PBSAren jatorrizko zenbait propietate on partzialki galdu egiten dira, alegia, harikortasuna eta talkarekiko erresistentzia.
2. PBSA/AO 80/20 konpositeak propietate mekanikoen balantze interesgarria eskaintzen du: PBSA hutsarekiko % 52ko hobekuntza modulu elastikoan % 140 inguruko harikortasuna eta 130 J/m-tik gorako talkarekiko erresistentzia.
3. AO partikulen tamainaren arabera sailkatzeak ez dakar hobekuntzarik PBSA/AO konpositeen propietate mekanikoetan. Are gehiago, partikula tamainaren arabera sailkatu gabeko abiaburuko AO hautsak eskaintzen ditu propietate onenetarikoak aztertutakoen artean, beraz, esan daiteke AO partikula tamainaren arabera sailkatzeak ez duela ezer merezi.
4. Konpositeen morfologiari dagokionez, ikusi da PBSA/AO 80/20 konpositeek, partikula-tamaina zeinahi izanik ere, sakabanatze-maila eta PBSA/AO fase arteko itsaspen ona aurkezten dituztela, zeinak konpositeen propietate mekanikoen hobekuntza azaltzen duen.
5. Propietate termikoei dagokienez, ez AO edukiak, ez partikulen tamainak ez dute eragin nabarmenik ez konpositeen beira-trantsizio tenperaturan ( $T_g$ ), ez urtze-parametroetan ( $T_m$ ,  $\Delta H_m$ ,  $\chi_c$ ). Izan ere, nahaste guztiek trantsizio termiko nahiko antzekoak aurkeztu dituzte.
6. AOen erabilgarritasuna betegarri gisa agerian geratu da: AOak betegarri gisa erabil daitezke propietate egokiko materialak lortzeko, ekarpena eginez aldi berean plastikoen industriaren jasangarritasunari eta gizarteak sortutako hondakinen kudeaketari. Aurrerapen handia suposatuko luke, beraz, AO bezalako betegarrien erabilera aplikazio industrialetara bideratuko balitz.

## 8. Bibliografía

- [1] The Synthesis, COstitution and Uses of Bakelite; L. H. Baekeland; Industrial and Engineering Chemistry Research; Vol 1 N° 3; 149-161; 1909
- [2] Our plastics age; R. C. Thompson, S. H. Swan, C. J. Moore, F. S. Vom Saal; Philosophical Transactions of the Royal Society B. Biological Sciences; Vol 364 N° 1526; 1973-1976; 2009
- [3] Plásticos, situación en 2022; V. Janessens; Plastics Europe; 2022
- [4] Plastics; V. E. Yarsely, E. G. Couzens; 1941
- [5] Plastics materials; J. A. Brydson; Elsevier; 1999
- [6] Radiografía a la escalada de precios de las materias primas plásticas; Biblox; Biblox; 2021/12/21; <https://biblox.es>
- [7] Plastics waste and its manegement strategies for environmental sustainability; N. Evode, S. A. Qamar, M. Bilal; Case Studies in Chemical and Environmental Engineering; Vol 4; 2021
- [8] Physicochemical determination of Calcium Carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) from chicken eggshell; P. Puspitasari, D. M. Utomo, H. F. N. Zhorifah, A. A. Permanasari, R. W. Gayatri; Key Engineering Materials; Vol 840; 478-483; 2020
- [9] Natural fibre-reinforced noncementitious composites (biocomposites); S. J. Christian; Nonconventional and vernacular construction materials; 169-187; 2020
- [10] Biopolymers: Processing and products; M. Niaounakis; William Andrew; 2014
- [11] Biopolymers Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Bio-PE, Bio-PET), By End-use (Packaging, Consumer Goods), By Application, By Region, And Segment Forecasts, 2024 – 2030; Grand View Research; 2018
- [12] Biopolímeros: ¿Los nuevos héroes ecológicos de la fabricación?; X. Yu; Cas; 2022/05/02; <https://cas.org>
- [13] Bioplastics Materials Portfolio; Nature Plast; 2021
- [14] Chemical synthesis od biodegradable polymers; M. Okada; Progress in Polymer Science; Vol 27 N° 1; 87-133; 2002
- [15] Thermal and thermomechanical properties of poly [(butylene succinate)-co-adipate] nanocomposite; S. S. Ray, J. Bandyopadhyay, M. Bousmina; Polymer degradation and stability; Vol 92 N° 5, 802-812; 2007
- [16] Synthesis and characterization of biodegradable poly (butylene succinate-co-butylene adipate); M. S. Nikolic, J. Djonlagic; Polymer degradation and stability; Vol 74 N° 2; 263-270; 2001

- [17] Bionolle (polybutylenesuccinate); Y. Ichikawa, T. Mizukoshi; Synthetic Biodegradable Polymers; 285-313; 2012
- [18] Biodegradable polymers; R. Chandra, R. Rustgi; Progress in polymer science; Vol 23 N° 7; 1273-1335; 1998
- [19] Strategies for compatibilization of polymer blends; C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnoulle, R. Jerome; Progress in polymer science; Vol 23 N° 4; 707-757; 1998
- [20] Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials; W. J. Work, K. Horie, M. Hess, R. F. T. Stepto; Pure and applied chemistry; Vol 76 N° 11; 1985-2007; 2004
- [21] Polymer blends and composites from renewable resources; L. Yu, K. Dean, L. Li; Progress in polymer science; Vol 31 N° 6; 576-602; 2006
- [22] Green Composites from Partially Bio-Based Poly(butylene succinate-co-adipate)-PBSA and Short Hemp Fibers with Itaconic Acid-Derived Compatibilizers and Plasticizers; C. Dolza, E. Gonga, E. Fages, R. Tejada-Oliveros, R. Balart, L. Quiles-Carrillo; Polymers; Vol 14 N° 10; 1968; 2022
- [23] Aliphatic polyester-based green renewable eco-composites from agricultural residues: characterization and assessment of mechanical properties; C. S. Wu; Journal of Polymers and the Environment; Vol 21 N° 2; 421-430; 2013
- [24] Effect of poultry litter amendment on hatchery waste composting; K. C. Das, M. Y. Minkara, N. D. Melear, E. W. Tollner; Journal of Applied Poultry Research; Vol 11 N° 3; 282-290; 2002
- [25] Mechanical properties of particulate organic natural filler-reinforced polymer composite: A review; H. T. N. Kuan, M. Y. Tan, Y. Shen, M. Y. Yahya; Composites and Advanced Materials; Vol 30; 2021
- [26] Structure of microporous polypropylene sheets containing CaCO<sub>3</sub> filler; S. Nago, S. Nakamura, Y. Mizutani; Journal of applied polymer science; Vol 45 N° 9; 1527-1535; 1992
- [27] Structure of the eggshell, A. H. Parsons; Poultry Science; Vol 61 N° 10; 2013-2021; 1982
- [28] Valorization of eggshell biowaste for sustainable environmental remediation; S. Mignardi, L. Archilletti, L. Medeghini, C. De Vito; Scientific reports; Vol 10 N° 1; 2436; 2020
- [29] Mini-review of waste shell-derived materials applications; A. Hart; Waste Management & Research; Vol 38 N° 5; 514-527; 2020
- [30] Progress of bio-calcium carbonate waste eggshell and seashell fillers in polymer composites: a review; S. Owuamanam, D. Cree; Journal of Composites Science; Vol 4 N° 2; 70; 2020
- [31] Assessment of eggshell-based material as a green-composite filler: Project milestones and future potential as an engineering material; S. Sunardi, D. Ariawan, E. Surojo, A. R.

Prabowo, H. I. Akbar, B. Cao, H. Carvalho; Journal of the Mechanical Behavior of Materials; Vol 32 N° 1; 2023

[32] Preparation of bioplastics and the addition of additive for producing plastic bags; P. Naengkaew, Y. Srithep; Mahasarakham University; 2019

[33] Water vapor transmission rate of biomass based film materials; R. K. Basha, K. Konno, H. Kani, T. Kimura; Engineering in Agriculture, Environment and Food; Vol 4 N° 2; 37-42; 2011

[34] Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development; United Nations; Wayback Machine; 2015

[35] Objetivos de desarrollo del Milenio de la ONU; Naciones Unidas; Wayback Machine; 2000

[36] Pshychochemical properties fo nanopowdered eggshell; M. A. Mijan, D. H. Kim, H. S. Kwak; International journal of food science & technology; Vol 49 N° 7; 1751-1757; 2014

[37] Study on the preparation and properties of CaCO<sub>3</sub> ultrafine powder derived from waste eggshell; Y. Qiu, Y. Hou, S. Zhang, L. Jin, J. Zhou, J. Chen; Environmental Technology; 1-10; 2022

[38] Zeta potential measurement; J. D. Clogston, A. K. Patri; Characterization of nanoparticles intended for drug delivery; 63-70; 2011

[39] Simultaneous plasticization and blending of isolated soy protein with poly (butylene succinate-co-adipate); J. Draou-Renoux, J. Dani, C. Douchain, K. Prashantha, M. F. Lacrampe, P. Krawczak; 7th International Conference on Polymers and Moulds Innovations (PMI-2016); 2016

[40] Thermal transitions in polymers; P. Ghosh; Premamoy; 2007

[41] Ductility of filled polymers; S. Bazhenov, J. X. Li, A. Hiltner, E. Baer; Journal of applied polymer science; Vol 52 N° 2; 243-254; 1994

[42] Nanoscale pore structureand mechanical property analysis of coal: An insight combining AFM and SEM images; Y. Li, J. Yang, Z. Pan, W. Tong; Fuel; Vol 260; 2020

[43] Studying the Fabrication and Characterization of Polymer Composites Reinforced with Waste Eggshell Powder; W. A. Alkaron, S. F. Hamad, M. M. Sabri; Advanced in Polymer Technology; Vol 2023 N° 1; 2023`

[44] Effect of eggshell powder as nucleating agent on the structure, morphology and functional properties of normal corn starch foams; Y. Xu, M. Hanna; Packing Technology and Science: An International Jouranl; Vol 20 N° 3; 165-172; 2007