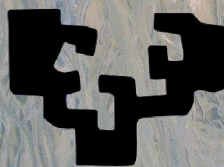


Jatorri berriztagarria duten zuntz zelulosikoz indarturiko polimero konpositeak

Ander Orue Mendizabal

Donostia, 2017

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Jatorri berriztagarria duten zuntz zelulosikoz indarturiko polimero konpositeak

Ander Orue Mendizabal-ek

Doktore gradua lortzeko aurkeztutako txostena

Donostia, 2017ko maiatza

Esker onak

Nahiz eta lan honetan momentu onak eta zailak igaro, beharbada, lan honen atalik zailenaren aurrean aurkitzen naiz zeren ez baitut hitzik aurkitzen nire esker ona adierazteko.

Lehenik eta behin, lan honetan zuzendari izan ditudan Aitor Arbelaiz eta Cristina Peña-Rodriguez doktoreak eskertu nahiko nituzke. Eskerrik asko nigan jarri duzuen konfiantzagatik eta baita ere, emandako aholku, laguntza, kritika eraikitzaile eta hurbileko tratuatik.

Arantxa Eceiza eta Jalel Labidi doktoreak ere eskertu nahi nituzke Universidad del Pais Vasco/ Euskal Herriko Unibertsitatean (UPV/EHU) lan egiteko eskaini dizkidaten lan kontratuengatik. Bestalde, UPV/EHU-ko Ikertuntzarako Zerbitzu Orokorrak (SGIker) emandako laguntza teknikoa eta giza babesak ere eskertu nahi ditut.

Ezin ahaztu “Materialak + Teknologiak” (GMT) taldeko kideak zeinei nire eskerrik beroena helarazi nahi didan beraien laguntza eta babesagatik. Nola ez, nire lagunei ere eskertu beharrean aurkitzen naiz zeren beti nire alboan baitaude eta azken hilabete hauek entretenigarriagoak izaten lagundu baitirate.

Amaitzeko, etxeak eta familia eskertu nahiko nituzke. Ama: eskerrik asko beti eman didazun laguntza eta babesagatik; Aita: nahiz eta 2011ko azaroaren 9an utzi gintuzun, ez da segundo bat ere pasa zutaz gogoratu ez garenik eta lana bereziki zuri eskaini nahi dizut; Iñaki eta Oinatz: eskerrik asko momentuero irribarre bat ateratzen laguntzen didazuelako eta eskaini didazuen sostenguarengatik.

Laburpena

Konpositeak prestatzeko erabiltzen diren polimero gehienek iturri ez-berriztagarriak dituzte abiapuntu, adibidez petrolioak. Hala eta guztiz ere, zenbait aplikazioetan polimero sintetikoak ordezkatzuz asmoz, biopolimeroak erabiltzeko interesa handitzen ari da zeren iturri berriztagarrietatik lortzen eta gehientsuenak biodegradagarriak baitira. Beraz, lanaren helburua biopolimeroak erabiltzea izan da jatorri berriztagarrietan oinarritutako materialak ekoizteko. Horretarako, batetik poli(azido laktikoa) (PLA) eraldatu da sisal zuntzak eta landare-olioak gehituz, eta bestetik, almidoi termoplastikoa (TPS) lortu eta nanozelulosaz indartu da.

Sisal zuntzen eta PLAREN arteko elkarrekintzak mugaturik daude. Hartaz, bien arteko atxikidura hobetzeko asmoz, sisal zuntzen gainazala eraldatu da. Horretarako, 2. Atalean, sisal zuntzak alkali, silano eta NaOH+silano konbinaketa tratamendu ezberdinez tratatu dira eta gainazal tratamendu ezberdinek, zuntzen propietateetan eta zuntza/matrizen atxikiduran duten eragina aztertu da.

3. Atalean, gainazal tratamendu ezberdinek PLA/sisal zuntz konpositeen propietate mekanikoetan eta ur absorzioan duten eragina aztertu da. Gainera, 3. Atalean ere, zenbait modelo mikromekaniko erabiliz, trakzio erresistentzia eta modulu balioen estimazioa burutu da.

Jatorrizko PLA eta prestatutako konpositeak oso hauskorak direnez, 4. Atalaren helburu nagusia, PLA polimeroan oinarritutako materiala lortzea da, zeinak jatorrizko PLAREN antzeko trakzio erresistentzia eta modulu balioak dituen baina hausturako deformazio balio altuagoa duen. Horretarako, jatorrizko PLA landare-olioez plastifikatu eta lorturiko nahasteen propietate termiko eta mekanikoak ezaugarritu dira. Bestalde, %10 landare-olioz plastifikaturiko PLA nahasteak, %30 NaOH tratamenduaz prestatutako sisal zuntzez indartu dira. Beraz, 4. Atal honetan, plastifikatzaile eta sisal zuntzen

konbinaketak laginen kristaltasun mailan, propietate termiko eta mekanikoetan duten eragina ere aztertu da.

5. Atalean, zuntz gainazal tratamendu ezberdinek PLAREN kristalizazio prozesuan nola eragiten duen aztertu da. Bestalde, 5. Atalean ere, suberaketa prozesuak jatorrizko PLAREN, landare-olio ezberdinez plastifikaturiko PLA nahastean, PLA/sisal zuntz eta PLA/landare-olio/sisal zuntz konpositeen propietate termiko eta mekaniko, kristaltasun maila eta laginen portaera dinamiko-mekanikoan duen eragina aztertu da.

Indartzaile dispersio egokia duten PLA/nanozelulosa konpositeak fundituan prestatzeko orduan hainbat zailtasun aurki daitezke eta ondorioz, 6. Atalean, almidoi termoplastikoan oinarritutako nanokonpositeak ikertu dira. Lehendabizi, almidoi termoplastikoa (TPS) prestatu da glizerina/ura erlazio ezberdinak erabiliz eta ondoren, TPS matrizerara zelulosa nanozuntz eduki portzentaia ezberdinak gehitu eta prestatutako sistemak ezaugarritu dira. Azkenik, 7. Atalean, ugaria eta merkea den hiri hondakina den papera erabili da zelulosazko nanozuntzen iturri bezala. Lehendabizi hondakin paperak alkali tratamendu ezberdinez tratatu dira, paperan aurkitzen diren kaltzita eta tinten osagaiak kanporatzeko asmoz. Jarraian, hidrolisi azido bidez, zelulosa nanokristalak isolatu, ezaugarritu eta tratamendu kimiko baldintza ezberdinek nanokristalaren propietateetan duten eragina aztertu da.

Aurkibidea

1. Atala: Berrikuspen bibliografikoa	1
1.1. Sarrera	3
1.2. Zuntz naturalen sailkapena	3
1.3. Landare zuntzen egitura	4
1.4. Landare zuntzen konposizio kimikoa	6
1.4.1. Zelulosa	6
1.4.2. Hemizelulosa	8
1.4.3. Lignina	9
1.5. Biopolimeroak	10
1.5.1. Almidoia	10
1.5.1.1. Almidoi termoplastikoa	12
1.5.2. Poli(azido laktikoa)	13
1.6. Plastifikatzaileak	14
1.6.1. Landare oleginosestatik eratorritako plastifikatzaileak	15
1.7. Zelulosaz indarturiko konpositeak	17
1.8. Zuntz lignozelulosikoen gainazal eraldaketa	18
1.8.1. Tratamendu kimikoak	19
1.8.1.1. Alkali tratamenduak	19
1.8.1.2. Silano tratamenduak	20
1.8.2. Tratamendu fisikoak	21
1.8.3. Tratamendu biologikoak	22
1.9. Bibliografia	23

2. Atala: Sisal zuntzen gainazal eraldaketa	31
2.1. Sarrera	33
2.2. Alderdi esperimentalak	33
2.2.1. Materialak	33
2.2.2. Zuntzen tratamendua	34
2.2.2.1. Alkali tratamendua	34
2.2.2.2. Silano tratamendua	34
2.2.2.3. NaOH+silano tratamendua	35
2.3. Zuntzen ezaugarritzea	35
2.3.1. Fourier transformatuaren espektroskopia infragorria	35
2.3.2. Mikroskopia optikoa	35
2.3.3. Analisi termograbitmetrikoa	35
2.3.4. Ukipen angelua eta gainazal energiaren determinatzeak	36
2.3.5. Dentsitate neurketak	37
2.3.6. Zuntzen trakzio saiakera	38
2.3.7. “ <i>Pull-out</i> ” saiakerak	39
2.4. Emaitzak eta eztabaida	40
2.4.1. Fourier transformatuaren espektroskopia infragorria	40
2.4.2. Analisi termograbitmetrikoa	42
2.4.3. Mikroskopia optikoa	43
2.4.4. Ukipen angeluen eta gainazal energiaren determinatzeak	45
2.4.5. Dentsitate neurketak	47
2.4.6. Zuntzen trakzio saiakuntzen neurketak	48
2.4.7. “ <i>Pull-out</i> ” saiakerak	52
2.5. Ondorioak	55

2.6. Bibliografia	57
3. Atala: PLA/sisal zuntz konpositeen propietate mekanikoak eta ur absortzioa	61
3.1. Sarrera	63
3.2. Alderdi esperimentalak	63
3.2.1. Materialak	63
3.2.2. Zuntzen tratamendua	63
3.2.3 Konpositeen prestaketa	64
3.2.4. Ezaugarritze teknikak	65
3.2.4.1. Konpositeen trakzio saiakerak	65
3.2.4.2. Ekorketako mikroskopio elektronikoa	65
3.2.4.3. Konpositea prozesatu osteko zuntzen diametro eta luzera	65
3.2.4.4. Konpositeen ur absortzioa	66
3.2.5. Konpositeen trakzio erresistentzia eta moduluaren estimazioa	67
3.2.5.1. Trakzio erresistentziaren estimazioa	67
3.2.5.2. Trakzio moduluaren estimazioa	68
3.3. Emaitzak eta eztabaida	69
3.3.1. Zuntz edukiaren eta gainazal tratamenduen eragina konpositeen propietate mekanikoetan	69
3.3.2. PLA/sisal zuntz konpositeen hausturako gainazalaren analisi morfologikoa	72
3.3.3. Zuntz diametro eta luzera neurrien analisisa	74
3.3.4. Trakzio erresistentziaren estimazioa	77
3.3.5. Trakzio moduluaren estimazioa	84
3.3.6. Konpositeen ur absortzioa	87
3.3.6.1. Ur absortzioaren eragina propietate mekanikoetan	91

3.4. Ondorioak	94
3.5. Bibliografia	97
4. Atala: Landare-olioz plastifikaturiko eta sisal zuntzez indarturiko PLA nahasteak	101
4.1. Sarrera	103
4.2. Alderdi esperimentalak	103
4.2.1. Materialak	103
4.2.2. Nahasteen prestaketa	103
4.2.3. Ezaugarritzea	104
4.2.3.1. Plastifikatzaileen migrazio saiakuntzak	104
4.2.3.2. Jotze saiakerak	105
4.2.3.3. ¹³ C-ren erresonantzia magnetiko nuklearra	105
4.2.3.4. Ekorketa diferentzialeko kalorimetria	106
4.3. Emaitzak	106
4.3.1. Landare-olioez plastifikaturiko PLA sistemak	106
4.3.1.1. Plastifikatzaileen migrazio saiakuntzak	106
4.3.1.2. PLA/landare-olio sistemen trakzio eta jotze propietateak	108
4.3.1.3. PLA/landare-olio sistemen hausturako gainazalaren analisi morfologikoa	110
4.3.1.4. Espektroskopia azterketak	113
4.3.1.5. Ekorketa diferentzialeko kalorimetria	117
4.3.1.6. Analisi termograbitmetrikoa	119
4.3.2. Plastifikaturiko PLA/sisal zuntz konpositeak	122
4.3.2.1. Ekorketa diferentzialeko kalorimetria	122

4.3.2.2. Trakzio eta jotze propietateak	124
4.3.2.3. Plastifikaturiko konpositeen hausturako gainazalaren analisi morfologikoa	126
4.4. Ondorioak	128
4.5. Bibliografia	130
5. Atala: Poli(azido laktikoa)n oinarrituriko sistemen suberaketa	133
5.1. Sarrera	135
5.2. Alderdi esperimentalak	135
5.2.1. Materialak	135
5.2.2. Ezaugarritzea	136
5.2.2.1. Polarizaturiko mikroskopia optiko	136
5.2.2.2. Analisi dinamiko-mekanikoa	136
5.3. Emaitzak eta eztabaida	137
5.3.1. Plastifikatu gabeko PLA/sisal zuntz konpositeak	137
5.3.1.1. Polarizaturiko mikroskopia optikoa	137
5.3.1.2. Analisi termikoa	138
5.3.1.3. Portaera dinamiko-mekanikoa	145
5.3.1.4. Hausturako gainazalaren analisi morfologikoa	150
5.3.1.5. Trakzio propietateak	152
5.3.2. Landare-olioz plastifikaturiko PLA nahasteak	155
5.3.2.1. Analisi termikoa	155
5.3.2.2. Hausturako gainazalaren analisi morfologikoa	157
5.3.2.3. Trakzio propietateak	159
5.3.3. Plastifikaturiko PLA/sisal zuntz konpositeak	160

5.3.3.1. Analisi termikoa	160
5.3.3.2. Analisi dinamiko-mekanikoa	163
5.3.3.3. Hausturako gainazalaren analisi morfologikoa	166
5.3.3.4. Trakzio propietateak	167
5.4. Ondorioak	169
5.5. Bibliografia	170
6. Atala: Almidoi termoplastikoa eta zelulosa nanozuntzetan oinarritutako konpositeak	173
6.1. Sarrera	175
6.2. Alderdi esperimentalak	175
6.2.1. Materialak	175
6.2.2. Almidoi termoplastikoen eta bionanokonpositeen prestaketa	176
6.2.3. TPS eta bionanokonposite filmen ezaugarritzea	177
6.2.3.1. X izpien difrakzioa	177
6.2.3.2. Analisi dinamiko-mekanikoa	178
6.2.3.2. Trakzio saiakerak	178
6.3. Emaitzak eta eztabaida	178
6.3.1. Artotik eratorritako almidoi eta almidoi termoplastikoaren ezaugarritzea	178
6.3.1.1. Fourier transformatuaren espektroskopia infragorria	178
6.3.1.2. Trakzio propietateak	180
6.3.1.3. Analisi termograbitmetrikoa	181
6.3.1.4. Ekorketa diferentzialeko kalorimetria	181
6.3.1.5. X izpien difrakzioa	184
6.3.1.6. Analisi morfologikoa	185

6.3.2. Bionanokonpositeen ezaugarritzea	186
6.4. Ondorioak	190
6.5. Bibliografia	191
7. Atala: Hondakin paperatik isolaturiko nanokristalak	193
7.1. Sarrera	195
7.2. Alderdi esperimentalak	195
7.2.1. Materialak	195
7.2.2. Zelulosa nanokristalen isolamendua	196
7.2.3. Ezaugarritzea	197
7.2.3.1. ^{13}C egoera solidoan burututako polarizazio gurutzaturiko erresonantzia magnetiko nuklearra	197
7.2.3.2. Ezaugarritze morfologikoa	197
7.2.3.3. Oinarrizko analisi kimikoa	198
7.3. Emaitzak eta eztabaida	200
7.3.1. Espektroskopiako emaitzak	200
7.3.2. X-izpien difrakzioa	205
7.3.3. Azterketa morfologikoa	209
7.3.4. Analisi termograbitmetrikoa	212
7.3.5. Oinarrizko analisi kimikoa	215
7.4. Ondorioak	218
7.5. Bibliografia	220
8. Atala: Ondorio orokorrak, etorkizunerako lan-ildoak eta argitalpenak	223
8.1. Ondorio orokorrak	225

8.2. Etorkizunerako lan-ildoak	228
8.3. Argitalpen eta kongresuen zerrenda	229
9. Atala: Eranskinak	237
9.1. Irudien zerrenda	239
9.2. Taulen zerrenda	247
9.3. Laburduren zerrenda	249
9.4. Ikurren zerrenda	251

1. ATALA

BERRIKUSPEN BIBLIOGRAFIKOA

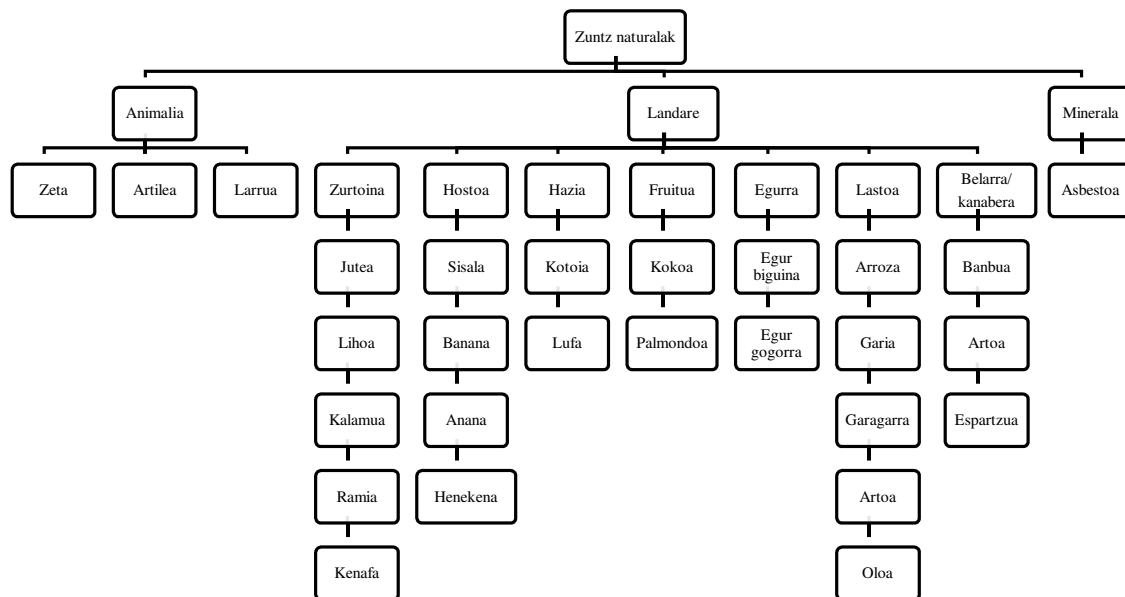
1.1. Sarrera

Azkeneko hamarkadetan, zuntz sintetiko indarturiko konpositeek aplikazio ezberdinetan erabiltzen diren materialen betebeharrak gainditu dituzte. Alabaina, krisi energetikoaren hazkuntzak eta gizartearen kontzientzia ekologikoak, material hauen erabilpena murriztea ekarri dute, zuntz naturalez indarturiko konposite guztiz biodegradagarrien ikerkuntza sustatuz [1]. Izan ere, zuntz lignozelulosikoak zenbait polimero indartzeko erabili daitezke, propietate egokiak dituzten material konpositeak lortuaz. Zuntz lignozelulosikoek erakusten dituzten propietateen artean, ondorengo hauek dira azpimarratu beharrekoak: dentsitate eta prezioa baxua, biodegradagarritasuna, berriztagarria eta birziklatzeko gaitasuna, prozesaketa erraza eta propietate espezifiko onargarriak [2-4].

Material konpositeen propietate mekanikoak, osagai bakoitzak aurkezten dituen propietateen eta zuntz/matrize arteko aldeartearen menpekoak dira. Tentsio indarrak, matrize eta zuntzaren aldeartetik transmititzen dira eta ondorioz, zuntzez indarturiko konpositeen portaera mekanikoa, beste zenbait aldagaien artean, zuntzaren eta matrizearen artean sortzen den aldearteko loturaren menpekoak dira [1]. Zuntz/polimero atxikidura eskasak, tentsio indarrak modu ez eraginkor batean transferitzea dakar eta horrek, material konpositeen trakzio erresistentzia balioen beherakada sortzen du. Ondorioz, zuntza eta matrize polimerikoaren arteko atxikidura hobetzeko proposatzen den bideetako bat, zuntz gainazalaren eraldatzea izan liteke.

1.2. Zuntz naturalen sailkapena

Zuntz naturalak, naturan aurki daitezkeen material berriztagarri ugartan agertzen dira [5,6]. Zuntz naturalak jatorriaren arabera sailka daitezke (**1.1. Irudia**) eta horrela mineral, animalia edota landare jatorria duten zuntz naturalak aurki daitezke [6]. Gainera, landare

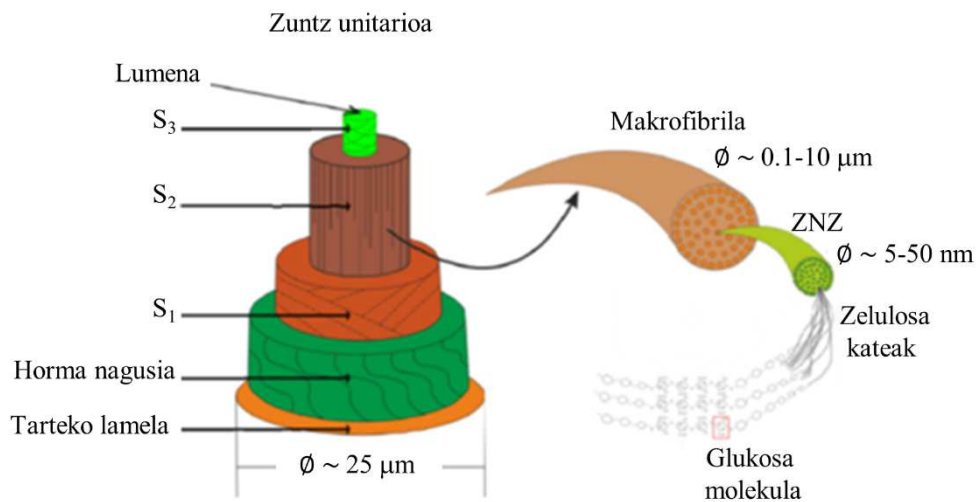


1.1. Irudia. Zuntz naturalen sailkapena.

jatorria duten zuntzen barruan, zuntza landarearen zein zatitatik (zurtoina, hostoa, hazia, fruitua, etab.) lortzen den kontuan hartuta, beste azpisailkapen bat egin daiteke [7].

1.3. Landare zuntzen egitura

Bibliografian, zuntz bakun edo unitarioen eta zuntz multzo edo sorten kontzeptuak sarri elkar nahasten dira. Zuntz bakun batek duen tamaina, landaren zelularen berdina da, hau da, zuntz bakun bat zelula bat da [8]. Aldiz, zelula multzoen tamaina hainbat aldagaien menpeko da, esaterako landarearen adina, zuntzen erauzketa eta fintze prozedurarena [8]. Landare zuntzek edo zuntz lignozelulosikoek maila ezberdinetan oinarritutako antolaketa hierarkikoa dute eta zenbait zelula bakunetan oinarritzen dira. Zuntz bakunek, 10-20 μm inguruko diametroa dute eta zelulosazko mikrofibrila fase batez eta lignina baita hemizelulosaz ere osatutako matrize batez osaturik daude [9]. Zuntz bakunak tarteko lamelaz gain, zelula horma nagusi batez, hiru zelula horma sekundarioz (S_1 , S_2 eta S_3) eta lumenaz osaturik daude. **1.2. Irudiak** landare zuntz unitario edo zelula bakun baten egituraren irudi eskematikoa aurkezten du.



1.2. Irudia. Landare zuntz-unitario baten egituraren irudi eskematikoa [10].

Zelula hormak, nagusiki zelulosan oinarritutako fibrilez eta fibrila hauek lotzen dituen hemizelulosa eta lignina matrize amorfoaz osatuta daude. Zelula horma guztiak beraien artean desberdinak dira, zeren zelula horma bakoitzak konposaketa eta zelulosa nanozuntzen orientazioa ezberdina aurkezten baitute [11]. Landare zuntz gehienetan, zelulosa nanozuntzak ardatz normalarekiko angelu bat osatzen dute, zeinari angelu mikrofibrilarra deritzon.

Zelula horma nagusiak lodiera txikia duen bitartean, horma sekundarioak zuntzaren diametroaren zati nagusia osatzen du [12]. Horma nagusia porotsua da eta osagai ez-zelulosiko gehienak bertan aurkitzen dira, proteinak, gatz inorganiko eta kolorea ematen duten konposatuak izan ezik [13]. S₂ horma sekundarioa, zelula hormen lodiera osoaren %80 baino gehiago da eta bertan kokatzen da materialen gehiengoa. Gainera, S₂ horma sekundarioa, helikoidalki kokaturiko zelulosa nanozuntzez eratuta dago nagusiki [14]. Nahiz eta horma sekundarioen osagai nagusia zelulosa den, txertaturiko zenbait lignina ere bertan aurki daiteke. Bestalde, horma nagusia eta horma sekundarioa anisotropiakoak dira, hau da, egitura norantzarekin aldakorra da [15].

1.4. Landare zuntzen konposizio kimikoa

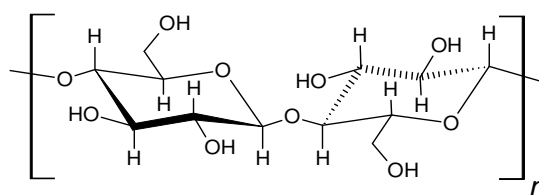
Landare zuntzen osagai nagusienak zelulosa, hemizelulosa eta lignina dira. **1.1. Taulak** sisal, liho eta kalamu zuntz lignozelulosikoen konposaketa kimikoa aurkezten du zeina “*Technical Association of Pulp and Paper Industry*” (TAPPI) arauak jarraituz determinatu den.

Zuntza	Zelulosa (%)	Lignina (%)	Hemizelulosa (%)	Bestelakoak (%)
Sisal	60-65	7-9	10-15	11-23
Kalamua	67-74	3-5	13-18	3-17
Lihoa	63-70	2-3	16-22	5-19

1.1. Taula. Sisal, liho eta kalamu zuntz lignozelulosikoen konposaketa kimikoa [16].

1.4.1. Zelulosa

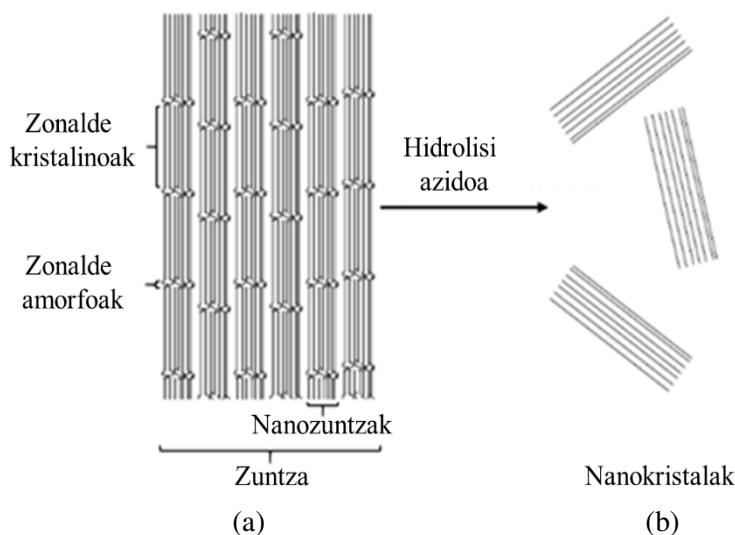
Zelulosa, zuntz lignozelulosikoen osagai nagusia, munduan aurkitzen den konposatu organikoa oparoena da eta egitura funtzioa betetzen du landare horma zelularrean [17,18]. Zelulosa masa molekular handiko polisakaridoa da eta D-glukopiranosita unitate errepikakorrez osatuta dago, non C₁ eta C₄ karbonoak β-1,4-glikosidiko loturaz elkarturik dauden [19]. **1.3. Irudiak** zelulosaren unitate errepikakorra erakusten du.



1.3. Irudia. Zelulosaren unitate errepikakorra.

Landare zelularen hormetan, zelulosa kateak egitura erdi-kristalino batean multzokaturik aurkitzen dira, nanozuntzak eratuaz. **1.4.a Irudi** eskematikoak zelulosa zuntz erdi-kristalinoaren egitura hierarkikoa erakusten du. Orokorrean, zelularen horma sekundarioan, 2-20 nm-ko diametroa eta 1-2 μm-ko luzera duten 36 zelulosa kate inguru bata bestearekiko modu paraleloan multzokaturik aurkitzen dira, zelulosa nanozuntzak

(ZNZ) eratuz, non alderdi kristalinoa eta amorfoa dituen [20,21]. Alderdi kristalino hauek, zelulosa nanokristalak (ZNK), 140-150 GPa-ko modulua eta 2-10 GPa-ko erresistentzia balioak erakusten dituzte [22-24]. Hartaz, beste zenbait abantailen artean, zelulosa nanokristalek propietate mekaniko espezifiko altuak eta propietate optiko apartak erakusten dituzte [25-29].



1.4. Irudia. (a) Zelulosa nanozuntz erdi-kristalinoaren egitura eta (b) hidrolisi azidoz isolaturiko zelulosa nanokristalaren irudi eskematikoa.

Gaur egungo nanomaterialak ekoizteko orduan, “*top-down*” estrategia erabiltzen da, non materialen tamaina txikituz egitura nanometrikoak lortzen diren [30]. Nanozelulosak isolatzeko modu ezberdinak topa daitezke bibliografian. Esate baterako, tratamendu mekanikoen bidez, zuntz suspentsio batetik abiatuz nanozelulosa lor daiteke. Tratamendu mekaniko hauetan, ebakidura indar handiak pairatzen dituzte zuntzek eta fibrilazioa prozesuaren bidez nanozelulosa isola daiteke [23,31]. Erabiltzen diren lehengai eta prestaketa metodo ezberdinen arabera (homogeneizagailua, mikro fluidifikatzailea, errota edo krio-apurtzea), lorturiko nanozelulosak morfologia eta itxura erlazio desberdinak eduki ditzake [32,33]. Fibrilazio prozesuan energia asko kontsumitzen da eta lan tenperatura altuak lortzen dira, zeinak zelulosa degrada dezaken. Hartaz, energia kontsumoa txikitzeko eta zuntz suspentsioen fibrilazio maila handitzeko, literaturan

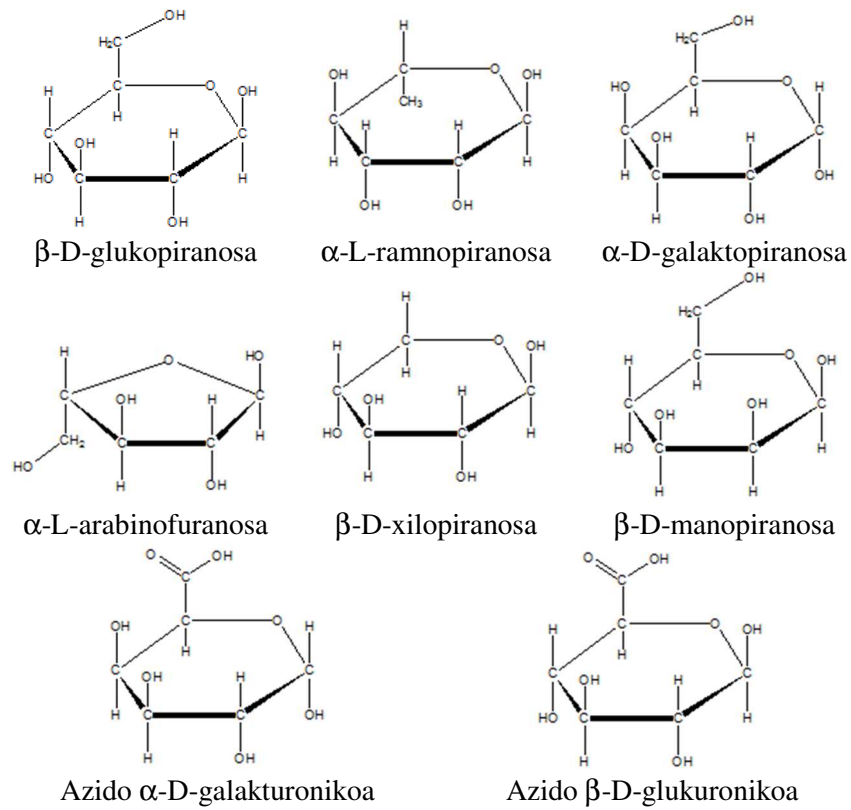
zenbait aurre tratamendu egitea proposatzen da, hala nola, tratamendu entzimatiakoak, 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-oxil erradikal (TEMPO) bidezko oxidatzea, azetilazioa, tratamendu azido eta basikoa, besteak beste [31,34-38].

Hala eta guztiz ere, gaur egun hidrolisi azido metodoa kontsideratzen da nanozelulosa lortzeko modurik eraginkorrena. Tratamendu kimiko egokiak konbinatuz, zuntz lignozelulosikoen osagai ez-zelulosikoak erauzi eta zelulosa isolatu daiteke, zelulosa I egitura kristalinoa mantenduaz [16,39]. Behin zelulosa isolaturik dagoenean, erreazio baldintza ezberdinak kontrolatuz, esaterako kontzentrazioa, tenperatura eta denbora, hidrolisi azidoa burutzen da eta zelulosaren alderdi amorfoa disolbatuaz, zelulosazko nanokristalak lortu daitezke. **1.4.b. Irudiak**, hidrolisi azidoaz isolaturiko zelulosazko nanokristalen irudi eskematikoa aurkezten du.

1.4.2. Hemizelulosa

Hemizelulosek, pentosa azukretan (D-xilosa eta L-arabinosa), hexosa azukretan (D-glukosa, D-galaktosa, D-manosa, L-ramnosa) eta azido uroniko unitateetan (azido D-galakturonikoa eta azido D-glukuronikoa) oinarritutako monosakarido konposizio heterogeneo dute [40]. **1.5. Irudiak** hemizelulosa osatzen duten azukre nagusiak aurkezten ditu.

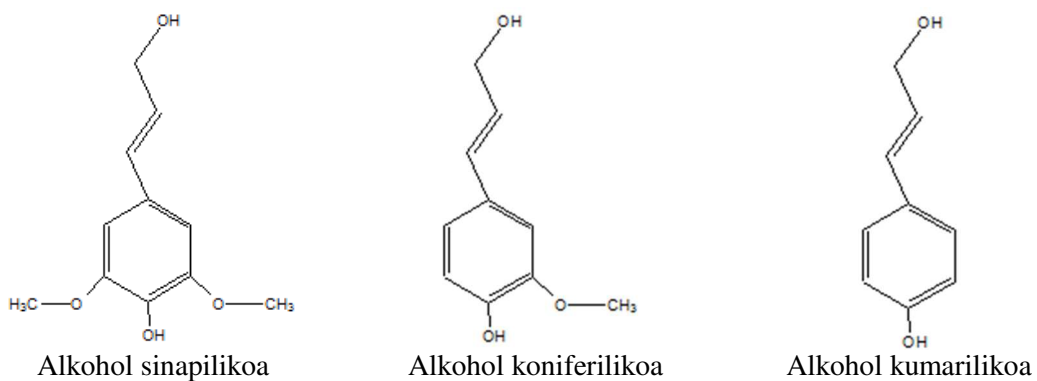
Sarritan, hemizelulosa landare horma zelularrerako euskarri den matrizearen osagai bezala adierazten da, eta landare zelulen hormen tarteko lamelan, horma nagusian eta zelulosan aberatsagoa den horma sekundarioan agertzen da [41]. Hemizelulosaren heterogeneotasunak polimero adarkatuen hedatzea dakar, landare zelula hormen barruan dimentsio eta konplexutasun berriak emanez [41]. Hala eta guztiz ere, hemizelulosaren polimerizazio maila zelulosarena baino 10-100 aldiz txikiagoa izan ohi da [11].



1.5. Irdia. Hemizelulosa osatzen duten azukre nagusiak.

1.4.3. Lignina

Ligninak, landare zelula hormetan aurkitzen eta oso konplexua diren sareturiko konposatu fenolikoak dira. **1.6. Irdiak** lignina osatzen duten hiru fenil-propano unitate nagusiak aurkezten ditu. Unitateen artean ematen diren C-C edo C-O-C loturen ondorioz, hiru dimentsiotako egitura konplexua eratzen dute.



1.6. Irdia. Ligninaren hiru osagai nagusiak.

Bere funtzio nagusia, zelulosa zuntzak elkarlotzea da, hots, zementu moduan jokatzen du eta gainera landare zelularen hormari zurruntasuna emateaz gain, hezetasuna eta mikrobioen aurkako babesa eskaintzen du [40].

1.5. Biopolimeroak

Konpositeak prestatzeko erabiltzen diren polimero gehienek iturri ez-berriztagarriak dituzte abiapuntu, adibidez petrolioia. Hala eta guztiz ere, zenbait aplikazioetan polimero sintetikoak ordezkatzuz asmoz, polimero naturalak erabiltzeko interesa handitzen ari da [13,42,43]. Polimero naturalen edo biopolimeroen erabilera interesgarria izan daiteke, zeren polimero hauek iturri berriztagarrietatik lortzen eta gehientsuenak biodegradagarriak baitira [44,45].

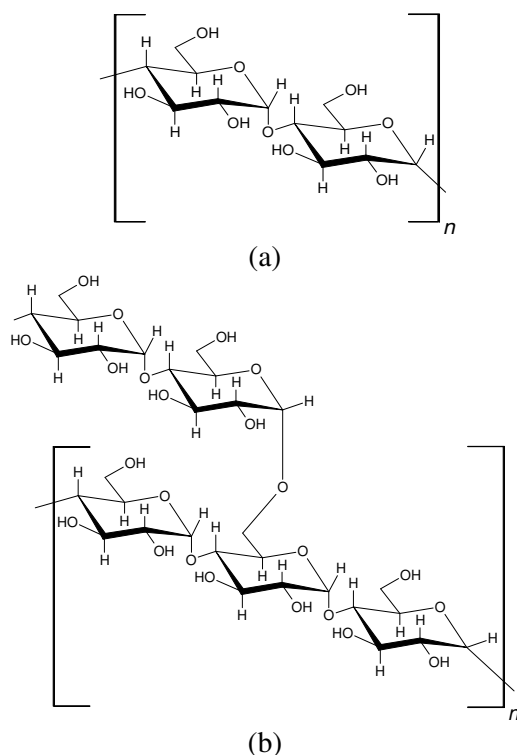
Biopolimeroen artean, polisakaridoak, zelulosa eta almidoia besteak beste, etorkizun handiko hautagaiak kontsideratzen dira, beraien biodegradagarritasuna, ugaritasuna eta izaera berriztagarriaren ondorioz [46,47]. Bestalde, poli(azido laktikoa) (PLA), zeina nekazaritza lehengai berriztagarrietatik lortzen den, polimero komertzial, guztiz biodegradagarria eta industria plastikoan etorkizun handienetarikoa duen polimero biodegradagarria da zeinak propietate interesgarriak aurkezten dituen [48,49].

1.5.1. Almidoia

Almidoia, landareetan bakarrik agertzen den erreserba polisakarido garrantzitsu eta giza elikadurako gluzido iturri nagusia da. Gainera, almidoia, polimeroen teknologian erabili daitekeen erabilera anitzeko materialik garrantzitsuena da. Adibidez, polimero sintetikoen ekoizpenean erabiltzen diren etanola, azetona eta azido organiko ezberdinetan bihurtu daiteke. Bestetik, hartidura prozedura bidez biopolimero ezberdinak ekoiztu edota hidrolisi prozesuaren ondorioz, monomero edo oligomeroak lortu daitezke.

Azkenik, almidoia errektibo ezberdin askotan txertatu daitekeen materiala da, zeinak material polimeriko ezberdinak garatzeko erabiliko diren lehengaiak izango diren [50].

Almidoi iturri nagusienak, zerealak (arroza, garia eta artoa) eta tuberkuluak (patata eta manioka) dira, eta almidoia iturriaren arabera, almidoi pikorrek forma eta neurri ezberdinak izan ditzakete [50]. Almidoi pikorrak bi polisakarido ezberdinez, amilosa eta amilopektina, osaturik daude (**1.7. Irudia**).



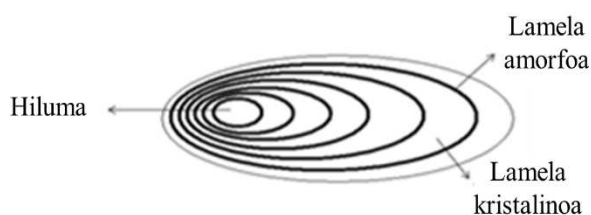
1.7. Irudia. (a) amilosa eta (b) amilopektina polisakaridoen egitura.

Orokorrean, almidoia osatzen duen osagai nagusia amilopektina da. Horrela, amilosa edukia %20-30 inguruan aldakorra izaten den bitartean, amilopektinaren edukia %70 inguruan mantentzen da. Halaber, amilosa edukian aberatsak diren almidoia ere aurki daitezke, non amilosa edukia %50-70 bitartekoa den [51]. Amilosa, masa molekular handiko polisakarido lineal bat da eta anhidro-D-glukosa unitatez osatuta dago, non C₁ eta C₄ karbonoak α -1,4-D-glikosidiko loturaz elkarturik dauden. Bestalde, amilopektina zeina almidoia duen izaera kristalinoaren erantzulea den, masa molekular handiko polisakarido adarkatua da eta polisakarido hau ere amilosa bezala, anhidro-D-glukosa

unitateez osatua dago, baina α -1,4-D-glikosidiko loturaz gain, gutxi gorabehera 20 unitatetako tartean, C₁ eta C₆ karbonoen artean α -1,6-D-glikosidiko loturak ditu [50,52].

Bestalde, almidoia aurkezten duen izaera erdi-kristalinoa oso ezaguna da eta bere ezaugarriarik garrantzitsuenak, zonalde kristalino eta amorfoen txandakatzea da.

1.8. Irudiak aurkezten duen moduan, lamela kristalino eta amorfoen txandakatzea honako modu honetan definituta geratzen da [50].



1.8. Irudia. Almidoi pikorren egituraren irudi eskematikoa.

1.5.1.1. Almidoi termoplastikoa

Almidoia, temperatura eta indar mekaniko egokiak erabiliz plastifikatzaileekin batera prozesatzen denean, almidoi pikorren barruan eraldaketa gertatzen da eta lorturiko materiala, almidoi termoplastikoa (TPS) bezala ezagutzen da [53]. Hortaz, almidoi termoplastikoa lortzeko garaian, ezinbestekoa da almidoi pikorrak plastifikatzaileen, prozesatze tenperaturaren eta ebakidura indarren bidez gelatinizatzea [52]. Gelatinizazio prozesuan, eragin handia izango dute prozesaketan zehar materialak pairaturiko ebakidura-indarrak, tenperaturak eta gehitu diren plastifikatzaileek. Plastifikatzaile moduan, gehienetan ura eta glizerina edota hainbat poliol ezberdinen nahasteak erabiltzen diren arren, nitrogenoa duten bestelako konposatuak, hala nola, urea, amoniotik eratorritako konposatuak, aminak, etab. ere erabil daitezke [54]. Almidoia, ura edo hidrogeno zubiak eratzeko gai den bestelako disolbatzaile organiko batean berotzen denean, almidoiaren alderdi amorfoak ura xurgatu eta almidoi pikorrak puztu egiten dira,

almidoiak aurkezten duen egitura kristalinoa galduaz. Ondorioz, almidoi pikorrek erakusten duten birrefringentzia galduko dute eta material guztiz amorfoak lortuko dira [55,56]. Almidoi pikorrek birrefringentzia galtzen duten temperaturari, gelatinizazio tenperatura deitzen zaio eta almidoiaren jatorriaren arabera izaten da [55]. Berotze jarraia ondoz, almidoi pikorrek puzteko joera dute, eta ondorioz, kristalak desegiten dira mugimendu molekularra handituaz, zeinak amilosa eta amilopektinaren erabateko bereizketa sortzen duen [57].

Almidoi termoplastikoa, material biodegradagarria izateaz gain, material berriztagarria, malgua eta gaur egun erabiltzen diren moldeaketa prozesaketa ezberdinetara egokitu daitekeen materiala da [58,59]. Ondorioz, almidoi jatorri duten polimero hauek erabilera industrial anitzetan erabili daitezke, hala nola, film malguak, karameluen erretiluak, konposta egiteko poltsak, landare ontziak, estaldurak, botiken horniketarako kapsulak eta elikagaietarako ontziak egiteko industrian [60]. Alabaina, almidoetik eratorriko polimeroek hainbat aplikazioetan erabiltzeko mugak aurkezten dituzte, adibidez, urarekiko sentikortasun handia, zenbait gasekiko iragazkortasuna handia eta plastifikatzaileen migratze gaitasuna altua kasu [61-63].

1.5.2. Poli(azido laktikoa)

Nekazari produktu ezberdinen ekoizpenak, karbohidratoetan, hots azukrea, aberats diren nekazal-hondakin askoren sorrera dakar. Azukre hauek, biopolimero askoren ekoizpenerako hartidura substratu izan daitezke eta horrela, nekazal industrian sortzen den arazo handi bati, alegia hondakinen tratatzeari, irtenbide bat ematen zaio [64]. Azukre hauen hartiduraren ondorioz sortu daitekeen produktuetako bat, poli(azido laktikoa) (PLA) da, zeina aplikazio ezberdinetan erabiltzen eta petrolio jatorria duten hainbat polimero ordezkatzeko gaitasuna duen biopolimero den [65].

Poli(azido laktikoa), bilgarrien industrian eta “eko” konpositeen alorrean gehien erabiltzen den biopolimeroetako bat da. PLA, azido laktikoaren polimerizazioz sortzen da, zeina karbohidratoetan aberats diren konposatuetatik, hala nola, zelulosa eta almidoia (patata, artoa, garia, etab.) eta hartzidura prozesuen bidez lortzen den polimero naturala den [66,67]. Estereokimika egituran oinarrituta, poli(azido laktikoa) modu erraz batean eraldatu daiteke, izan ere L- edo D- isomeroetan oinarritutako pisu molekular handiko polimero amorfo edo kristalinoak lor daitezke [65,68]. Horrela, L-isomeroa %93 edo gehiago duen PLA polimeroa erdi-kristalinoa izango den bitartean, %50-93 L-isomeroa duen PLA polimeroa amorfoa izango da [65,69].

Poli(azido laktikoa), gaur egun industrian erabiltzen diren polimeroen prozesaketa teknika ezberdinez prozesatu daiteke [67]. Hala ere, PLA polimeroak hainbat industrial aplikazio ezberdinetan erabiltzeko desabantailak aurkezten ditu, esaterako prezio altua, hauskortasun altua, jotze erresistentzia txikia eta deformazio termo-mekanikoak jasateko gaitasun txikia [3,66,70,71]. Hartaz, PLA polimeroaren hauskortasuna txikitzeko modu egoki bat plastifikatzaileen erabilera da.

1.6. Plastifikatzaileak

Plastifikatzaileen funtzio nagusia, beira trantsizio tenperatura (T_g) jaitea da, polimeroen malgutasuna eta prozesaketa hobetzeko [72,73]. Orokorrean, plastifikatzaileen gehitzeak materialen gogortasuna eta modulu elastikoa txikiagotzen duten bitartean, hausturako eta jotzeko erresistentzia handiagotzen dute [74]. Gainera, plastifikatzaileek beste zenbait propietateetan ere eragin dezakete, hala nola, kristalizazioan, fusio tenperaturan, gasekiko iragazkortasunean, degradazio abiaduran, etab. [75].

Azkeneko hamarkadan, mundu osoan zehar, batez beste, urteko 6.4 millioi tona plastifikatzaile ekoiztu dira [76]. Alabaina, 2018. urtean, plastifikatzaileen urteroko

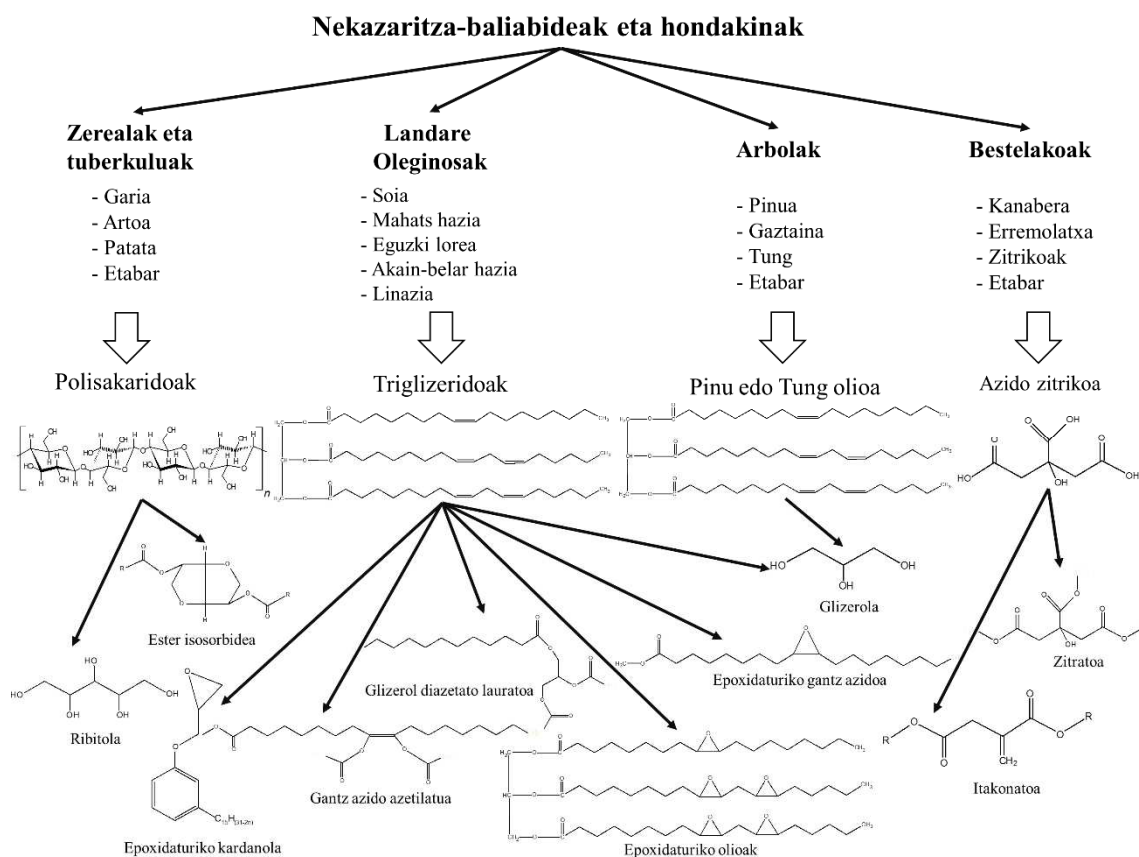
eskariak 13.2 millioi tonako muga gaindituko duela aurreikusi da [77]. Ondorioz, plastifikatzaile berrien bilaketa gaur egungo zientzialarien helburu izaten jarraitzen du. Horrela, migrazio maila baxuko eta toxikotasun txikiko plastifikatzaileen interes hazkuntzaren ondorioz, zientzialariek bioplastifikatzaileetan ipini dute arreta, zeinak landare-olio, zitrato eta azukreetatik eratorri diren [74,78]. Bioplastifikatzaile egoki batek honako puntu hauek bete behar ditu: (i) toxikoa ez izatea, (ii) polimeroekin nahaskortasun ona edukitzea, (iii) ohiko plastifikatzaileak bezain eraginkorrak izatea, (iv) polimeroaren lixibiazioaren aurkako erresistentzia altua erakustea eta (v) merkea izatea [74].

Biopolimeroen eta matrize hidrofilikoen plastifikatzaile natural ohikoena ura izan ohi da [79-81]. Alabaina, **1.9. Irudian** ikusten den moduan, hainbat bioplastifikatzaile ezberdin nekazal industrial sortzen diren produktu eta hondakinetatik ere sor daitezke [82].

1.6.1. Landare oleginostatik eratorritako plastifikatzaileak

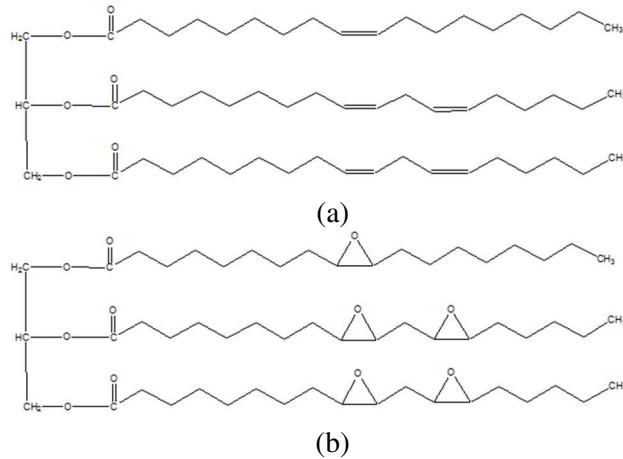
Landare-olioak, plastifikatzaile berriztagarriak sortzeko etorkizun handiko materialak dira zeren toxikotasun maila baxua, biodegradagarritasun eta erabilgarritasun handia erakusten baitute. Landare eta hazte baldintzen ondorioz, gantz azido konposizio ezberdinak erakusten dituzte [83]. Landare-olioak, kimikoki, glizerinaz eta hainbat gantz azidoz osaturiko triglizeridoak dira (**1.10.a Irudia**).

Landare-olioek bi ezaugarri kimiko garrantzitsu aurkezten dituzte zeinak plastifikatzaile ahalmen egokia izatera ahalbideratzen dituen: (i) gantz azidoak polimero kateen artean tartekatu daitezke, tarte intramolekularra handituaz eta kateei mugikortasuna emanaz eta (ii) ester taldeak polimero kateekin interakzionatu dezakete lotura fisiko ahulak sortuaz eta bi osagaien artean bateragarritasuna handituaz.



1.9. Irudia. Nekazari baliabideetatik abiatuz bioplastifikatzaileak lortzeko iturri ezberdinak.

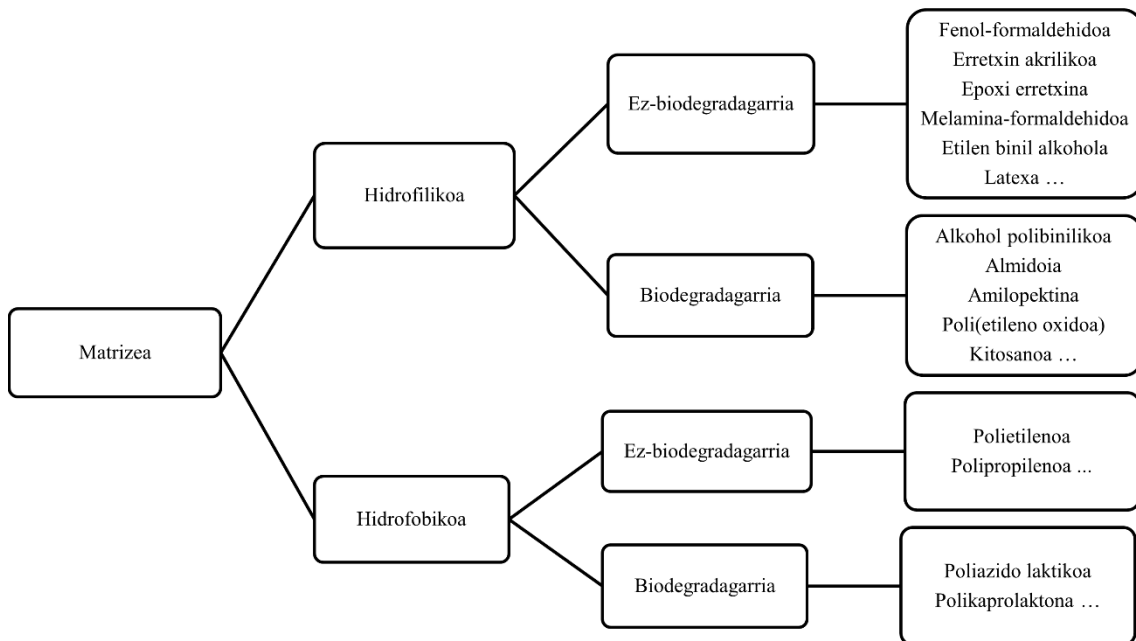
Bestalde, landare-olioek beraien triglicerido egituran zehar talde errektiboak, ester taldeak eta lotura bikoitzak, aurkezten dituzte eta talde errektibo hauen eraldatzeak, polimero matrizearen eta plastifikatzaileen bateragarritasuna handitu lezake. Adibidez, epoxidazio errektzioen ondorioz, kate alifatikoan dauden C=C loturak epoxidatu daitezke (1.10.b Irudia) eta ondorioz, migrazio baxuko eta lurruntze eskaseko plastifikatzaileak eratu daitezke [67,71,84]. Horrela, epoxidaturiko olioak lortzen dira non epoxi talde funtzionalak PLAREN –OH eta –COOH talde funtzional errektiboekin errektzionatu dezaketen [71,85,86].



1.10. Irudia. (a) Oinarrizko triglizeridoaren eta (b) epoxidaturiko olioaren egituraren irudi eskematikoa.

1.7. Zelulosaz indarturiko konpositeak

Zelulosan oinarritutako konpositeak prestatzeko polimero asko eta moldeaketa teknika desberdinak erabili daitezke. Zelulosaz indarturiko polimero matrizearen hidrofobizitatea eta biodegradagarritasuna kontuan izanik, matrize polimerikoak **1.11. Irudian** azaltzen diren moduan sailka daitezke.



1.11. Irudia. Konpositeetan erabili daitezkeen matrizeen sailkapena.

Hainbat zientzialariek, jatorri berriztagarrietan oinarritzen diren konpositeen sorkuntzara bideratu dituzte beraien ikerkuntza lanak. Alabaina, indartzaile moduan erabil daitezkeen

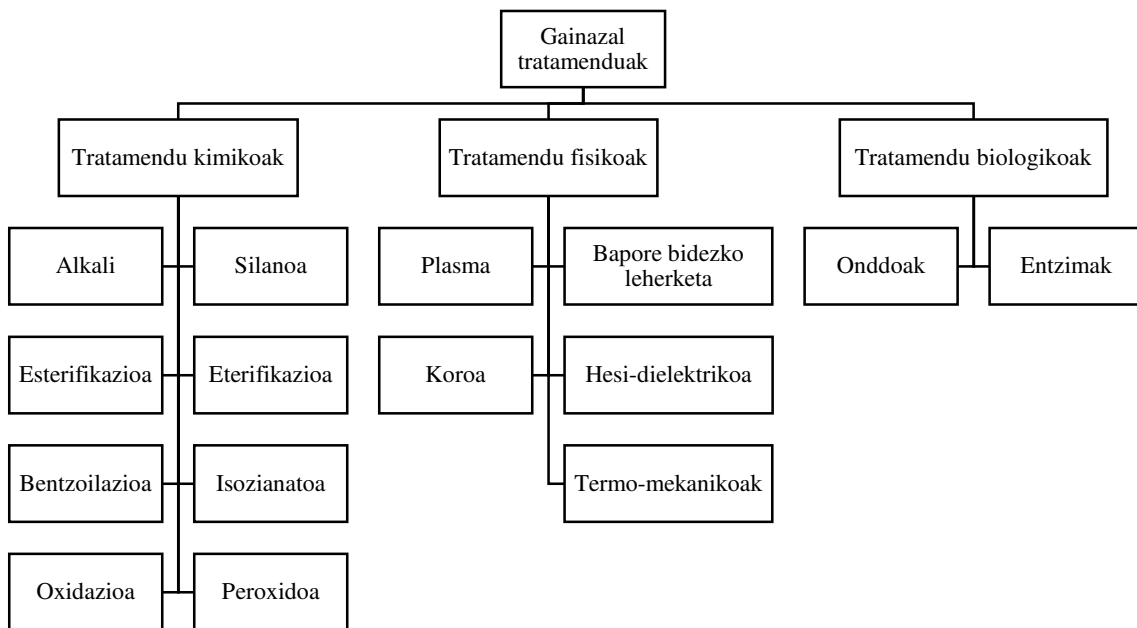
zuntz naturalek aurkezten dituzten desabantaila nagusienak, polimero hidrofobikoekin erakusten duten bateragarritasun txikia edota atxikidura ahula dira. Zuntza/polimero atxikidura eskasak tentsio indarrak modu ez eraginkor batean transferitzea dakar eta horrek konpositeen erresistentzia balioen beherakada ekartzen du. Ondorioz, gabezia hau gainditzeko asmoz, zuntzen gainazala tratamendu ezberdinez eraldatu behar da.

1.8. Zuntz lignozelulosikoen gainazal eraldaketa

Material konpositeak garatzeko orduan, indartzaile moduan erabiltzen diren zuntz naturalek interes handia bereganatu dute azken urteetan, baina beraien izaera hidrofilikoa, matrize hidrofobikoekiko duten bateragarritasuna txikiagotzen du eta ondorioz propietate mekaniko eskaseko material konpositeak sortzen dira [3,4]. Zuntz lignozelulosiko eta poliolefinazko matrizeetan oinarrituriko hainbat ikerketa lanek, zuntz lignozelulosikoaren eta polimero matrizeen, esate baterako polipropilenoa (PP) edo polietilenoa (PE), arteko atxikidura oso ahula dela erakusten dute [4,87,88]. Alabaina, beste polimero matrize batzuk, hala nola, PLAk, PPK eta PEk baino polartasun handiagoa erakusten du ester talde funtzionalen presentziaren ondorioz [89,90], eta hidrogeno zubi loturak era ditzake zuntz lignozelulosikoen hidroxilo talde funtzionalekin. Gainera, literaturan ikusi den arabera, PLA eta zuntz lignozelulosikoek antzeko gainazal tentsio balioak erakusten dituzte, bi osagaien arteko bustikortasuna egokia dela iradokiaz [90-92]. Nahiz eta bi osagaien arteko bustikortasuna egokia izan, PLA eta zuntz lignozelulosikoen arteko atxikidura ez da nahikoa indartsua konpositeen erresistentzia hobetzeko.

Polimero matrizearen eta zuntz lignozelulosikoen arteko atxikidura honako modu hauetan hobetu daiteke: (i) zuntzaren gainazala eraldatuaz, (ii) polimeroa eraldatuaz edota (iii) polimeroa eta zuntzaren gainazala aldi berean eraldatuaz. Hartaz, zuntzen

gainazalaren eraldaketa ezinbestekoa da zuntz lignozelulosikoen izaera hidrofilikoa urritzeko, zuntzaren eta matrizearen arteko bustikortasuna hobetzeko eta baita ere zuntza/matrize atxikidura hobetzeko [11,93]. Literaturan, zuntz lignozelulosikoei hainbat gainazal tratamendu ezberdin burutu zaie, hala nola, tratamendu kimikoak [4,94-99], tratamendu fisikoak [100-102] eta tratamendu biologikoak [103,104]. Tratamendu kimikoek, zuntzen zelula hormen izaera modu iraunkorrean aldatzen duten bitartean [19,105], tratamendu fisikoek, zuntz lignozelulosikoen egitura eta gainazal propietateak eraldatzen dituzte [19]. Aldiz, tratamendu biologikoetan mikroorganismo ezberdinak erabiltzen dira, nagusiki onddoak eta entzimak zeinak zuntz lignozelulosikoen konposatu ezberdinak degradatzen dituzten [106]. **1.12. Irudiak** zuntzen gainazala eraldatzeko erabiltzen diren gainazal tratamendu nagusiak laburbiltzen ditu.



1.12. Irudia. Zuntzen gainazala eraldatzeko erabiltzen diren tratamendu nagusiak.

1.8.1. Tratamendu kimikoak

1.8.1.1. Alkali tratamenduak

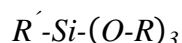
Alkali tratamendua, zuntz lignozelulosikoa eta polimero matrizearen arteko atxikidura hobetzeko erabiltzen den tratamendu erraza eta eraginkorra da [107]. Alkali

tratamenduetan, zuntz lignozelulosikoak NaOH edo KOH disoluzioan murgiltzen dira denbora jakin batez. Alkali tratamenduak osagai ez zelulosikoak kanporatzeaz gain, zelulosaren egitura depolimerizatu lezake zelulosaren alderdi kristalinoak ageriago geratzen direlarik [108-110].

Alkali tratamenduek zuntz lignozelulosikoen propietateetan duten eragina, alkali tratamendu baldintza ezberdinen, hala nola, tenperatura eta NaOH kontzentrazioa, menpekoak dira [111]. Izan ere, alkali tratamendu baldintza gogorregiek, zuntzen egitura kaltetu lezakete zuntzen propietateak kaltetuz [108,112]. Hortaz, aipatu diren baldintzak, tratamendu eraginkor baten giltzarri dira eta zuntz bakoitzaren kasurako optimizatu beharrekoak.

1.8.1.2. Silano tratamenduak

Silanoa, erabilera anitzeko akoplamendu agente kimikoa da, zeinak zuntz lignozelulosikoen eta polimero matrizeen arteko atxikidura hobetu dezakeen [113]. Silanoa, talde funtzional anizdun molekula da, zeinak lotura kimiko bat sor dezakeen zuntzaren gainazalarekin siloxano zubia eratuaz. **1.13. Irudiak** silano akoplamendu agente kimiko baten oinarritzko egitura aurkezten du.

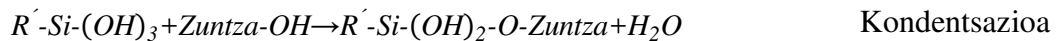
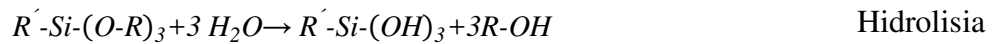


1.13. Irudia. Silano agente kimiko baten oinarritzko egitura.

Silanoek uraren aurrean silanolak eratzen dituzte hidrolisi erreakzioaz. Kondentsazioa prozesuari esker, silanol talde funtzional erreaktiboek, zelulosaren hidroxilo taldeekin erreakzionatu dezakete. Azkenik, silano tratamenduaz trataturiko zuntzak eta polimero matrizea nahasten direnean, silanoan dauden talde funtzional erreaktiboek matrizean dauden talde funtzionalekin erreakzionatu dezakete [114,115]. Hortaz, garrantzitsua da zuntzen eta matrizearen talde funtzionalekin erreakzionatu dezakeen silano akoplamendu

agente kimikoa egokia aukeratzea, indarrak matrizearen eta zuntzaren artean era eraginkorrean transmititu eta ondorioz, konpositeen propietate mekanikoak hobetzeko.

1.14. Irudiak, silano akoplamendu agente kimikoaren eta zuntz lignozelulosikoen artean gertatzen den erreakzioa eskema posiblea aurkezten du.



1.14. Irudia. Silano agente kimikoa eta zuntz lignozelulosikoen kasurako proposaturiko erreakzio eskema.

Silano agente kimikoaren kontzentrazioa, erabilitako ingurunea (ura, disolbatzaile organikoak edo nahasteak), erreakzio denbora, lehortze tenperatura eta denbora garrantzi handiko parametroak dira, eta kontuan hartu beharreko aldagaiak dira silano tratamenduak burutzerako orduan [116].

1.8.2. Tratamendu fisikoak

Tratamendu fisikoek, ez dute zuntz lignozelulosikoen konposizioa aldatzen baina zuntzen egitura eta gainazal propietateetan aldaketa nabariak eragiten dituzte. Normalki, tratamendu fisikoak egokitze etapa bezala erabiltzen dira, ondoren tratamendu kimikoak burutuz [117]. Tratamendu fisikoen laguntzaz, zuntz sortak zuntz bakunetan bereizi edo zuntzaren gainazala eraldatu daiteke [118]. Horrela, bapore bidezko leherketa bezalako tratamenduak zuntz sortak zuntz bakunetan bereizi nahi direnean erabili ohi dira. Aldiz, plasma tratamendua, hesi-dielektrikoko deskargaren teknika eta koroa-deskargaren tratamendua zuntzen gainazala eraldatu nahi denean erabiltzen dira.

1.8.3. Tratamendu biologikoak

Tratamendu biologikoek hainbat abantaila aurkezten dituzte, esaterako energia eskakizun baxuak edota ingurumenarekin baldintza ez hain kaltegarriak erabiltzea eta ondorioz, tratamendu mota hauek etorkizun handiko tratamenduak dira [119]. Tratamendu mota hauetan zenbait onddo, bakterio eta entzima ezberdinak erabiltzen dira zuntz lignozelulosikoak tratatzeko orduan [120], eta zuntz lignozelulosikoa osatzen duten osagaiak era selektibo batean kanpora ditzakete [104].

1.9. Bibliografia

- [1] Praveen KM, Thomas S, Grohens Y, Mozetic M, Junkar I, Primc G, Gorjanc M. *Appl Surf Sci* (2016);**368**:146–56.
- [2] Yu Y, Huang X, Yu W. *Composites, Part B* (2014);**56**:48–53.
- [3] Lu T, Liu S, Jiang M, Xu X, Wang Y, Wang Z, Gou J, Hui D, Zhou Z. *Composites, Part B* (2014);**62**:191–7.
- [4] Arbelaiz A, Fernandez B, Ramos JA, Retegi A, Llano-Ponte R, Mondragon I. *Compos Sci Technol* (2005);**65**:1582–92.
- [5] Majeed K, Jawaid M, Hassan A, Abu Bakar A, Abdul Khalil HPS, Salema AA, Inuwa I. *Mater Des* (2013);**46**:391–410.
- [6] Saba N, Tahir P, Jawaid M. *Polymers* (2014);**6**:2247–2273.
- [7] Torres FG, Ochoa B, Machicao E. *Int Polym Proc* (2003);**18**:33-40.
- [8] Vincent JFV. *Appl Comp Mater* (2000);**7**:269-271.
- [9] Arbelaiz, A. (Ph. D. thesis) (2006). *Jatorri berriztagarria duen lino zuntz eta termoplastiko matrizeaz osaturiko konpositeak*. Donostiako Unibertsitate Eskola Politeknikoa.
- [10] Mondragon, G. (Ph. D. thesis) (2015). *Landare zuntzetatik isolaturiko nanozelulosa eta jatorri berriztagarria duen gelatinan oinarrituriko bionanokonpositeak*. Donostiako Eskola Politeknikoa.
- [11] Bledzki, AK, Gassan J. *Prog Polym Sci* (1999);**24**:221-274.
- [12] Bos HL, Van den Oever MJA, Peters OCJJ. *J Mater Sci* (2002);**37**:1683-1692.
- [13] Dufresne A. Cellulose-Based Composites and Nanocomposites. In Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Belgacem MN, Gandini A (Eds). Elsevier edition, 401-18.
- [14] Kamel S. *Exp Polym Lett* (2007);**1**:546-575.

- [15] Morvan C, Andème-Onzighi C, Girault R, Himmelsbach DS, Driouich A, Akin DE. *Plant Physiol Bioch* (2003);**41**:935-944.
- [16] Mondragon G, Fernandes S, Retegi A, Peña C, Algar I, Eceiza A, Arbelaiz A. *Ind Crops Prod* (2014);**55**:140-148.
- [17] Allaby M (1998) A dictionary of Plant Sciences (2nd edition). Oxford University Press, Oxford.
- [18] Daintith J (2000) A dictionary of chemistry (4th edition). Oxford University Press, Oxford.
- [19] Zhou Y, Fan M, Chen L. *Composites Part B* (2016);**101**:31-45.
- [20] Azizi Samir MAS, Alloin F, Paillet M, Dufresne A. *Macromolecules* (2004);**37**:4313-4316.
- [21] Vincent JFV. *J Exp Biol* (1999);**202**:3263-3268.
- [22] Helbert W, Cavaille JY, Dufresne A. *Polym Compos* (1996);**17**:604–611.
- [23] Nakagaito AN and Yano H. *Appl Phys A-Mater* (2004);**78**:547–552.
- [24] Takagi H, Nakagaito AN, Shahril M, Bistamam A. *J Reinf Plast Compos* (2013);**32**:1542-6.
- [25] Oksman K, Sain M. (2006). In *Cellulose nanocomposites: processing, characterization, and properties* (ACS Symp. Ser. 938), Oksman, K., Sain, M. (Eds). American Chemical Society, Washington DC.
- [26] Wu Q, Meng Y, Concha K, Wang S, Li Y, et al. *Ind Crops Prod* (2013);**48**:28-35.
- [27] de Souza Lima MM, Borsali R.. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. *Macromol Rapid Commun* (2004);**25**:771-787.
- [28] Zaini LH, Jonoobi M, Tahir PM, Karimi S. *J. Biomater Nanobiotechnol* (2013);**4**:37-44.

- [29] Kargarzadeh H, Ahmad I, Abdullah I, Dufresne A, Zainudin SY, eta kideak. *Cellulose* (2012);**19**:855-866.
- [30] Azeredo HMC. *Food Res Int* (2009);**42**:1240-1253.
- [31] Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, Bras J. *Carbohydr Polym* (2012);**90**:735-764.
- [32] Bras J, Viet D, Bruzzese C, Dufresne A. *Carbohydr Polym* (2011);**84**:211-215.
- [33] Svagan AJ, Azizi Samir MAS, Berglund LA. *Ad Mater* (2008);**20**(7): 1263-1269.
- [34] Siró I, Plackett D. *Cellulose* (2010);**17**:459-494.
- [35] Henriksson M, Henriksson G, Berglund LA, Lindstrom T. *Eur Polym J* (2007);**43**:3434-3441.
- [36] Saito T, Nishiyama Y, Putaux JL, Vignon M, Isogai A. *Biomacromolecules* (2006);**7**:1687-1691.
- [37] Okahisa Y, Yoshida A, Miyaguchi S, Yano H. *Compos Sci Technol* (2009);**69**:1958-1961.
- [38] Wang B, Sain M, Oksman K. *Appl Compos Mater* (2007);**14**(2):89-103.
- [39] Frone AN, Panaitescu DM, Donescu D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano-fibers. *U P B Sci Bull, Ser B* (2011);**73**(2):133-152.
- [40] Egiús, I. (Ph. D. thesis) (2013). *Lignocellulosic materials as new renewable resources: extraction, purification and potential use of hemicelluloses*. Polytechnic School of San Sebastian.
- [41] Focher B. (1992) Physical characteristics of flax fibre. In: Sharma, HSS, Van Sumere CF (Eds) *The Biology and Processing of Flax*. M. Publications, Belfast, UK, pp. 11-32.
- [42] Niaounakis M. Introduction to Biopolymers. In *Biopolymer Reuse, Recycling, and Disposal*. Elsevier Inc. (Eds). William Andrew Publishing, Oxford, UK, pp 1-75.
- [43] Gandini A, Lacerda TM. *Prog Polym Sci* (2015);**48**:1-39.

- [44] Vert, M. (2001). Biopolymers and Artificial Biopolymers in Biomedical Applications, an Overview. In *Biorelated Polymers Sustainable Polymer Science and Technology. Part II: Biopolymer Technology and Applications*. Chiellini, E., Gil, H., Braunegg, G., Buchert, J., Gatenholm, P., Van der Zee, M. Kluwer. (Eds), Academic/Plenum Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 63-79.
- [45] Shi, B., Topolkaev, V. eta Wang, J. (2011). Biopolymers, Processing, and Biodegradation. In *Renewable and sustainable polymers* (ACS Symp. Ser.1063), Payne, G. F., Smith, P. B. (Eds), 117-132.
- [46] Sothornvit R, Hong SI, An DJ, Rhim JW. *Food Sci Technol* (2010);**43**:279-84.
- [47] Mu C, Guo J, Li X, Lin W, Li D. *Food Hydrocolloid* (2012);**27**:9-22.
- [48] Lu T, Liu S, Jiang M, Xu X, Wang Y, Wang Z, Gou J, Hui D, Zhou Z. *Compos Part B Eng* (2014); **62**: 191-7.
- [49] Qu P, Gao Y, Wu GF, Zhang LP. *BioResources* (2010); **5**: 1811-23.
- [50] Carvalho, A. J. F. (2008). Starch: major sources, properties and applications as thermoplastic starch. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Belgacem, M. N., Gandini, A. (Eds). Elsevier edition, 321-342.
- [51] Suovorova AI, Tyukova IS, Trufanova EI. *Russ Chem Rev* (2000);**69**: 451-459.
- [52] Zhang, Y., Rempel, C. eta McLaren, D. (2014). Thermoplastic Starch, In: *Innovations in food packaging* (2nd Edn), Han, J. H. (Ed). Elsevier edition, pp. 391-412.
- [53] Bastioli C. *Starch/Stärke* (2001);**53**:351-355.
- [54] Averous L. *J Macromol Sci Polym Rev* 2004;**44**:231–262.
- [55] Ratnayake WS, Jackson DS. *J Agric Food Chem* (2006);**54**:3712-3716.
- [56] Donovan JW. *Biopolymers* (1979);**18**:263–275.

- [57] Arbelaiz A, Mondragon G, Orue A, Peña C, Eceiza A. (2016). Bionanocomposites based on biopolymers and nanocellulose, In: *Nanocellulose, cellulose nanofibers and cellulose nanocomposites: synthesis and applications*, Mondal MdIH (Ed). Nova Publishers, New York, Chapter 14, pp. 333-365.
- [58] Van Soest JJG, Hulleman SHD, de Wit D, Vliegthart JFG. *Carbohydr Polym* (1996);**29**:225-32.
- [59] Zhai M, Yoshii F, Kumeb T. *Carbohydr Polym* (2003);**52**:311-7.
- [60] Stepto RFT. *Macromol Symp* (2003);**201**:203-212.
- [61] Siqueira G, Bras J, Dufresne A. *Polymers* (2010);**2**:728-765.
- [62] Curvelo AAS, De Carvalho AJF, Agnelli, AM. *Carbohydr Polym* (2001);**45**:183–188.
- [63] Dufresne A, Vignon MR. *Macromolecules* (1998);**31**:2693–2696.
- [64] Jimenez P, Sibaja M, Vega-Baudrit J. *Revista Iberoamericana de Polimeros* (2012);**13**:52-9.
- [65] Suryanegara L, Nakagaito AN, Yano H. *Compos Sci Technol* (2009);**69**:1187-92.
- [66] Martin O, Averous L. *Polymer* (2001);**42**:6209-19.
- [67] Balart JF, Fombuena V, Fenollar O, Boronat T, Sánchez-Nacher L. *Composites Part B* (2016);**86**:168-77.
- [68] Garlota D. *J Polym Environ* (2001);**9**:63–84.
- [69] Auras R, Harte B, Selke S. *Macromol Biosci* (2004);**4**:835–64.
- [70] Qu P, Gao Y, Wu GF, Zhang LP. *Bioresources* (2010);**5**:1811–1823.
- [71] Dai X, Xiong Z, Na H, Zhu J. *Compos Sci Technol* (2014);**90**:9-15.
- [72] Sejidov FT, Mansoori Y, Goodarzi N. *J Mol Catal A Chem* (2005);**240**:186–190.
- [73] Vieira MGA, da Silva MA, dos Santos LO, Beppu MM. *Eur Polym J* (2011);**47**:254–263.

- [74] Bocqué M, Voirin C, Lapinte V, Caillol S, Robin JJ. *J Polym Sci Part A-Polym chem* (2016);**54**:11-33.
- [75] Wypych G. Handbook of Plasticizers; Elsevier, Toronto, Canada, 2012.
- [76] S. Cullen, Eastman estimates, 2011.
- [77] In Plasticizers Market - Global Scenario, Trends, Industry Analysis, Size, Share And Forecast, 2011 - 2018, Transparency Market Research, 2015.
- [78] Pedersen GA, Jensen LK, Fankhauser A, Biedermann S, Petersen JH, Fabech B. *Food Addit Conta* (2008);**25**:503–510.
- [79] Cheng LH, Karim AA, Seow CC. *J Food Sci* (2006);**71**:E62–E67.
- [80] Karbowski T, Hervet H, Léger L, Champion D, Debeaufort F, Voilley A. *Biomacromolecules* (2006);**7**:2011–2019.
- [81] Kristo E, Biliaderis CG. *Food Hydrocolloids* (2006);**20**:1057–1071.
- [82] McCormick K, Kautto N. *Sustainability* (2013);**5**:2589.
- [83] Meier MAR, Metzger JO, Schubert US. *Chem Soc Rev* (2007);**36**:1788–1802.
- [84] Xiong Z, Yang Y, Feng J, Zhang X, Zhang C, Tang Z, eta kideak. *Carbohydr Polym* (2013);**92**:810-6.
- [85] Broström J, Boss A, Chronakis IS. *Biomacromolecules* (2004);**5**:1124-34.
- [86] Anakabe J, Zaldua Huici AM, Eceiza A, Arbelaiz A. *J Appl Polym Sci* (2016);**133**:1-10.
- [87] Merkel K, Rydarowski H, Kazimierczak J, Bloda A. *Composites, Part B* (2014);**67**:138-144.
- [88] Ranganathan N, Oksman K, Nayak SK, Sain M. *Composites, Part A* (2016);**83**:169-175.
- [89] Deroiné M, Le Duigou A, Corre YM, Le Gac PY, Davies P, César G, Bruzaud S. *Polym Degrad Stab* (2014);**108**:319-329.

- [90] Bourmaud A, Riviere J, Le Duigou A, Raj G, Baley C. *Polym Testing* (2009);**28**:668-672.
- [91] Doan TTL, Brodowsky H, Mäder E. *Compos Sci Technol* (2012);**72**:1160-6.
- [92] Park JM, Quang ST, Hwang BS, DeVries KL. *Compos Sci Technol* (2006);**66**:2686-99.
- [93] Bledzki AK, Reihmane S, Gassan J. *J Appl Polym Sci* (1996);**59**:1329-1336.
- [94] Zou H, Wang L, Gan H, Yi C. *Polym Compos* (2012);**33**:1659–1666.
- [95] Goriparthi BK, Suman KNS, Mohan N. *Composites, Part A* (2012);**43**:1800–1808.
- [96] Chen C, Cho M, Kim B, Nam J, Lee Y. *J Ind Eng Chem* (2012);**18**:1107–1111.
- [97] Sun E, Sun F, Dong Y. *Surf Interface Anal* (2016);**48**:64–72.
- [98] Datta J, Kopczynska P. *Ind Crops Prod* (2015);**74**:566–576.
- [99] Paul SA, Joseph K, Mathew GDG, Pothen LA, Thomas S. *Composites, Part A* (2010); **41**:1380–1387.
- [100] Hou X, Sun F, Yan D, Xu H, Dong Z, Li Q. *J Cleaner Prod* (2014);**83**:454–462.
- [101] Bozaci E, Sever K, Sarikanat M, Seki Y, Demir A, Ozdogan E. *Composites, Part B* (2013);**45**:565–572.
- [102] Li Y, Zhang J, Cheng P, Shi J, Yao L, Qiu Y. *Ind Crops Prod* (2014);**61**:16–22.
- [103] Pickering KL, Li Y, Farrell RL, Lay M. *J Biobased Mater Bioenergy* (2007);**1**:109-117.
- [104] George M, Mussone PG, Bressler DC. *Ind Crops Prod* (2014);**53**:365–373.
- [105] Xie Y, Hill CAS, Xiao Z, Militz H, Mai C. *Composites, Part A* (2010); **41**:806-819.
- [106] Saritha M, Arora A, Lata. *Indian J Microbiol* (2012);**52**:122–130.
- [107] Raj G, Balnois E, Baley C, Grohens Y. *Int J Polym Sci* (2011);**2011**:1-11.
- [108] Li X, Tabil LG, Panigrahi S. *J Polym Environ* (2007);**15**:25–33.
- [109] Mohanty AK, Misra M, Drzal LT *Compos Interfaces* (2001);**8**:313-343.

- [110] Mwaikambo LY, Ansell, MP. *J Appl Polym Sci* (2002);**84**: 2222-2234.
- [111] Gassan J, Bledzki AK. *J Appl Polym Sci* (1999);**71**:623–629.
- [112] Wang B, Panigrahi S, Tabil L, Crerar W. *J Reinf Plast Compos* (2007);**26**:447-63.
- [113] Le Moigne N, Longerey M, Taulemesse J, Bénézet J, Bergeret A. *Ind Crops Prod* (2014);**52**:481–94.
- [114] Kabir MM, Wang H, Lau KT, Cardona F. *Composites, Part B* (2012);**43**:2883-2892.
- [115] Zhang SM, Liu J, Zhou W, Cheng L, Duo XD. *Current Appl Phys* (2005);**5**:516-518.
- [116] Arbelaiz A, Trifol J, Peña-Rodríguez C, Labidi J, Eceiza A. (2016). Modification of Poly(lactic acid) matrix by chemically modified flax fiber bundles and Poly(ethylene glycol) plasticizer. In: Visakh, PM, Sigrid Luftl (eds) Polyethylene-based biocomposites and bionanocomposites. ISBN: 978-1-119-03845-0.
- [117] Bataille P, Dufourd M, Sapiéha S. *Polym Int* (1994);**34**:387-391.
- [118] Mukhopadhyay S, Fanguero R. *J Thermoplas Compos Mater* (2009);**22**:135-162.
- [119] Kumar P, Barrett D M, Delwiche MJ, Stroeve P. *Ind Eng Chem Res* (2009);**48**:3713-3729.
- [120] Buschle-Diller G, Fanter C, Loth F. *Text Res J* (1999);**69**:244-251.

2. ATALA

SISAL ZUNTZEN ERALDAKETA

2.1. Sarrera

Sisal zuntzen eta poli(azido laktikoa)ren arteko elkarrekintzak mugaturik daude, zeren Van der Waals eta hidrogeno zubi motako loturak eratzen baitira. Ondorioz, zuntz/matrize elkarrekintzak sendotzeko xedearekin, alkali, silano eta NaOH+silano gainazal tratamendu ezberdinak erabili dira. Beraz, 2. Atalean, zuntz gainazal tratamendu ezberdinek sisal zuntzen propietateetan eta sisal zuntz/PLA atxikiduran duten eragina aztertu da. Zuntzen ukipen angelua neurtuaz, tratamendu ezberdinek zuntzen bustikortasunean duten eragina aztertu da eta mikroskopia optikoa (OM) erabiliaz, sisal zuntzen gainazalaren morfologia behatu da. Gainera, Fourier transformatuaren espektroskopia infragorria (FTIR) eta analisi termograbitmetrikoa (TGA) erabiliz, tratamendu ezberdinek sisal zuntzen konposizioan duten eragina aztertu da eta trakzio saiakeren bitartez, zuntzen propietate mekanikoak determinatu dira. Azkenik, “*pull-out*” saiakeren esker, tratamendu bakoitzak PLA/sisal zuntzen atxikiduran duen eragina ikertu da.

2.2. Alderdi esperimentalak

2.2.1. Materialak

Lan honetan erabili den polimero termoplastikoa, poli(azido laktikoa) da. PLA, Nature Works LLC (Minnetonka, Ameriketako Estatu Batuak (AEB)) etxeak ekoitzi du eta Ingeo™, 2003D izen komertziala du. Hornitzailearen arabera, D-isomeroaren kantitatea %4koa da eta egoera urtuan, 6 g/10 min-ko jario indizea (210 °C eta 2.16 kg) aurkezten du. Bestalde, jatorrizko PLAREN dentsitatea 1.24 g/cm³ da eta fusio tenperatura 145-160 °C tartean kokatzen da. Aldiz, indartzaile bezala erabiltzen den sisal zuntzen hornikuntza, Celulosa de Levante S.A. (Tortosa, Espainia) etxeak egin du. Sisal zuntzak 40 mm luzeran moztu dira eta mikroskopia optikoaz, zuntzen diametroak 100-250 µm

bitartekoak direla ikusi da. Alkali eta silano tratamenduak burutzeko orduan, Panreac etxeko (Castellar del Valles, Bartzelona, Espainia) sodio hidroxido aleak eta Sigma-Aldrich etxeko (San Luis, AEB) 3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilano akoplamendu agentea erabili dira. Gainera, silano tratamendua ingurune azidoan burutu denez, Panreac etxeko azido azetiko glaziarra ere erabili da.

2.2.2. Zuntzen tratamendua

2.2.2.1. Alkali tratamendua

Zuntzak puzteko asmoz, lehendabizi sisal zuntzak %2 pisuan NaOH disoluzio batean 12 orduz eta giro tenperaturan tratatu dira 1:20 (masa/bolumena) zuntza:NaOH soluzio erlazioa erabiliz. Ondoren, lignina kantitate gehiago kanporatzeko eta zuntz sortak zuntz bakunetan banatzeko asmoz, sisal zuntzak %7.5 pisuan NaOH disoluzioan 90 minutuz irakite tenperaturan, hots errefluxuan, tratatu dira. Amaitzeko, sisal zuntzak ur destilatuz garbitu dira pH-a 6 izan arte eta labe batean 12 orduz 100 °C-tan lehortu dira [1].

2.2.2.2. Silano tratamendua

Silano akoplamendu agente kimikoaren eta zelulosaren hidroxilo taldeen elkarrekintzak errazteko asmoz, lehendabizi sisal zuntzak 3 orduz sonikatu dira. Sonikaturiko zuntzak, silano ur disoluzio batean (%2 bolumena/bolumena) sartu dira beste 3 orduz eta etengabe irabiatuz. Disoluzioaren pH-a 3-4 bitartean doitu da azido azetiko glaziarraren laguntzaz eta erabili den zuntza:silano erlazioa 1:2 (masa/bolumena) izan da. Amaitzeko, zuntzak airean 3 egunez lehortzen utzi ostean, beste 12 orduz lehortu dira 100 °C-ko labe batean. Erabilitako silano tratamenduaren baldintzak, bibliografian aurkitu diren baldintzak kontuan hartuz aukeratu dira [2-4]. Horrela, gehiegizko silano agente kimikoa kantitatea erabili dela kontuan izanda, sisal zuntzen gainazalen geruza anitzeko polisiloxano sare bat eratuko dela pentsatu daiteke [3].

2.2.2.3. NaOH+silano tratamendua

Bi tratamenduak konbinaturik erabili direnean, lehendabizi sisal zuntzak alkali tratamenduaz tratatu dira eta ondoren, silano tratamenduaz tratatu dira. Bai alkali tratamendurako baita ere silano tratamendurako erabili diren baldintzak, arestian aipatu diren berdinak izan dira.

2.3. Zuntzen ezaugarritzea

2.3.1. Fourier transformatuaren espektroskopia infragorria

Fourier transformatuaren espektroskopia infragorria (FTIR), zuntz naturaletan agertzen diren talde funtzionalak aztertzeke eta tratamenduek eragindako aldaketak ikertzeke erabili da. FTIR neurketak, MKII Golden Gate (Specac, Erresuma Batua) akzesorioaz hornitutako Nexus 670 espektrometroaren (Nicolet, Madison, Wisconsin, AEB) laguntzaz burutu dira, zeinak diamantezko kristala erabiltzen duen 45°-ko intzidentzia angeluan ZnSe lente batekin. Neurketa guztiak 4000-600 cm^{-1} uhin zenbakien artean burutu dira 4 cm^{-1} -ko bereizmena erabiliz eta gutxienez 32 ekorketa burutu dira.

2.3.2. Mikroskopia optikoa

Tratatu gabeko eta trataturiko zuntzen gainazaleko morfologiaren ezaugarritzea, analySIS[®] of Soft Imaging System programa duen Eclipse E600 (Nikon, Tokio, Japonia) mikroskopia optikoa erabiliz burutu da.

2.3.3. Analisi termograbitrikoa

Tratatu gabeko eta trataturiko zuntzen egonkortasun termikoa aztertzeke, Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (L'Hospitalet de Llobregat, Bartzelona, Espainia) analizatzaile termikoa erabili da. Lagin bakoitzaren 5-10 mg inguru, zeramikazko arragoetan kokatu eta

saiakerak 30-600 °C bitartean burutu dira, 10 °C/min berotze abiaduran eta nitrogenozko ingurunean.

2.3.4. Ukipen angelua eta gainazal energiaren determinatzeak

Tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen ukipen angeluak, OCA 20 (Data Physics Instruments, Alemania) ekipoaren laguntzaz neurtu dira. Zuntzen ukipen angeluak neurtzeko kasuan, disko geometria duten laginak erabili dira. Horretarako, sisal zuntzen kantitate jakina disko geometria duen molde baten laguntzaz konprimatu da eta ukipen angeluen neurketak, likido tanta bat laginaren gainazalean ipini ondoren burutu dira. Ukipen angelua determinatzeko, gutxienez sistema bakoitzean 5 neurketa burutu dira eta ukipen angeluko batezbesteko balioak eta desbideratze estandarrak determinatu dira. Lan honetan, hiru likido ezberdin erabili dira, HPLC ura, etilenglikola eta diiodometanoa. Likido bakoitzaren gainazal energia totala, osagai dispertsiboa eta polarra **2.1. Taula** ageri dira.

Likidoa	γ_L (mJ/m ²)	γ_L^d (mJ/m ²)	γ_L^p (mJ/m ²)
Etilenglikola	48.0	29.0	19.0
Diiodometanoa	50.8	48.5	2.3
HPLC ura	72.8	21.8	51.0

2.1. Taula. Saiakera-likido ezberdinen gainazal energia totala, osagai dispertsiboa eta polarra.

Laginen gainazal energia, **2.1. Ekuazioan** erakusten den Owens-Wendt formula [5,6] erabiliz kalkulatu dira:

$$(1 + \cos \vartheta)\gamma_L = 2 \left[(\gamma_L^d \gamma_S^d)^{0.5} + (\gamma_L^p \gamma_S^p)^{0.5} \right] \quad (2.1.)$$

non ϑ zuntzek likidoarekin eratzen duen ukipen angelua den; γ_L , γ_L^d eta γ_L^p likidoen gainazal energia totala, osagai dispertsiboa eta polarra diren, hurrenez hurren; γ_S^d eta γ_S^p zuntzen gainazal energiaren osagai dispertsiboa eta polarra diren, hurrenez hurren.

$(1 + \cos \vartheta) \gamma_L / (2(\gamma_L^d)^{0.5})$ vs $(\gamma_L^p / \gamma_L^d)^{0.5}$ irudikatzean, lortzen den grafikoaren maldatik eta ordenatu jatorritik, laginen gainazal energiaren osagai polarra eta dispertsioa kalkulatu daitezke, hurrenez hurren [7].

Halaber, ukipen angelua determinatzeaz gain, azpiatal honetan jatorrizko PLAn eta tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzetan ur tantaren absortzioa ere ikertu da. Horretarako, jatorrizko PLAn eta sisal zuntzen gainazalean HPLC ur tanta ipini eta irudiak, ur tanta substratuen gainazalean jarri bezain laster eta 2 segundoero lortu dira, ur tanta guztiz xurgatu arte. Gainera, irudi bakoitzean lortutako ukipen angeluak ere neurtu dira.

2.3.5. Dentsitate neurketak

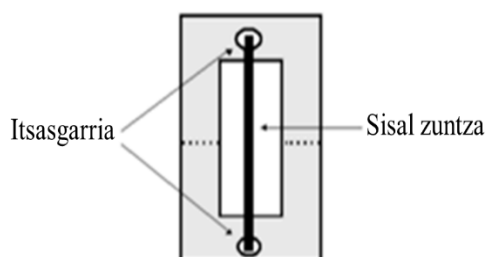
Sisal zuntzen dentsitate neurketak, ASTM D3800-99 araua jarraituz burutu dira AJ50L (Mettler Toledo, L'Hospitalet de Llobregat) balantza analitiko batean. Tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzak airean pisatu ostean, koltza-olioan pisatu dira. Laginen dentsitatea, ρ_c , ondorengo ekuazioa (2.2. Ekuazioa) erabiliz lortu da:

$$\rho_c = \frac{M_1}{(M_1 - M_2)} (\rho_l - \rho_{airea}) + \rho_{airea} \quad (2.2.)$$

Non ρ_l likidoaren dentsitatea, ρ_{airea} airearen dentsitatea, M_1 laginak airean duen masa eta M_2 laginak likidoan duen masa diren, hurrenez hurren. Bestalde, koltza-olioaren eta airearen dentsitatearen balioak 0.9155 g/cm^3 eta 0.0012 g/cm^3 dira, hurrenez hurren. Truong eta kideen [8] lana oinarri hartuta, sisal zuntzen dentsitatea determinatzeko orduan koltza-olioa erabili da likido gisa. Beraien lanean, zenbait zuntz lignozelulosikoen dentsitate balioak hainbat likido erabiliz kalkulatu ziren. Koltza-olioa erabiltzen zen kasurako, lortzen ziren dentsitate balioak helio piknometroa metodoa erabiliz lortzen ziren balioen baliokideak zirela ikusi zuten. Bestalde, jatorrizko PLAn eta konpositeen dentsitateak kalkulatzeko, likido moduan ura erabili da eta bere dentsitatea 0.9982 g/cm^3 da.

2.3.6. Zuntzen trakzio saiakerak

Tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen propietate mekanikoen neurketak Miniature Materials Tester Minimat 2000 (Rheometric Scientific, Piscataway, AEB) ekipoaren laguntzaz burutu dira. 20 N-eko karga zelula eta 1 mm/min deformatze abiadura erabiliz zuntzen trakzio propietateak neurtu dira. **2.1. Irudian** azaltzen den moduan, neurketak burutu aurretik, sisal zuntzak paper zati baten gainean itsatsi dira. Prestatuko laginak Minimat 2000 ekipoaren heldulekuetan jarri eta paperezko markoa guraize batzuen laguntzaz moztu da, eragindako indar guztia zuntzek bakarrik jasateko, eta horrela zuntzen propietate mekanikoak neurtzeko [9].



2.1. Irudia. Zuntzen trakzio propietateak neurtzeko erabilitako laginak.

Lau zuntz luzera ezberdin, 5, 10, 20 eta 40 mm, erabili dira eta gutxienez sistema bakoitzeko 10 zuntz sorta aztertu dira. Zuntz diametroen neurketak, analySIS[®] of Soft Imaging System programa duen Eclipse E600 (Nikon, Tokio, Japonia) mikroskopia optikoz egin dira eta zeharkako sekzio azalera neurtzeko, zuntzaren hiru zonalde ezberdinetan zehar neurturiko diametro balio txikiena erabili da. Jakina da, zuntzen zeharkako sekzioa poligonala dela eta barruan hutsune bat duela, lumena deritzona. Alabaina, zuntzen zeharkako sekzio azaleraren kalkulak, sekzioa zirkulu formakoa dela suposatuz kalkulatu dira. Aipatu beharra dago zeharkako sekzio azaleraren balioak %70 baino gehiago aldatu daitezkeela zuntzen luzera osoan zehar, diametroaren arabera. Beraz, propietate mekanikoak kontu handiaz aztertu behar dira, izan ere zeharkako sekzio azalera kalkulatzeko erabili diren suposizioek dispersio handiak ekar baititzakete.

Trakzio erresistentzia balioak bi parametrodun Weibull banaketa funtziora (2.3.

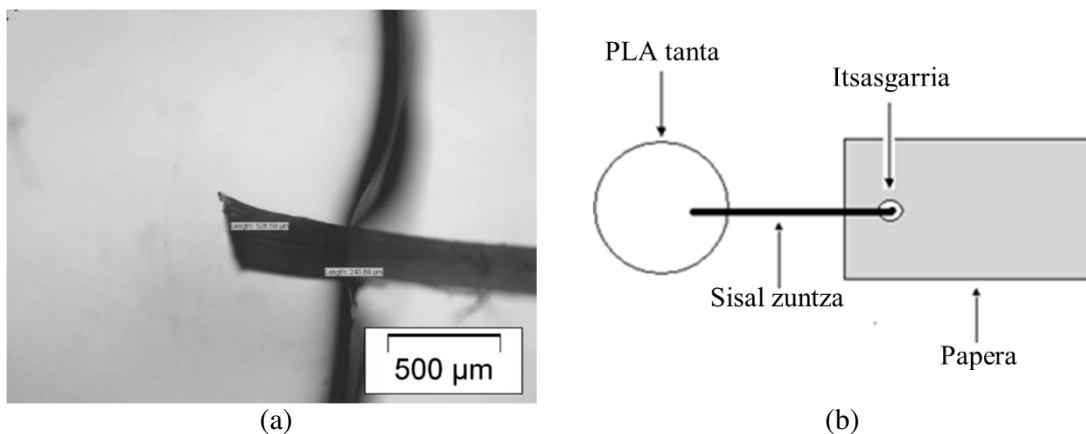
Ekuazioa) doitu dira:

$$F(\sigma) = \exp \left[\left(- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^\alpha \right) \right] \quad (2.3.)$$

Non hausturako probabilitate kumulatiboa aplikaturiko tentsioarekin (σ) erlazionaturik dagoen; eta α eta σ_0 Weibull banaketaren forma eta eskala parametroak diren, hurrenez hurren.

2.3.6. “Pull-out” saiakerak

“Pull-out” saiakeretako laginak prestatzeko, PLAren ale bat porta batean jarri eta berotze plaka batean (185 °C) polimeroa urtu egiten da. Ondoren sisal zuntza, PLA urtuan murgiltzen da eta estalki bat jarri ondoren, murgildutako zuntzaren luzera eta diametroa mikroskopia optikoaz neurtu dira. Azkenik, “pull-out” saiaketetako laginak giro temperatura arte hozten uzten dira. **2.2. Irudian**, “pull-out” saiakuntzan erabilitako laginaren irudi optikoa eta irudi eskematikoa aurkezten da.



2.2. Irudia. (a) “Pull-out” saiakuntzan erabilitako laginaren irudi optikoa eta (b) irudi eskematikoa.

“Pull-out” saiakeren indar eta desplazamendu balioak Miniature Materials Tester Minimat 2000 (Rheometric Scientific, Piscataway, AEB) ekipoarekin laguntzaz neurtu dira. Indar-desplazamendua datuak ordenagailuaren laguntzaz biltzen dira eta indar maximo

balioen (F_{max}) bidez, zuntzaren eta polimero matrizearen arteko aldearte ebakidura erresistentzia (τ), IFSS, balioak kalkulatu dira, **2.4. Ekuazioan** ikusi daitekeen formula erabiliaz [5,10-13]:

$$\tau = \frac{F_{max}}{\pi dl} \quad (2.4.)$$

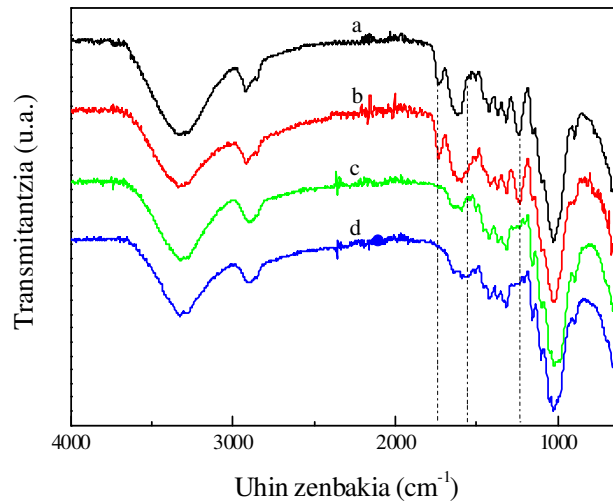
non d eta l PLA matrizean murgildutako zuntzaren diametro eta luzera neurriak diren, hurrenez hurren.

Aldearte ebakidura erresistentzia balioak, aldearteko ebakidura tentsioak matrizean murgildutako zuntz luzeran zehar modu uniformean bananduak izan diren ustearekin kalkulatu dira. Erresistentzia balioak bi parametrodun Weibull probabilitate banaketa funtziora doitu dira, eta gutxienez zuntz/matrize sistema bakoitzeko 10 neurketa burutu dira.

2.4. Emaitzak eta eztabaida

2.4.1. Fourier transformatuaren espektroskopia infragorria

2.3. Irudiak, tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen FTIR espektroak aurkezten ditu. Tratatu gabeko zuntzek, absortzio banda zabal bat erakusten dute $3500-3200 \text{ cm}^{-1}$ artean, zeina zelulosa molekularen hidroxilo taldeen O-H luzatze bibrazioari dagokion. Aldiz, $2900-2700 \text{ cm}^{-1}$ artean agertzen diren bandak zelulosan, hemizelulosan eta ligninan dauden lotura alifatikoen alkilo taldeen C-H taldeen luzatze bibrazioarekin daude loturik. Bestalde, 1740 cm^{-1} -ean agertzen den banda, hemizelulosa molekulan edota ligninako osagai aromatikoetan dauden azetilo eta ester taldeei egozten zaie. 1640 cm^{-1} inguruan agertzen den banda, zelulosaren barruan xurgaturiko uraren O-H toleste bibrazioari dagokion bitartean, 1602 cm^{-1} eta 1505 cm^{-1} -ean agertzen diren bandak, lignina eratzen



2.3. Irudia. Tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen FTIR espektroak: (a) tratatu gabea, (b) silanoa, (c) NaOH eta (d) NaOH+silanoa.

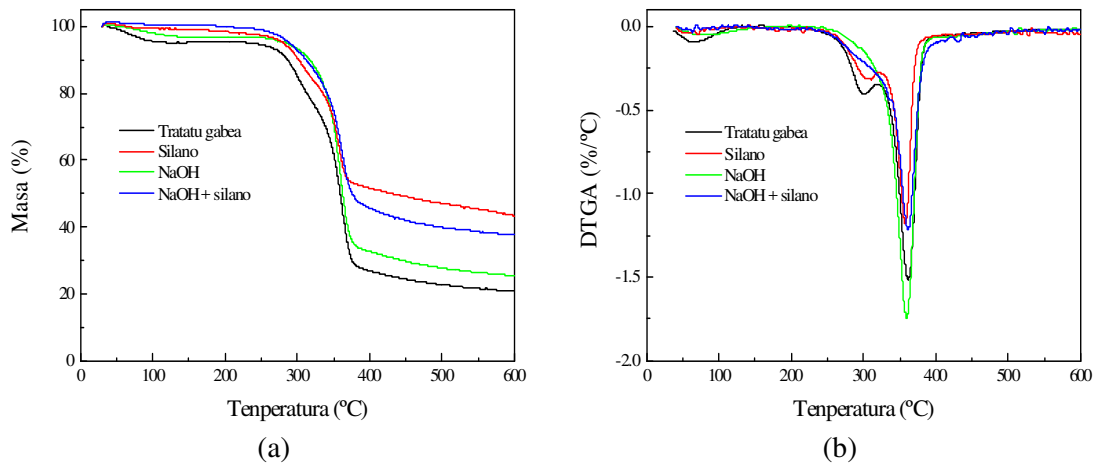
duten osagai aromatikoaren C-C luzatze bibrazioarekin dute lotura. 1430 cm^{-1} -ean agertzen den absortzioa banda, zelulosan ageri den $-\text{CH}_2$ toleste bibrazioarekin du erlazioa. Aldiz, 1250 cm^{-1} -ean agertzen den absortzio banda, hemizelulosan eta ligninan dauden aril-alkil osagaien C-O luzatze bibrazioarekin dago loturik. Azkenik, $1170\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ artean eta 890 cm^{-1} -ean agertzen diren bandak zelulosa osatzen duten piranosaren C-O luzatze eta C-H deformatze bibrazioarekin daude erlazonaturik, hurrenez hurren [14-16].

Alkali tratamenduaren ostean, zuntzen konposizio kimikoa aldatu egin da, izan ere 1740 cm^{-1} eta 1250 cm^{-1} inguruan agertzen diren absortzio bandak desagertu egin baitira. Honenbestez, alkali tratamenduak hemizelulosa eta ligninaren zati bat kanporatzen dutela baieztatu da. Valadez-Gonzalez eta kideek [17] eta Zhou eta kideek [18] sisal zuntzetan alkali tratamenduak eragindako ondorioak aztertu zituzten. Beraien lanetan, sisal zuntzak alkali tratamenduaz tratatu ostean, 1740 cm^{-1} eta 1250 cm^{-1} inguruan agertzen ziren bandak desagertu egin zirela ikusi zuten. Liu eta kideek [19] alkali tratamenduaz trataturiko belar zuntzen kasurako, antzeko aldaketak gertatzen zirela ikusi zuten FTIR analisisian.

Bestetik, silanoaz trataturiko zuntzen espektroetan (b eta d espektroak), 1560 cm^{-1} -ean banda berri baten agerpena ikusi daiteke, zeinak silano akoplamendu agentearen $-\text{NH}_2$ taldearen toleste bibrazioarekin duen zerikusia. Banda berri honen agerpenak, silano agente kimikoa behar bezala txertatua izan dela iradokitzen du. Gainera, 1560 cm^{-1} -ean ageri den banda, hobeto ikusi daiteke aurrez alkali tratamendua jasan duten sisal zuntzetan. Antzeko emaitzak aurkeztu zituzten Koga eta kideek [20] beraien lanean, non zelulosaz osaturiko papera 3-aminopropiltrimetoxisilanoz eraldatu zuten. Gainera, Zhou eta kideek [18] sisal zuntzak bi aminosilano agente kimiko ezberdinez tratatu ostean, tratamenduaren ostean 1570 eta 1484 cm^{-1} -ean bi banda berri agertzen zirela ikusi zuten.

2.4.2. Analisi termograbitmetrikoa

Tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen analisi termograbitmetrikoa (TGA) eta bere deribatua (DTGA) **2.4. Irudian** ikusi daitezke. Tratatu gabeko eta alkali tratamenduaz trataturiko sisal zuntzek, %4ko masa galera erakutsi dute $100\text{ }^\circ\text{C}$ inguruan, zeinak uraren lurruntzearekin duen zerikusia [14,21]. Alabaina, sisal zuntzak silanorekin tratatzen direnean, uraren lurruntzearekin loturiko masa galera ez da horren argi ikusten eta zuntzak hidrofoboagoak bilakatu direla adierazten du. Alkali tratamendua jasan ez duten zuntzen termogramek, bi deskonposizioa etapa nagusi ageri dituzte $298\text{ }^\circ\text{C}$ eta $355\text{ }^\circ\text{C}$ -tan, non lehenengo masa galera, hemizelulosaren depolimerizazio termikoarekin dagoen erlazionaturik eta bigarrena aldiz, zelulosaren deskonposizioarekin [18]. Bestalde, alkali tratamendua jasan duten sisal zuntzek, ez dute ageri hemizelulosaren galerarekin lotutako masa galera, eta lorturiko emaitzek hemizelulosaren kanporatzea baieztatzen dute, zeina FTIR emaitzekin bat datorren. Horrenbestez, hemizelulosa eta ligninaren kanporatzeak, alkali zuntzetan egonkortasun termikoa hobetzea dakar. Hainbat egileek [18,22] antzeko emaitzak lortu zituzten alkali disoluzioz trataturiko sisal zuntzentzat.

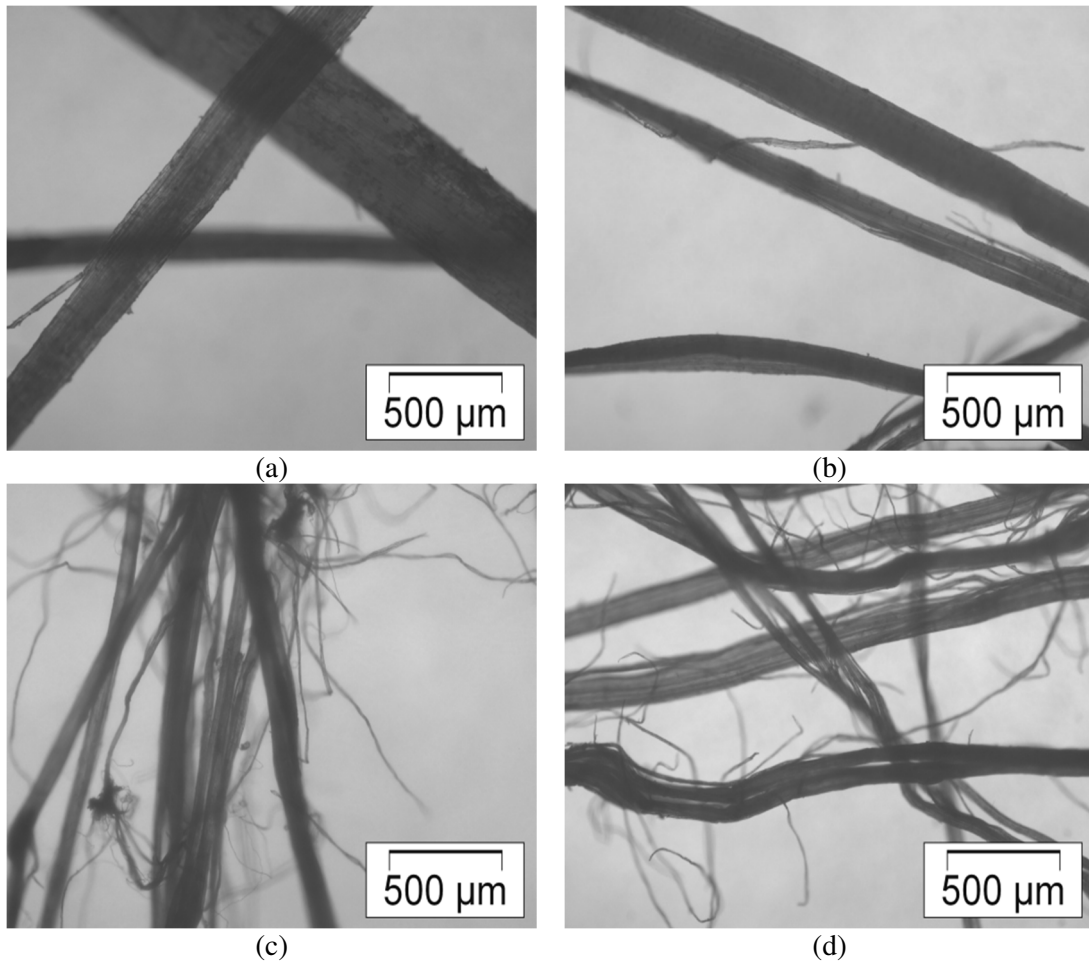


2.4. Irudia. Tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen (a) TGA eta (b) DTGA termogramak.

Bestetik, silanoz trataturiko zuntzek, 600 °C-tan neurturiko hondakin portzentaia handiagoak erakusten dute. Handitze honek, txertaturiko silano taldeen degradazioarekin izan dezake zerikusia. Joseph eta kideek [23] trietoxibinilsilanoz eta aminopropilsilanoz tratatu zituzten platanotik eratorritako zuntzak eta antzeko emaitzak lortu zituzten beraien analisi termograbitmetrikoetan. Rachini eta kideek [24] kalamu zuntzen gainazala bi silano agente kimiko ezberdinez eraldatu zuten. Beraiek lorturiko termogramek, kalamu zuntzak silano agente kimikoaz tratatu ondoren, hondakin portzentaiaren handitzea erakutsi zuten eta gorakada hau, kalamu zuntzean txertatua izan zen silanoari egotzi zitzaion.

2.4.3. Mikroskopia optikoa

2.5. Irudiak tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen irudi optikoak erakusten ditu. Alkali tratamenduaz trataturiko zuntzetan izan ezik, ez da zuntzen gainazaleko morfologian aldaketa nabarmenik ikusten. Alabaina, alkali tratamenduaren ondoren, zuntzen gainazaleko zimurtasuna areagotu egin da eta hemizelulosa eta lignina frakzio baten kanporatzearen ondorioz, diametro txikiagoko zuntzak agertzen dira.



2.5. Irudia. Tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen irudi optikoak:
(a) tratatu gabea, (b) silanoa, (c) NaOH eta (d) NaOH+silanoa.

Fernandes eta kideek [25] alkali tratamenduaren ostean, sisal zuntzetan fibrilazioa eman zela baieztatu zuten, zuntzen diametroa txikiagotuz eta zimurtasuna areagotuz. Bogoeva-Gaceva eta kideek [26] alkali tratamenduek zuntz naturalen diametro balioak txikiagotu eta zuntzen itxura erlazioa (l/d) balioak handiagotu egiten zirela behatu zuten.

Tratatu gabeko sisal zuntzek, 154-220 μm arteko diametro balioak erakutsi dituzten bitartean, alkali trataturiko zuntzen kasuan, 109 μm -tik hasi eta 132 μm -ra bitarteko diametro balioak determinatu dira. Gainera, alkali trataturiko sisal zuntzetan, 10-20 μm inguruko diametroa duten mikro-zuntzak ikusi dira. Fernandes eta kideek [25] alkali tratamenduaz trataturiko sisal zuntzen diametroak neurtu zituzten eta alkali tratamenduaren ondoren, zuntzen diametro balioen txikitzea gertatzen zela ikusi zuten.

Mwaikambo eta Ansell-ek [27] hainbat alkali tratamenduren ostean, kalamua, sisal eta jute zuntzetan antzeko aldaketa morfologikoak gertatzen zirela behatu zuten. Joseph eta kideek [23] ekorketako mikroskopio elektronikoa (SEM) erabiliz, alkali tratamenduaren ondoren platano zuntzen fibrilazioa gertatzen zela ikusi zuten eta zuntzen fibrilazioa, alkali disoluzioan disolbagarri diren hemizelulosaren kanporatzearekin lotu zuten.

2.4.4. Ukipen angeluen eta gainazal energiaren determinatzeak

PLA, tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen ukipen angeluak **2.2. Taulan** ageri dira. Silanoz eta NaOH+silanoz tratatuak izan diren sisal zuntzetan, ukipen angelu balio altuagoak lortu dira, zuntzen izaera hidrofiloa murriztu dela iradokiz. Le Moigne eta kideek [2] 3-glizidil oxipropiltrimetoxisilanoz tratatu zituzten liho zuntzak, eta liho zuntzen izaera hidrofiliakoaren txikitzea gertatzen zela ikusi zuten. Park eta kideek [28] alkali eta silano konbinaketaz trataturiko zuntz lignozelulosikoen ukipen angeluak neurtu zituzten Wilhelmy plater teknika erabiliz. Beraien azterketan, silanoaz trataturiko zuntzetan, ukipen angeluak handiagoak bihurtzen zirela ikusi zuten. Doan eta kideek [29] tratatu gabeko eta trataturiko jute zuntzen ukipen angeluak neurtu zituzten tentsiometro erabiliz, eta hidrofobizitatearen gorakada ikusi zuten silanoz eraldatua izan ziren alkali trataturiko zuntzetan.

Sistema	Ukipen angelua (°)		
	Etilenglikola	Diiodometano	HPLC Ura
PLA	60.0 ± 1.8	48.0 ± 1.5	75.2 ± 1.6
Tratatu gabea	68.2 ± 7.2	42.7 ± 2.5	70.6 ± 2.4
Silanoa	77.0 ± 2.8	50.4 ± 4.8	86.7 ± 9.9
NaOH	64.8 ± 2.0	45.4 ± 4.8	74.6 ± 4.5
NaOH+silanoa	70.0 ± 4.4	53.1 ± 4.1	89.6 ± 7.6

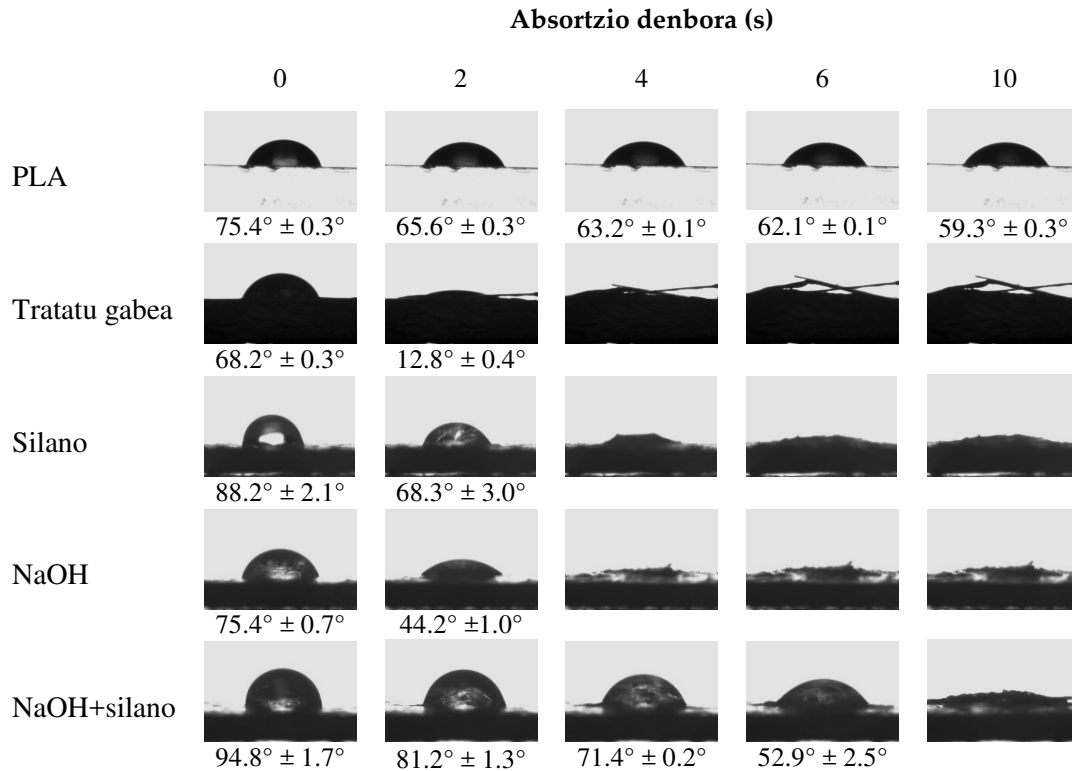
2.2. Taula. Jatorrizko PLAREN eta sisal zuntzen ukipen angeluak saiakera-likido ezberdinekin.

Jatorrizko PLA, tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen gainazal energia totala, γ_S , osagai dispertsiboa, γ_S^d , eta osagai polarra, γ_S^p , **2.3. Taulan** agertzen dira. Silano tratamenduaren ondoren, zuntzen polaritatea txikiagotu egin da eta ondorioz, γ_S^p/γ_S erlazioaren txikitzea ikusi da. Lorturiko emaitza hauek, lorturiko TGA emaitzekin bat datozen, non silanoz trataturiko zuntzetan uraren lurruntzeari loturiko masa galera ez den ikusi. Doan eta kideek [29] γ_S^p/γ_S erlazioan antzeko beherakada gertatzen zela ikusi zuten jute zuntzak alkali eta silano konbinaketaz tratatu zirenean. Bestalde, tratatu gabeko sisal zuntzak eta alkali tratamenduz trataturiko sisal zuntzak konparatzean, ez da diferentzia handirik ikusten gainazal energia totalan, osagai dispertsiboan eta osagai polarrean.

Lagina	γ_S (mJ/m ²)	γ_S^d (mJ/m ²)	γ_S^p (mJ/m ²)	γ_S^p/γ_S
PLA	34.6	26.9	7.7	0.23
Tratatu gabea	34.7	25.3	9.4	0.27
Silanoa	28.9	25.8	3.1	0.11
NaOH	34.2	26.6	7.6	0.22
NaOH+silanoa	30.0	27.6	2.4	0.08

2.3. Taula. Jatorrizko PLAREN eta sisal zuntzen gainazal tentsioa totala, osagai dispertsiboa eta osagai polarra.

2.6. Irudian, jatorrizko PLAREN eta gainazal tratamendu ezberdinak jasan dituzten sisal zuntzen ukipen angeluak eta ur tantaren absortzio irudiak ikusi daitezke. Arestian ikusi bezala, silano tratamenduak sisal zuntzaren izaera hidrofobikoa areagotzen du, ukipen angelu balio altuagoak lortuz. Halaber, lortu diren irudiek erakusten dutenaren arabera, gainazal tratamenduek ur tantaren absortzioa denbora tarte laburrez atzeratzen dute. Horrela, 10 segundoren ostean, sisal zuntzen gainazalean ezarritako ur tanta guztiz xurgatzen dela ikusi da.



2.6. Irudia. Jatorrizko PLAREN eta sisal zuntzen ukipen angeluen balioak eta ur tantaren absortzioa denbora tarte ezberdinetan.

2.4.5. Dentsitate neurketak

2.4. Taulak, tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen dentsitateen balioak aurkezten ditu. Tratatu gabeko sisal zuntzen dentsitatea 1.2965 g/cm^3 -koa da, zeina bibliografian aurkitu diren balioen antzekoa den [30,31]. Alkali tratamenduaren eraginez hemizelulosa, lignina eta beste osagai ez-zelulosikoak kanporatzen dira [5,25] eta ondorioz, alkali trataturiko sisal zuntzetan zelulosaren frakzioa areagotu egiten da. Bibliografiaren arabera, zelulosa kristal perfektuen dentsitatea $1.528\text{-}1.599 \text{ g/cm}^3$ artean kokatzen da [32]. Horrenbestez, alkali tratamenduz trataturiko sisal zuntzek tratatu gabeko zuntzek baino dentsitate balio handiagoak aurkezten dituzte, zeina beste zenbait egileek argitaratu dituzten emaitzekin bat datorren [25,33]. Fernandes eta kideek [25], alkali tratamenduz trataturiko sisal zuntzen kasurako, zuntzen dentsitate balioak apur bat handiagotzen zirela ikusi zuten. Izan ere, X-izpi bidezko difrakzio teknikari esker, alkali tratamenduaren ondoren zelulosaren kristaltasun maila zertxobait handitzen zela ikusi baitzuten osagai

ez-zelulosikoen kanporatzeren ondorioz. Aziz eta Ansell-ek [33] ere, kalamu zuntzak %6 pisuan NaOH disoluzioan tratatu ostean, zuntzen dentsitate balioen gorakada ikusi zuten, zeina landare zelula hormaren dentsifikazioarekin lotu zen. Nahiz eta FTIR bitartez zuntzaren gainazalean silano taldearen txertaketa baieztatu, tratatu gabeko eta silano agente kimikoaz trataturiko sisal zuntzek antzeko dentsitatea balioak erakutsi dituzte.

Zuntza	ρ_f (g/cm ³)
Tratatu gabea	1.2965 ± 0.0214
Silano	1.3336 ± 0.0250
NaOH	1.4245 ± 0.0286
NaOH+silano	1.3993 ± 0.0161

2.4. Taula. Tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen dentsitateen balioak.

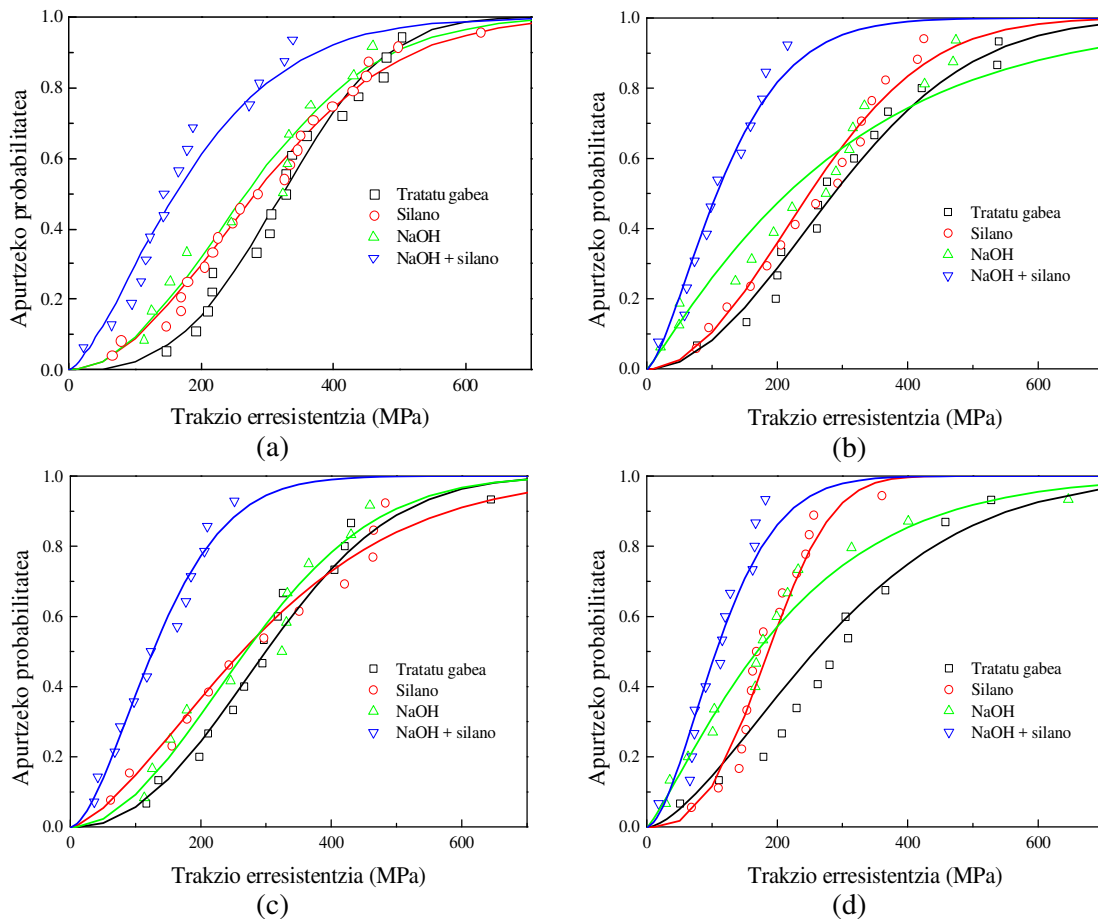
2.4.6. Zuntzen trakzio saiakuntzen neurketak

Gainazal tratamendu ezberdinez eta luzera ezberdinetan lorturiko trakzio erresistentzia balioak, bi parametrodun Weibull probabilitate banaketa funtzio bidez irudikatu dira.

2.7. Irudiak, zuntz luzera ezberdinekin lortu diren trakzio erresistentzia balioak bi parametrodun Weibull probabilitate banaketa funtziora ondo doitzen direla erakusten du.

Aldiz, **2.5. Taulan** zuntz luzera (l) ezberdinetan lortu diren tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen propietate mekanikoak ikusi daitezke. Zuntzen trakzio erresistentzia balioek aldakortasun handia duten arren, tratatu gabeko sisal zuntzen trakzio erresistentzia eta Young moduluaren balioak bibliografian ikusi diren balioen antzekoak dira [25,30,34].

Zuntzen propietate mekanikoetan ageri diren aldakortasunak, zuntz naturalen mikroegituran eta zuntzen erauzketan sorturiko kalteei egozten zaizkie [34,35]. Zenbat eta zuntz luzeagoak izan, orduan eta zuntzaren egituran akatsen bat izateko aukera handiagoa da eta ondorioz, bai tentsio erresistentzia eta baita ere hausturako deformazio



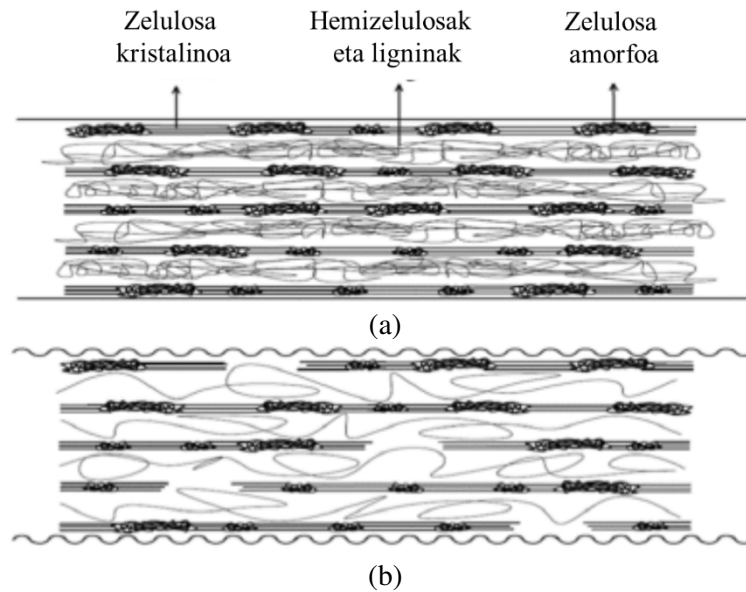
2.7. Irudia. Zuntz luzera ezberdinetan lorturiko trakzio erresistentzia balioak bi parametrodun Weibull banaketa probabilitate funtzioari egokituta: (a) 5 mm, (b) 10 mm, (c) 20 mm eta (d) 40 mm.

balioak txikiagotu egiten dira zuntzen luzera handitu heinean. Antzeko joera ikusi dute beste zenbait egileek zuntz lignozelulosiko desberdinen kasuan [36-39]. Nahiz eta alkali tratamendua jasan duten sisal zuntzek hausturako deformazio balio handiagoak azaldu, tratamendu guztiek, zuntzen trakzio erresistentzia balioak kaltetu egiten dituztela ikusi daiteke. Horrela, silanoz trataturiko zuntzen kasurako, erabili den ingurunea azidok bi anhidro glukosa unitateen arteko β -1,4-lotura glikosidikoak apurtu ditzake, eta zelulosa kateen murrizketa propietate mekanikoen galeraren arrazoi izan liteke [5,40]. Antzeko joera ikusi zuten Rong eta kideek [30] silanoz trataturiko sisal zuntzen kasuan.

Zuntza	l (mm)	σ_o (MPa)	α	E_f (GPa)	$\varepsilon_{haustura}$ (%)
Tratatu gabea	5	366	2.9	9.5 ± 3.4	3.9 ± 1.3
	10	352	2.2	10.5 ± 4.7	3.5 ± 0.7
	20	345	2.0	12.2 ± 5.3	2.8 ± 0.5
	40	325	1.6	12.4 ± 6.1	2.1 ± 0.5
Silano	5	341	1.9	6.4 ± 3.9	4.3 ± 1.0
	10	335	1.5	11.2 ± 4.9	2.8 ± 0.9
	20	298	2.0	13.9 ± 4.4	2.0 ± 0.5
	40	213	2.8	9.5 ± 3.5	1.9 ± 0.5
NaOH	5	352	2.9	5.0 ± 3.9	6.1 ± 2.8
	10	323	2.0	5.8 ± 2.9	6.1 ± 1.8
	20	301	1.1	8.9 ± 4.2	4.2 ± 1.0
	40	230	1.2	11.5 ± 7.2	2.7 ± 0.9
NaOH+silano	5	212	1.4	5.0 ± 3.7	5.4 ± 2.2
	10	157	1.6	7.4 ± 3.9	4.4 ± 1.6
	20	138	1.4	7.5 ± 3.8	3.3 ± 1.7
	40	132	1.7	8.4 ± 2.8	2.9 ± 0.7

2.5. Taula. Zuntz luzera ezberdinetan lortu diren sisal zuntzen trakzio propietateak erabilitako gainazal tratamenduaren funtzio.

Nahiz eta zelulosa izan zuntzari erresistentzia ematen dion osagaia, alkali tratamenduaz trataturiko sisal zuntzek tratatu gabeko zuntzek baino propietate mekaniko okerragoak aurkeztu dituzte. Alkali tratamenduaren eraginez kanporatzen diren osagai ez-zelulosikoek, zuloak edo hutsuneak sor ditzakete zuntzaren egituraren barnean (**2.8. Irudian**) zeina propietate mekaniko kaxkarrak azaltzearen arrazoietakoa bat izan daitekeen. Lefeuvre eta kideek [41] liho zuntzen zelula horma osatzen duten karbohidrato nagusiek, zuntzen propietate mekanikoetan duten eragina aztertu zuten. Hainbat erauzketa kimiko selektiboren ostean, horma sekundarioan aurkitzen diren egitura



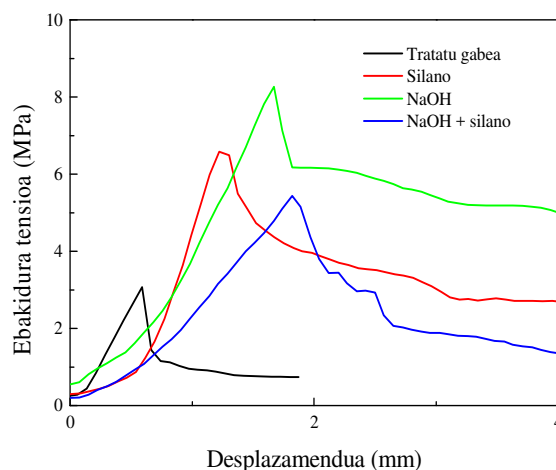
2.8. Irudia. Alkali tratamenduak sisal zuntzen egituraren sor lezaken balizko eraginaren irudi eskematiko: (a) zuntz tratatu gabea eta (b) alkali tratamenduaz trataturiko zuntza.

polisakaridoen erauzketak, hots hemizelulosa eta pektina espezifikoak, liho zuntzen trakzio erresistentzia eta Young modulu balioen beherakada zekarrela ikusi zuten. Hortaz, baliteke alkali tratamenduaren ondoren ematen den trakzio erresistentziaren eta Young moduluaren beherakada, zuntzaren egituraren barnean sortzen diren zulo edo hutsuneen ondorio izatea. Aldiz, sisal zuntzen dentsitate neurketek, zulo edo hutsune horiek likatasun txikiko likido batez, koltza-olioa esaterako, betetzen direla iradokitzen dute eta zelulosa frakzioa handitzen denez, lortzen diren dentsitateen balioak ere handiagoak dira. Alkali tratamenduak zuntz naturaletan sortzen dituen aldaketak, erabilitako alkali tratamendu baldintzen (kontzentrazioa, tenperatura eta denbora) menpekoak dira [42]. Sydenstricker eta kideen [43] lanean, %2 pisuan NaOH disoluzioarekin tratatu ziren sisal zuntzek erakutsi zuten trakzio erresistentzia baliorik handienak, baina alkali disoluzioaren kontzentrazio areagotu zenean, erresistentziaren balioak txikiagotu egiten zirela ikusi zuten. Aldiz, Ray eta Sarkar-ek [44] alkali tratamendu baldintza ezberdinez tratatu zituzten jute zuntzak eta beraien kasuan, propietate mekaniko hoberenak 8 orduz

%5 pisuan NaOH disoluzioan trataturiko zuntzek aurkeztu zuten. **2.5. Taulan** agertzen diren alkali tratamenduaz trataturiko zuntzen datuek, lan honetan erabili den alkali tratamenduak jatorrizko zelulosa I-en estruktura molekularra depolimerizatu duela iradoki lezakete, luzera txikiagoko egiturak sortuz [27]. Dena den, mikroskopio optikoz behatu den moduan, erabili diren alkali tratamendu baldintzek, zuntz gainazal fibrilatuagoa sortu du eta zuntzen fibrilazioak zuntz/polimero atxikidura hobetu lezake. Azkenik, NaOH+silano konbinaketaz trataturiko sisal zuntzek ere, propietate mekanikoen galera nabarmena erakutsi dute. Galera honen arrazoia, alkali tratamenduan sortzen diren hutsune edo zuloez gain, alkali tratamenduak zelulosa kateak ageriagoan utzi ditzakela izan liteke. Hartaz, silano tratamenduan erabiltzen den azido inguruneak zelulosa kate hauek errazago erasotu ditzake zelulosa kate motzagoak sortuz eta zuntzen propietateak kaltetuaz.

2.4.7. “Pull-out” saiakerak

2.9. Irudiak, “pull-out” saiakuntzetan lorturiko sisal zuntza/PLA sistemen kurbak aurkezten ditu.



2.9. Irudia. Sisal zuntza/PLA sistemen “pull-out” kurbak.

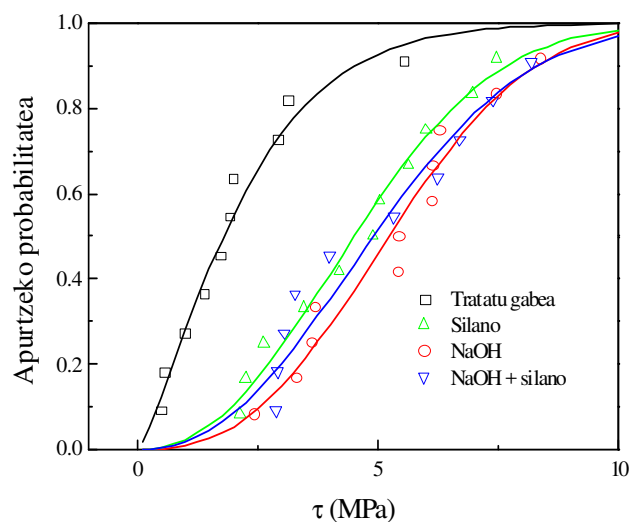
Aldiz, **2.6. Taulan** PLA/sisal zuntz laginen kasurako lorturiko aldearte ebakidura erresistentziaren banaketa eskala (τ_o) eta forma parametroak (α) azaltzen dira, zeinak bi parametrodun Weibull probabilitate banaketa funtzioa erabiliz kalkulatu diren.

Tratamendua	Tratatu gabea	Silanoa	NaOH	NaOH+silanoa
τ_o (MPa)	2.4	5.3	6.0	5.8
α	1.3	2.2	2.6	2.3

2.6. Taula. PLA/sisal zuntz sistementzat lorturiko Weibull ebakidura tentsio banaketaren eskala (τ_o) eta forma parametroak (α) erabilitako gainazal tratamenduaren funtzio.

2.10. Irudian, zuntzen aldearte ebakidura erresistentzia (τ), IFSS, balioak bi parametroko Weibull probabilitate banaketa funtzioa erabiliz gainazal tratamendu ezberdinen funtzioaren arabera irudikatu dira eta nahikoa doitze ona aurkezten dutela ikus daiteke. Tratatu gabeko sisal zuntza/PLA laginen kasuan, 2.4 MPa-ko τ_o balioa lortu den bitartean, tratamenduen ondoren, aldearte ebakidura erresistentziaren banaketa eskala parametroaren balioak handitu egin direla ikusi da eta lortu den τ_o balio handiena, 6.0 MPa-koa, alkali tratamenduaz trataturiko sisal zuntza/PLA sistemak aurkezten du. Aldearte ebakidura erresistentziaren banaketa eskala parametro balioen hobekuntza, zuntza eta PLA polimeroaren arteko ukipen gainazala handitzearen ondorioz eman daiteke, non bien arteko elkarlotze mekanikoa hobetzen den. Alkali tratamenduak, FTIR eta TGA analisisetan ikusi den bezala, zuntzaren osagai ez-zelulosikoak kanporatzen ditu. Gainera, mikroskopio optikoz ikusi den bezala, alkali tratamenduaren ondorioz, zuntz gainazal azalera areagotu egiten da, sisal zuntzak diametro txikiagoko zuntzetan bilakatzen baitira. Bestalde, PLAREN eta sisal zuntzen arteko atxikidura hobetzearen beste arrazoietako bat, osagai ez-zelulosikoen kanporatzeak, zelulosaren -OH taldeak ageriagoa uzten dituela izan liteke, horrela PLA eta sisal zuntzen artean lotura fisiko, hots hidrogeno zubi lotura gehiago eratuz [45]. Pickering eta kideek [46] alkali tratamenduak kalamu

zuntz/PLA sistemen IFSS balioak handitu zituela ikusi zuten eta handitze hau, osagai ez-zelulosikoen kanporatzearekin lotu zuten. Horrenbestez, osagai ez-zelulosikoen kanporatzeak, aldeartean ematen diren PLA eta zelulosaren arteko loturak indartsuagoak izatera ahalbideratzen zuela iradoki zuten. Bestetik, silano tratamendua jasan duten sisal zuntzen kasurako, τ_o balioen gorakada PLA eta amino taldearen artean sorturiko lotura kimikoaren ondorioz izan liteke. Horrela, indar tentsioak PLA matrizez zehar silano akoplamendu agenteaz loturiko zuntzetara transmititu daitezke. Sawpan eta kideek [47] tratamendu ezberdinen eraginak aztertu zituzten kalamu zuntzez indarturiko PLA konpositeen aldearte ebakidura erresistentzia, IFSS, balioetan. Beraien azterketan, tratatu gabeko kalamu zuntz/PLA sistemaren IFSS balioa 5.55 MPa-koa zen eta alkali trataturiko zuntzen kasurako lotu zuten IFSS balio handiena, 11.41 MPa. Aldiz, NaOH+silano tratamenduen konbinaketak aurkeztu zuen IFSS balioa 9.87 MPa izan zen, eta azkenik, silano sisal zuntz/PLA sistemak 8.22 MPa-ko IFSS balioa erakutsi zuen. Gure lanean lotu diren τ_o balioek, Sawpan eta kideen [48] lanean lotu zen joera bera jarraitu dute.



2.10. Irudia. Aldearte ebakidura erresistentzia balioak bi parametrodun Weibull probabilitate banaketa funtzioari egokituta eta zuntz gainazal tratamenduaren funtzio.

Aldearte lotura sendoaren kasuan, IFSS balioa **2.5. Ekuazioaren** bidez estimatu da, atxikimendua matrizearen ebakidura erresistentziaz mugaturik dagoela eta matrizea isotropikoa dela suposatuz [5]:

$$\tau = \frac{\sigma_m}{\sqrt{3}} \quad (2.5)$$

non σ_m matrizearen erresistentzia den. Sisal zuntz/PLA atxikidura indartsu baten kasurako, estimaturiko IFSS balioak 34 MPa inguru balio du. Nahiz eta tratamendu guztiek gutxienez τ_o balioak %120 hobetzen dituztela ikusi, **2.6. Taulan** ageri diren balioak atxikidura indartsu bati dagozkion balioetatik urrun aurkitzen dira, eta lorturiko balioak atxikidura ahul batekin erlazionatu dira.

2.5. Ondorioak

Erabili diren gainazal tratamendu ezberdinek, sisal zuntzen propietateak eta sisal zuntza/PLA atxikidura eraldatu dituzte. Alkali tratamenduek, osagai ez-zelulosikoak kanporatu eta zuntzen fibrilazioa ahalbideratzen dute, diametro txikiagoko zuntzak lortuaz eta gainazaleko zimurtasuna handiagotuz. Bestalde, silanoz trataturiko sisal zuntzetan, FTIR espektroen bidez, amino taldearen agerpena baieztatu da, zeinak silano agente kimikoa sisal zuntzaren gainazalean txertatua izan dela adierazten duen. Gainera, silano tratamenduaren ostean, sisal zuntzen polartasuna murriztu egin da. Alabaina, gainazal tratamendu guztiek ur absortzioa denbora tarte laburrez bakarrik atzeratu dute. Horrela, 10 segundo ostean, trataturiko sisal zuntzetan ipini den ur tanta guztiz xurgatua izan da. Halaber, zuntz gainazal tratamendu guztiek sisal zuntzen trakzio erresistentzia eta modulu elastiko balioak txikiagotu dituzte. Trakzio erresistentzia eta modulu elastiko balioak txikitu egin dira zuntz luzera handitu heinean, zeren zenbat eta luzera handiagoa eduki zuntzek orduan eta probableagoa da zuntzen egituraren akatsen bat egotea. Alkali tratamenduaren ondoren, osagai zelulosikoak kanporatzen dira eta ondorioz zuntzen

egituraren barnean hutsuneak sortzen dira trakzio propietateak txikituz. Aldiz, silano tratamendua burutzeko erabili den ingurune azidoa izan liteke silano tratamenduz trataturiko zuntzetan ikusi den propietate mekanikoen txartzearen ondorioa. Halaber, gainazal tratamenduen ostean, IFSS balioak gutxienez %120ko hobekuntza jasan dute. Alkali tratamenduez trataturiko zuntzek, zuntzen fibrilazioren ondoren, gainazal azalera gehiago dute zeinak PLAREN eta zuntzen arteko elkarlotze mekanikoa hobea izatea ahalbideratzen duen. Silanoz trataturiko zuntzen kasurako, IFSS balioetan ikus daitekeen gorakada, PLA eta sisal zuntzen artean sor daitekeen lotura kimikoaren ondorioa izan daiteke. Alabaina, lorturiko IFSS balioek, sisal zuntza/PLA atxikidura ahula dela iradokitzen dute.

2.6. Bibliografia

- [1] Mondragon G, Fernandes S, Retegi A, Peña C, Algar I, Eceiza A, Arbelaiz A. *Ind Crops Prod* (2014);**55**:140-8.
- [2] Le Moigne N, Longerey M, Taulemesse J, Bénézet J, Bergeret A. *Ind Crops Prod* (2014);**52**:481-94.
- [3] Abdelmouleh M, Boufi S, Salah A, Belgacem MN, Gandini A. *Langmuir* (2002);**18**:3203-8.
- [4] Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem MN, Dufresne A, Gandini A. *J Appl Polym Sci* (2005);**98**:974-84.
- [5] Arbelaiz A, Cantero G, Fernandez B, Mondragon I, Gañan P, Kenny JM. *Polym Compos* (2005);**26**:324-32.
- [6] Gañan P, Mondragon I. *Polym Compos* (2002);**23**:383-94.
- [7] Jamshidian M, Tehrany EA, Imran M, Akhtar MJ, Cleymand F, Desorbry S. *J Food Eng* (2012);**110**:380-9.
- [8] Truong M, Zhong W, Boyko S, Alcock M. *J Text Inst* (2009);**100**:525-529.
- [9] Luo S, Netravali AN. *J Adhes Sci Technol* (2001);**15**:423-37.
- [10] Kelly A, Tyson WR. *J Mech Phys Solids* (1965);**13**:329-50.
- [11] Li Y, Pickering KL, Farrel RL. *Compos Sci Technol* (2009);**69**:1165-71.
- [12] Yang L, Thomason JL. *Compos Part A- Appl Sci Manuf* (2010);**41**:1077-1083.
- [13] Ren, d, Yu, Z, Zhang, X, Wang, H, Wang H, Yu, Y. *J Mater Sci* (2017);**52**:1296-307.
- [14] De Rosa IM, Kenny JM, Puglia D, Santulli C, Sarasini F. *Compos Sci Technol* (2010);**70**:116-22.
- [15] Łojewska J, Miskowiec P, Łojewski T, Proniewicz LM. *Polym Degrad Stab* (2005);**88**:512-20.

- [16] De Rosa IM, Kenny JM, Maniruzzaman M, Moniruzzaman Md, Monti M, Puglia D, Santulli C, Sarasini F. *Compos Sci Technol* (2011);**71**:246-54.
- [17] Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uc JM, Olayo R, Herrera-Franco PJ. *Compos Part B-Eng* (1999);**30**:309-20.
- [18] Zhou F, Cheng G, Jiang B. *Appl Surf Sci* (2014);**292**:806-12.
- [19] Liu W, Mohanty AK, Drzal LT, Askel P, Misra M. *J Mat Sci* (2004);**39**:1051-4.
- [20] Koga H, Kitaoka T, Isogai A. *J Mater Chem* (2011);**21**:9356-61.
- [21] Arbelaiz A, Fernandez B, Ramos JA, Mondragon I. *Thermochim Acta* (2006);**440**:111-21.
- [22] Mohan TP, Kanny K. *Compos Part A: Appl Sci Manuf* (2012);**43**:1989-98.
- [23] Joseph S, Sreekala MS, Thomas S. *J Appl Polym Sci* (2008);**110**:2305-14.
- [24] Rachini A, Le Troedec M, Peyratout C, Smith A. *J Appl Polym Sci* (2012);**123**:601-10.
- [25] Fernandes EM, Mano JF, Reis RL. *Compos Struct* (2013);**105**:153-62.
- [26] Bogoeva-Gaceva G, Avella M, Malinconico M, Buzarovska A, Grozdanov A, Gentile G, Errico ME. *Polym Compos* (2007);**28**:98-107.
- [27] Mwaikambo LY, Ansell MP. *J Appl Polym Sci* (2002);**84**:2222-34.
- [28] Park JM, Quang ST, Hwang BS, DeVries KL. *Compos Sci Technol* (2006);**66**:2686-99.
- [29] Doan TTL, Brodowsky H, Mader E. *Compos Sci Technol* (2012);**72**:1160-6.
- [30] Rong MZ, Zhang MQ, Liu Y, Yang GC, Zeng HM. *Compos Sci Technol* (2001);**61**:1437-47.
- [31] Dittenber DB, Gangarao HVS. *Compos Part A Appl Sci Manuf* (2012);**43**:1419-29.
- [32] Sun C. *J Pharm Sci* (2005);**94**:2132-4.
- [33] Aziz SH, Ansell MP. *Compos Sci Technol* (2004);**64**:1219-30.

- [34] Silva FdA, Chawla N, Filho RDdT. *Compos Sci Technol* (2008);**68**:3438-43.
- [35] Fidelis MEA, Pereira TVC, Gomes OdFM, Silva FdA, Filho RDdT. *J Mat Res Technol* (2013);**2**:149-57.
- [36] Satyanarayana KG, Ravikumar KK, Sukumaran K, Mukherjee PS, Pillai SGK, Kulkarni AG. *J Mater Sci* (1986);**21**:57-63.
- [37] Kulkarni AG, Satyanarayana KG, Rohatgi PK, Vijayan K. *J Mater Sci* (1983);**18**:2290-2296.
- [38] Kulkarni AG, Satyanarayana KG, Sukumaran K , Rohatgi PK. *J Mater Sci* (1981);**16**:905-914.
- [39] Nechwatal A, Mieck KP, Reußmann T. *Compos Sci Technol* (2003);**63**:1273-1279.
- [40] Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W. *Comprehensive cellulose chemistry. Fundamentals and analytical methods*, vol. 1. Weinheim: Wiley-CVH; 1998, 84.
- [41] Lefeuvre A, Le Duigou A, Bourmaud A, Kervoelen A, Morvan C, Baley C. *Ind Crops Prod* (2015);**76**:1039-48.
- [42] Gassan J, Bledzki AK. *J Appl Polym Sci* (1999);**71**:623-9.
- [43] Sydenstricker THD, Mochnaz S, Amico SC. *Polym Test* (2003);**22**:375-80.
- [44] Ray D, Sarkar BK. *J Appl Polym Sci* (2001);**80**:1013-20.
- [45] Islam MS, Pickering KL, Foreman NJ. *Compos Part A-Appl Sci Manuf* (2010);**41**:596-603.
- [46] Pickering KL, Sawpan MA, Jayaraman J, Fernyhough A. *Compos Part A-Appl Sci Manuf* (2011);**42**:1148-56.
- [47] Sawpan MA, Pickering KL and Fernyhough A. *Compos Part A-Appl Sci Manuf* (2011);**42**:1189-96.

- [48] Sawpan MA, Pickering KL and Fernyhough A. *Compos Part A-Appl Sci Manuf* (2011);**42**:1189-96.

3. ATALA

PLA/SISAL ZUNTZ KONPOSITEEN PROPIETATE MEKANIKOAK ETA UR ABSORTZIOA

3.1. Sarrera

Atal honetan, 2. Atalean azaldu diren gainazal tratamendu ezberdinek PLA/sisal zuntz konpositeen propietate mekaniko eta ur absortzioan duten eragina aztertu da. Nahasteak barne nahasgailu batean burutu ostean, konpositeen trakzioa laginak injekzioaz moldeatu eta konpositeen propietate mekanikoak aztertu dira. Gainera, ekorketako mikroskopia elektronikoaren bidez, trakzionaturiko PLA/sisal zuntz konposite laginen hausturako gainazalen morfologia aztertu da. Halaber, modu esperimentalen lorturiko trakzio erresistentzia eta modulu balioak, modelo mikromekanikoekin lortu diren balioekin alderatu dira. Bestalde, gainazal tratamendu ezberdinek PLA/sisal zuntz konpositeen ur absortzioan duten eragina aztertzeke asmoz, konpositeak ur destilatuan, 208 egunez eta 28 °C-tan, murgildu dira eta konpositeek denboran zehar duten ur absortzioa aztertzeaz gain, ur absortzioak PLA/sisal zuntz konpositeen propietate mekanikoetan duen eragina ere aztertu da.

3.2. Alderdi esperimentalak

3.2.1. Materialak

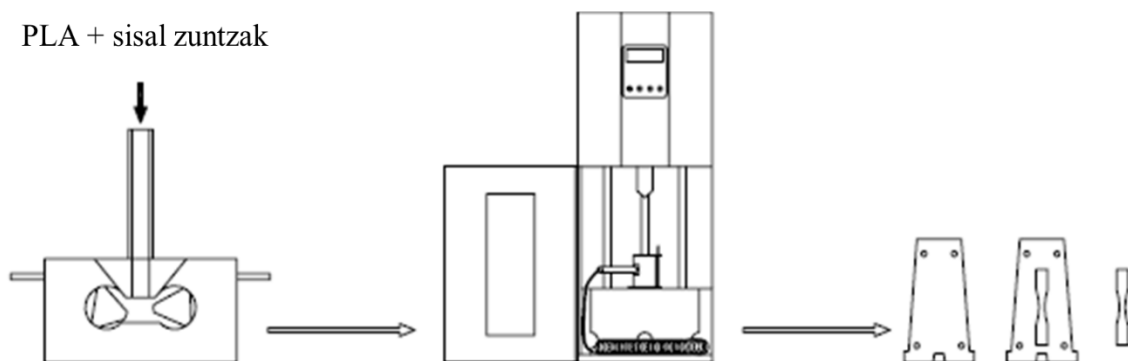
2. Atalean definituriko PLA matrizea eta sisal zuntzak erabili dira. Bestalde, konpositeetatik zuntzak erauzteko, Sigma-Aldrich etxeko tetrahidrofurano (THF) erabili da.

3.2.2. Zuntzen tratamendua

Atal honetan, 2. Atalean definituriko gainazal tratamendu berdinak erabili dira.

3.2.3 Konpositeen prestaketa

PLA/sisal zuntz nahasteak, bi Banbury errotorez osaturik dagoen HAAKE Rheomix 600 (Thermo Scientific, Karlsruhe, Alemania) barne nahasgailu batean burutu dira eta aukeraturiko tenperatura 185 °C-koa izan da. Hornitzailearen jarraibideak jarraituz eta PLAREN degradazio hidrolitikoak ekiditeko, PLA polimeroa 90 °C-tan lehortu da 2 orduz. Aldiz, tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzek %1-5 inguruko hezetasuna erakutsi dutenez, sisal zuntzak ere 90 °C-tan baina 12 orduz lehortu dira. Lehendabizi, PLA polimeroa barne nahasgailuan elikatu da 185 °C-tan eta guztiz urtu ondoren, sisal zuntzak gehitu dira. Konpositeen zuntz edukiak %20, 30 eta 40 izan dira, eta azken sisal zuntza barne nahasgailura gehitu ondoren, konpositeak 50 r.p.m.-tan 5 minutuz nahasi dira. Nahasteak errota batean txiki-txiki egin dira eta hutsuneko labean 90 °C-tan 12 orduz mantendu dira. Lehorturiko nahasteak, HAAKE Minijet II (Thermo Scientific, Karlsruhe, Alemania) mini-injekzioa makinaz injektatu ostean, *American Society for Testing and Materials* (ASTM) D-638-10, V motako trakzio laginak lortu dira. Injekzio eta moldearen tenperatura, 185 °C eta 80 °C dira hurrenez hurren, eta 8 segundoz 650 bar-eko injekzioa presioa aplikatuz moldeatu dira laginak. **3.1. Irudiak**, PLA/sisal zuntz konpositeak prestatzeko erabili den prozeduraren irudi eskematikoa erakusten du.



3.1. Irudia. PLA/sisal zuntz konpositeak prestatzeko erabilitako prozeduraren irudi eskematikoa.

3.2.4. Ezaugarritze teknikak

3.2.4.1. Konpositeen trakzio saiakerak

Trakzio saiakerak Insight 10 (MTS Company, Eden Prairie, Minnesota, AEB) makinan burutu dira, $\pm 0.5\%$ zehaztasuna duen 10 kN karga zelula eta 5 mm/min abiadura erabiliz. Trakzio erresistentzia, Young modulua eta hausturako deformazio balioak bideo-estensometroa erabiliz kalkulatu dira eta gutxienenez 5 lagin erabili dira.

3.2.4.2. Ekorketako mikroskopia elektronikoa

Ekorketako mikroskopia elektronikoa (SEM), jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen hausturako gainazala aztertzeko erabili da. SEM saiakerak, JSM-6400 (JEOL, Tokio, Japonia) ekipamendua erabiliz burutu dira wolframio filamentu batekin 20 Kv-ko tentsiopean. Gainera lagin guztiak Au erabiliz estali dira Quorum Q150 TES (Ashford, Ingalaterra) makinan.

3.2.4.3. Konpositea prozesatu osteko zuntzen diametro eta luzera

Prozesaketak zuntzen diametro eta luzera neurrietan duten eragina aztertzeko asmoz, injektaturiko PLA/sisal zuntz konpositeak paper iragazkorrez eginiko poltsatxo batean kokatu dira. Ondoren, poltsatxoak THFn sartu dira errefluxuan, hots irakite tenperaturan, eta PLA guztiz disolbatu arte utzi dira. PLA matrize guztia disolbatu ostean, tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzak, 100 °C-tan 24 orduz lehortu dira. Zuntzen diametro eta luzerak, analySIS[®] of Soft Imaging System programa duen Eclipse E600W (Nikon, Tokio, Japonia) mikroskopia optikoa erabiliz neurtu dira, eta diametro eta luzera neurrien zenbakizko banaketa neurketak burutu dira, 350 sisal zuntzen luzera eta diametro balioak neurtuz. Teknika hau askotan erabili izan da beira zuntzez edo zuntz naturalez indarturiko

konpositeak aztertzeko orduan, eta normalean 100-500 zuntzen neurketetan oinarritzen da [1].

3.2.4.4. Konpositeen ur absortzioa

Konpositeen ur absortzioa aztertzeko asmoz, 63.5 mm luze eta 3.18x3.20 mm²-ko zeharkako azalera duten trakzio laginak (ASTM D638-10, V mota), 28 °C-tan dagoen ur destilatutan murgildu dira. Ur absortzioaren ondorioz, laginen masa handitzea aldizka neurtu da. Laginak uretatik ateratzean, gainazal hezetasuna paper batez lehortu da eta laginak pisatu ostean, berriz ere ur destilatuan murgildu dira. Prozesu hau 209 egunez luzatu da eta t denboran laginak xurgaturiko ura, ondorengo **3.1. Ekuazioen** bidez kalkulatu da:

$$\Delta m (t) = \left(\frac{\omega_t - \omega_o}{\omega_o} \right) \times 100 \quad (3.1.)$$

Non ω_o hasierako lagin lehorraren masa eta ω_t , t denboran lagin hezeak duen masa diren, hurrenez hurren.

Jatorrizko PLAn eta PLA/sisal zuntz konpositeen difusio balioak, ur absortzioak mekanismo *Fick*-iarra jarraitzen duela suposatuz kalkulatu dira. Dimentsio bakarreko hurbilketa eginez, laginen difusio koefiziente, D , **3.2. Ekuazioa** erabiliaz kalkula daiteke [2,3]:

$$D = \pi \left(\frac{e\delta}{4\Delta m (\infty)} \right)^2 \quad (3.2.)$$

Non δ absortzio kurbatik lortzen den zati linealaren aldapa, e hasierako laginen lodiera eta $\Delta m(\infty)$ orekan lortzen den ur absortzioa masa diferentzia diren. Difusio koefizienteak kalkulatzeko erabiltzen diren laginek, dimentsio finituak dituztenez, lagin errektangularren kasurako, ertzetatik zehar gertatzen den difusioaren eragina kontuan hartzen duen zuzenketa bat egin daiteke **3.3. Ekuazioaren** arabera:

$$D_c = D \left(1 + \frac{e}{h} + \frac{e}{w}\right)^{-2} \quad (3.3.)$$

Non D_c difusio koefiziente zuzendua, eta h eta w laginaren luzera eta zabalera diren, hurrenez hurren. Ekuazio hau, norantza guztietan difusio abiadura berdina denaren suposizioan oinarritzen da [4]. Nahiz eta trakzio laginak ez izan errektangularrak, difusio azterketak modu errazagoan burutzeko asmoz, trakzio laginak 9.53 mm zabal eta 63.5 mm luze bailiran bezala kontsideratu dira.

3.2.5. Konpositeen trakzio erresistentzia eta moduluaren estimazioa

Zuntz laburrez indarturiko konposite termoplastikoen trakzio erresistentzia eta modulu balioak modu esperimentalean determinatu daitezke. Alabaina, denbora eta kostua aurrezteko asmoz, trakzio erresistentzia eta modulu balioak ere modelo mikromekaniko ezberdinak erabiliz estimatu litezke. Modelo mikromekanikoak, beste zenbait parametroren artean, prozesatu osteko sisal zuntzek aurkezten duten itxura erlazioan (l/d), konposita osatzen duten osagaien propietate, eta konpositan dagoen zuntzen eta matrizearen frakzio bolumetrikotetan oinarritzen dira. Zuntzen eta matrizearen frakzio bolumetrikokoak, ϕ_f eta ϕ_m balioak, hurrenez hurren, sistema bakoitzaren masa frakzioa eta 2. Atalean kalkulatu diren zuntzen dentsitate balioak erabiliz kalkulatu dira.

3.2.5.1. Trakzio erresistentziaren estimazioa

Konpositeen trakzio erresistentziaren balioak (σ_c), **3.4.** eta **3.5. Ekuazioak** erabiliz aurrean daitezke eta bi ekuazio hauek nahaste legearen eraldaketak dira. Ekuazio hauetan, zuntz luzeraren eragina honako bi modutan azaltzen da [5]:

$$l \geq l_c \text{ kasurako} \quad \sigma_c = \sigma_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) \phi_f + \sigma_m (1 - \phi_f) \quad (3.4.)$$

$$l \leq l_c \text{ kasurako} \quad \sigma_c = \tau \phi_f \frac{l}{d} + \sigma_m (1 - \phi_f) \quad (3.5.)$$

Prozesaketaren ondoren sisal zuntzek duten luzera neurriak, luzera kritikoak (l_c) baino txikiagoak direnean (**3.5. Ekuazioa**), konpositearen erresistentzia balioa matrizearen trakzio erresistentziaren (σ_m), zuntzaren frakzio bolumetrikoaren (ϕ_f), itxura erlazioaren (l/d) eta matrize/zuntza atxikiduraren (τ) funtzioa da.

3.2.5.2. Trakzio moduluaren estimazioa

Sisal zuntzez indarturiko konpositeen modulu elastiko balioa estimatzeko orduan, Hill [6] (**3.6. Ekuazioa**), Halpin-Tsai [7] (**3.9. Ekuazioa**) eta “*shear-lag*” analisi [8] (**3.14. Ekuazioa**) ekuazioak erabili dira.

- *Hill-en ekuazioa*

$$E_c = \frac{E_L + E_Z}{2} \quad (3.6.)$$

Non E_L eta E_Z luzetarako eta zeharkako moduluak diren, hurrenez hurren:

$$E_L = E_f \phi_f + E_m \phi_m \quad (3.7.)$$

$$E_Z = \frac{E_f E_m}{E_m \phi_f + E_f \phi_m} \quad (3.8.)$$

- *Halpin-Tsai ekuazioa*

$$E_c = \frac{3}{8} E_L + \frac{5}{8} E_Z \quad (3.9.)$$

Kasu honetan, luzetarako (E_L) eta zeharkako moduluak (E_Z) **3.10.** eta **3.11. Ekuazioen** bidez kalkulatzen diren, hurrenez hurren:

$$E_L = E_m \left[\frac{1 + 2(l/d)\eta_L \phi_f}{1 - \eta_L \phi_f} \right] \quad (3.10.)$$

$$E_T = E_m \left[\frac{1 + 2\eta_Z \phi_f}{1 - \eta_Z \phi_f} \right] \quad (3.11.)$$

Aldiz, η_L eta η_Z konstanteak ondorengo espresio matematikoak jarraituz lortzen dira

(3.12. eta 3.13. Ekuazioak):

$$\eta_L = \frac{(E_f/E_m) - 1}{(E_f/E_m) + (2l/d)} \quad (3.12.)$$

$$\eta_Z = \frac{(E_f/E_m) - 1}{(E_f/E_m) + 2} \quad (3.13.)$$

Non l eta d prozesaketaren ostean sisal zuntzek duten luzera eta diametro balioak diren, hurrenez hurren.

- “*Shear-lag*” analisia

$$E_c = E_f \left(1 - \frac{\tanh\left(\frac{\eta l}{2}\right)}{\frac{\eta l}{2}} \right) \phi_f + E_m (1 - \phi_f) \quad (3.14.)$$

3.14. Ekuazioan, “*shear-lag*” parametroa (η) zeina Nairn [9] bidez deribatua izan den, ondorengo ekuazioaren (3.15. Ekuazioa) bidez ematen da:

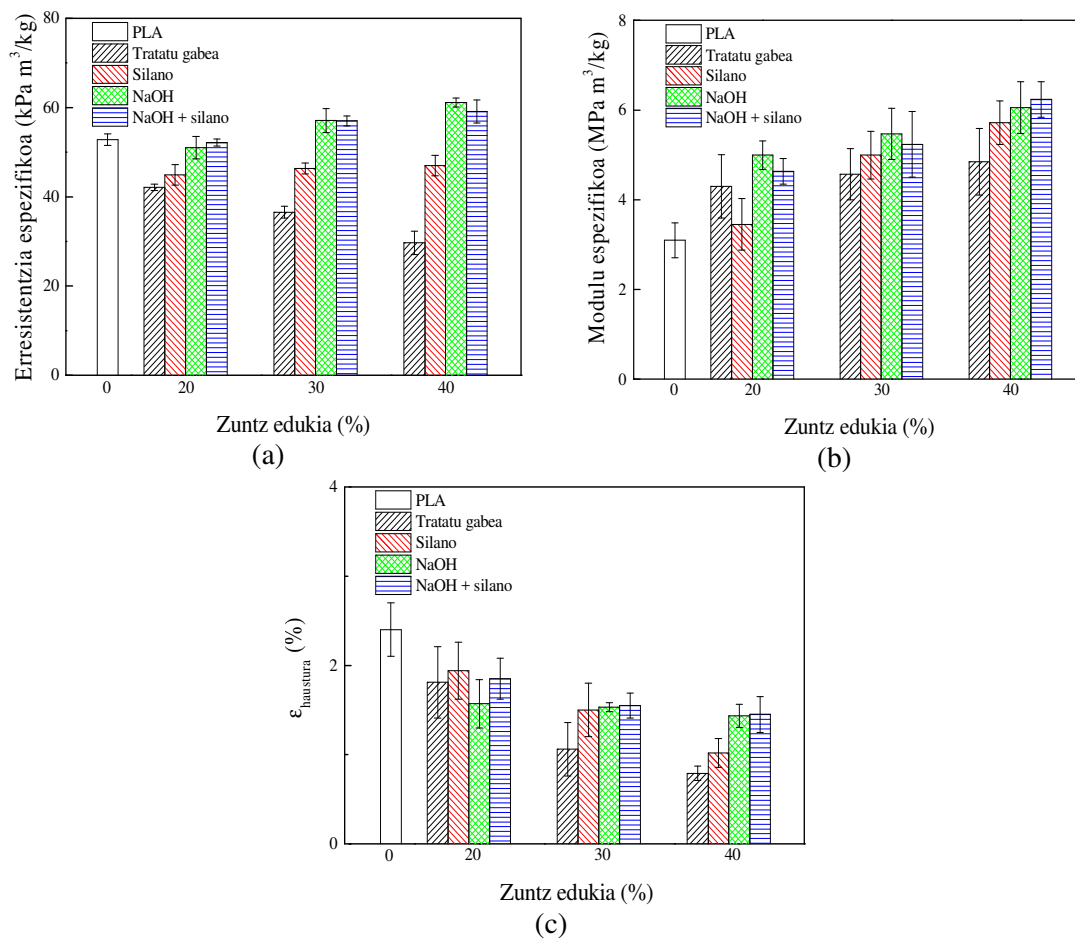
$$\eta = \left(\frac{2}{r_f^2 E_f E_m} \left(\frac{E_f \phi_f + E_m (1 - \phi_f)}{\frac{(1 - \phi_f)}{4G_f} + \frac{1}{2G_m} \left(\frac{1}{(1 - \phi_f)} \ln\left(\frac{1}{\phi_f}\right) - 1 - \frac{(1 - \phi_f)}{2} \right)} \right) \right)^{1/2} \quad (3.15.)$$

Non l eta r_f prozesaketaren ostean zuntzek duten luzera eta erradioa diren; eta G_m eta G_f matrizearen eta zuntzaren zeharkako moduluak diren, hurrenez hurren. Erabili diren G_f eta G_m balioak 1.10 eta 1.29 GPa izan dira, hurrenez hurren [10,11].

3.3. Emaitzak eta eztabaida

3.3.1. Zuntz edukiaren eta gainazal tratamenduen eragina konpositeen propietate mekanikoetan

3.2. Irudiak tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeen trakzio propietate espezifikoak sisal zuntzen edukiaren funtzio erakusten ditu.



3.2. Irudia. Tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeen trakzio propietate espezifikoa: (a) trakzio erresistentzia, (b) modulu eta (c) hausturako deformazioa.

Tratatu gabeko sisal zuntz/PLA konpositeen kasuan, trakzio erresistentzia espezifikoa txikitzen da zuntz edukia areagotu ahala. Emaitza hauek, bibliografian aurkitu diren tratatu gabeko zuntz lignozelulosikoez indarturiko konpositeen emaitzekin bat datoz [2,12,13]. Arbelaz eta kideek [2] liho zuntz/PP konpositeak prozesatu zituzten eta trakzio erresistentziaren txikitzea ikusi zuten zuntz edukia handitu heinean. Trakzio erresistentzia balioen txikitzea, PP eta liho zuntzen arteko atxikidura txarrarekin erlazionatu zuten, non tentsio indarrak ez ziren matritzetik errefortzura modu eraginkor batean transmititzen. Antzeko emaitzak lortu zituzten Lee eta Wang-ek [12] beraien lanean, non PLA polimeroa banbu zuntzekin indartu zuten eta bi osagaien arteko aldearteko atxikidura ahulak, trakzio erresistentziaren beherakada ekarri zuen. Sujaritjun eta kideek [13] koko eta belar zuntzez indarturiko PLA konpositeen trakzio erresistentzia balioak aztertu

zituzten, eta zuntz edukia areagotu ahala, konpositeen erresistentzia balioak txikiagotu egiten zirela ikusi zuten. Beraz, gure lanean lorturiko tratatu gabeko zuntzez indarturiko konpositeen trakzio erresistentzia espezifiko balioek, sisal zuntzen eta PLA matrizearen arteko atxikidura ez dela oso eraginkorra iradokitzen dute, zeina 2. Atalean “*pull-out*” saiakeretan lortutako emaitzarekin bat datorren. Silano tratamenduaz trataturiko zuntzez indarturiko konpositeen kasuan, trakzio erresistentzia espezifikoa nekez handitzen da zuntz edukia areagotu ahala. Emaitzek, PLA eta silanoz trataturiko sisal zuntzen arteko atxikidura hobetua izan dela adierazten dute. Alabaina, konposite hauen erresistentzia balioak, jatorrizko PLA polimeroak aurkezten dituen balioak baino txikiagoak dira. Nahiz eta NaOH+silano konbinaketaz trataturiko sisal zuntzek, alkali tratamenduaz trataturiko sisal zuntzek baino propietate mekaniko okerragoak eta PLArekin antzeko τ_o balioa erakutsi, alkali tratamenduaz eta NaOH+silano konbinaketaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeek antzeko erresistentzia espezifiko balioak erakutsi dituzte.

3.2.b Irudiak, sisal zuntzez indarturiko konpositeen modulu elastiko balioak sisal edukiaren funtzioa agertzen ditu. Jatorrizko PLAREN modulu elastikoa 3.6 GPa inguruan kokatzen den bitartean, 2. Atalean zuntz lignozelulosikoen modulu elastikoak 5 eta 12 GPa bitartean kokatu dira zeina gainazal tratamendu ezberdinen menpekoak diren. Horrela, konpositeen modulu elastiko balioak zuntz edukia handitu ahala handitu egin direla ikusi da eta antzeko joera ikusi da zuntz lignozelulosiko ezberdinez indarturiko konpositeen beste zenbait lanetan [2,13]. Adibidez, Sujaritjun eta kideek [13] banbu, belar eta koko zuntzez indartu zuten PLA polimeroa eta konpositeen modulu elastiko balioa zuntz edukia areagotu ahala handitu egiten zela ikusi zuten. Bestetik, **3.2.c Irudian** ikusten den moduan, konpositeen hausturako deformazio balioa txikiagotu egiten da zuntz edukia handitu ahala. Lee eta Wang-ek [12] PLA edo polibutilen sukzionato polimero matrizeak banbu zuntzez indartu eta hausturako deformazio balioak determinatu

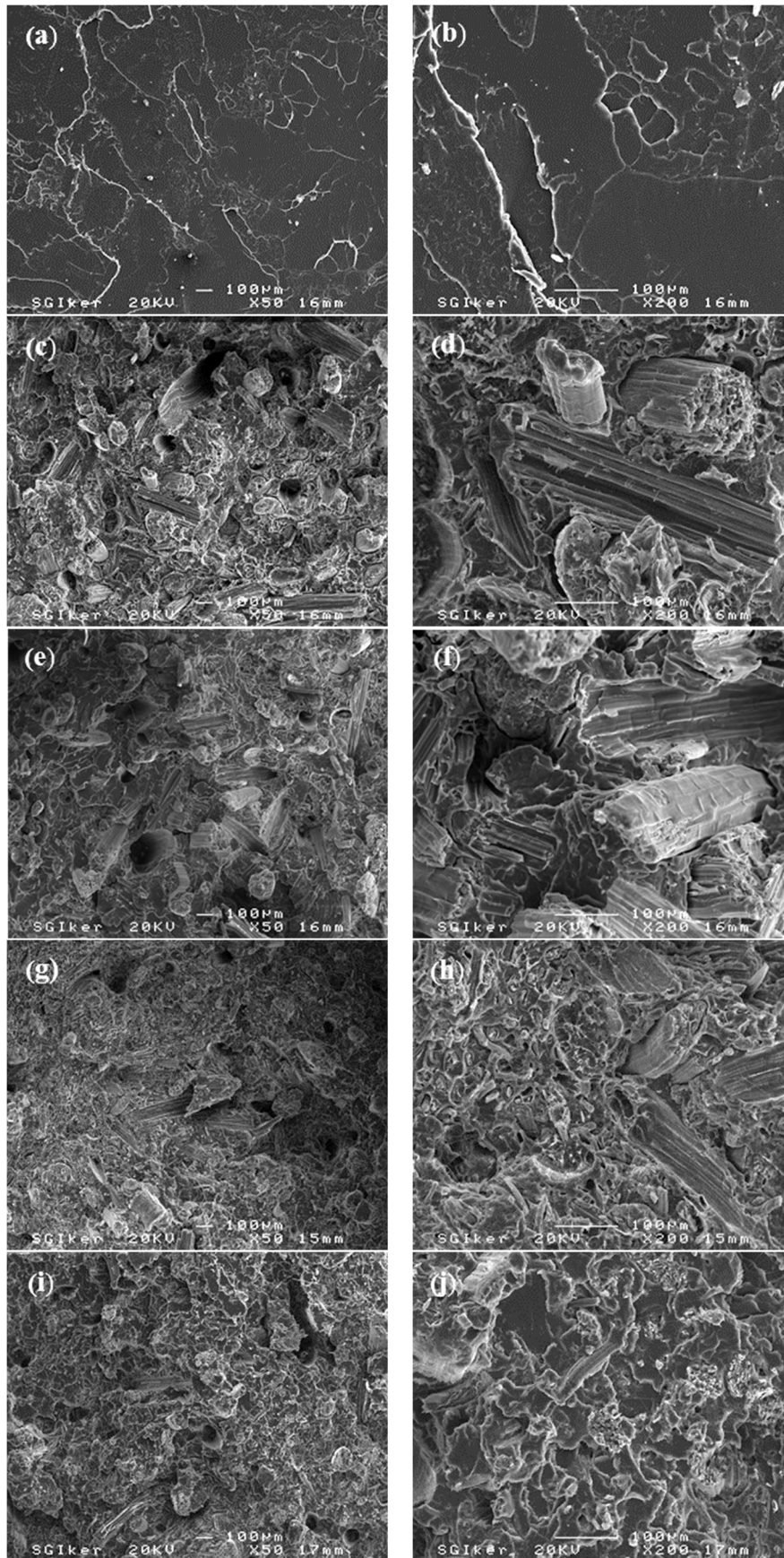
zituzten. Konpositean banbu zuntz edukia handitu heinean, hausturako deformazio balioak txikiagotu egiten zirela ikusi zuten.

3.3.2. PLA/sisal zuntz konpositeen hausturako gainazalaren analisi morfologikoa

3.3. Irudiak, handitze ezberdinetan lorturiko jatorrizko PLAREN eta sisal zuntzez indarturiko konpositeen hausturako gainazalaren ekorketako mikroskopio elektronikoko mikrografiak agertzen ditu.

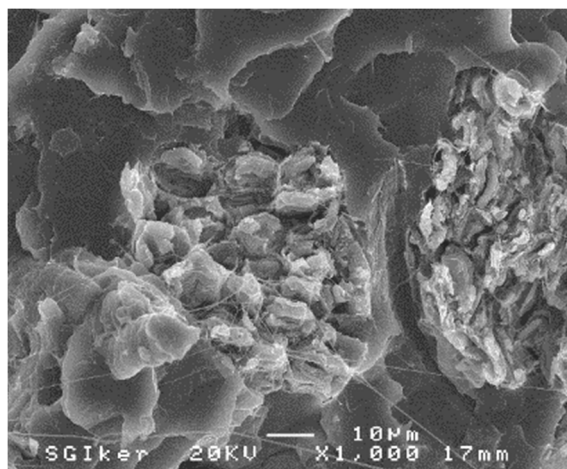
Jatorrizko PLAREN hausturako gainazal mikrografiak, gainazal laua erakusten du zeina Tome eta kideek [14] eta Tawakkal eta kideek [15] lortu zuten PLAREN mikrografiekin bat datorren. Konpositeen hausturako gainazal mikrografiek, **3.3. Irudiak**, PLA matrizean zehar sisal zuntzen banaketa homogenea dela ziurtatu dute. Alabaina, tratatu gabeko (**3.3.c-d Irudia**) eta maila txikiago batean silano (**3.3.e-f Irudia**) tratamenduaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeetan, kanporaturiko zuntzak eta zuloak ikusten dira zeinak PLA eta sisal zuntzen arteko atxikidura ahula dela iradokitzen duen. Adibidez, tratatu gabeko sisal zuntzen gainazalean ez da PLA polimero itsatsirik ageri eta zuntzak oso erraz bereizi daitezke. Huda eta kideek [16] kenaf zuntza/PLA konpositeen kasurako, kanporaturiko zuntzak ikusi zituzten SEM mikrografietan eta gertaera hau, PLA eta kenaf zuntzen artean zegoen atxikidura ahularekin lotu zuten.

Aldiz, silano tratamenduaz trataturiko zuntzez indarturiko konpositeetan, sisal zuntzak ez dira hain erraz bereizten eta ondorioz, PLA/sisal zuntza atxikidura hobetu egin dela kontsidera daiteke. Bestetik, alkali eta NaOH+silano konbinaketaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeen SEM mikrografietan, kanporaturiko zuntzak nekez ikusi daitezke. Gainera, oso zaila da matrizearen eta zuntzaren arteko bereizketa egitea, beraz



3.3. Irudia. Jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen hausturako gainazalaren SEM mikrografiak handitze ezberdinetan: (a-b) PLA, (c-d) tratatu gabea, (e-f) silanoa, (g-h) NaOH, (i-j) NaOH+silano.

SEM mikrografiek, sisal zuntz eta PLA arteko atxikidura hobetu egin dela iradokitzen dute. Alkali tratamenduaren ondorioz, sisal zuntzen diametroa txikiagotu egin da zuntzen ukipen azalera areagotuz. Horrela, alkali eta NaOH+silano tratamenduek, PLA polimeroaren eta sisal zuntzen arteko atxikidura hobetzen dute eta ondorioz, indarrak modu eraginkorragoan transmititu daitezke matrizearen eta errefortzuaren artean. Alkali tratamenduaz trataturiko zuntzez indarturiko konpositeen SEM mikrografiak, literaturan aurkitu diren hainbat konposite ezberdinen SEM mikrografien oso antzekoak dira [16,17]. Informazio gehigarri moduan, **3.4. Irudian** NaOH+silano tratamenduaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositearen SEM mikrografia ikusi daiteke x1000-ko handitzean. Nahiz eta ez den oso argi ikusten, sisal zuntz bakunak PLA matrizeaz inguraturik daude. Beraz, injekzio prozesuaren bidez alkali tratamenduan sortu diren hutsune edo zuloak polimero matrizeaz beteak izan direla iradoki daiteke.

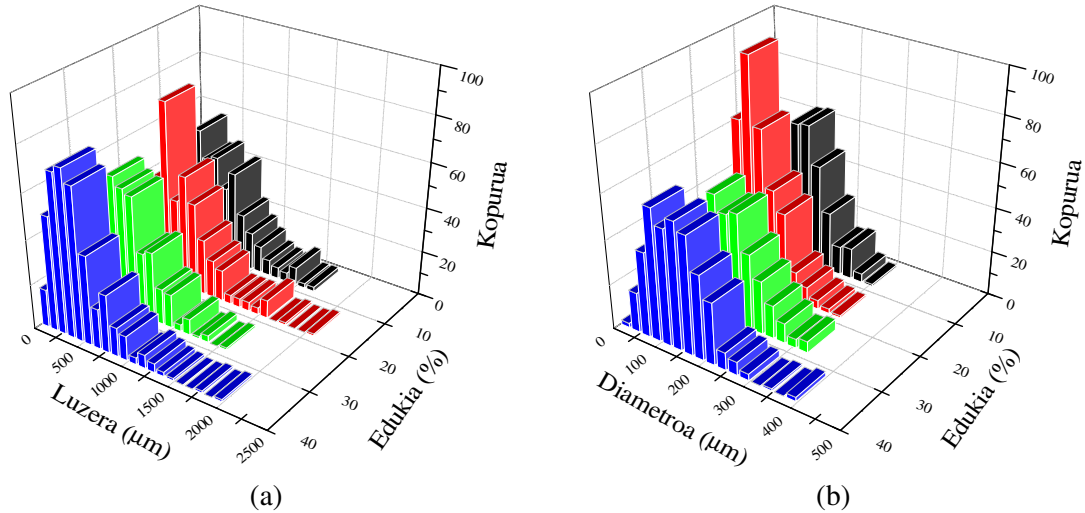


3.4. Irudia. NaOH+silano sisal zuntzez indarturiko konpositearen SEM mikrografia x1000-ko handitzean.

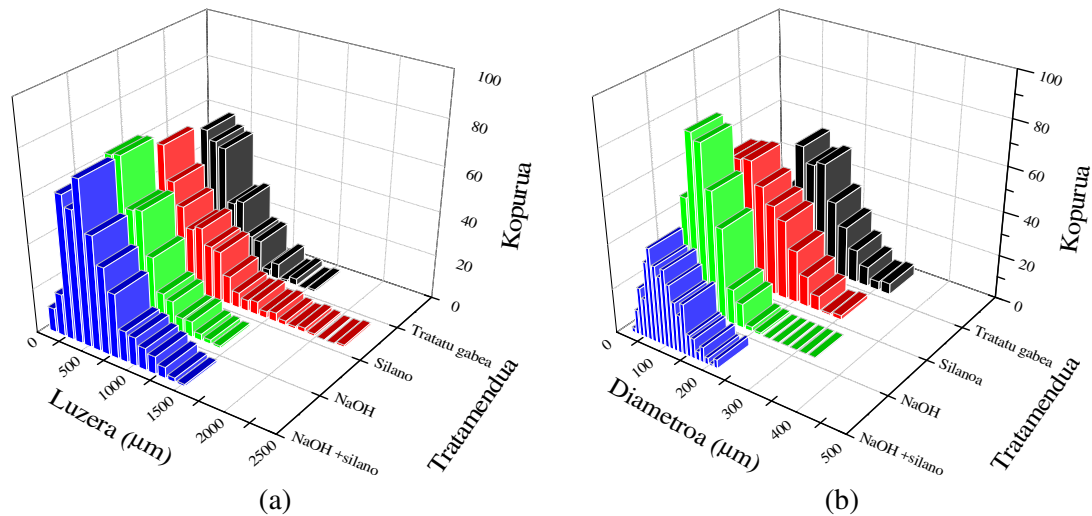
3.3.3. Zuntz diametro eta luzera neurrien analisisia

Prozesaketa teknika ezberdinetan sortzen diren ebakidura indar sendoek eta urtutako polimeroaren likatasunak zuntzetan higadura sortzen dute, zuntzen diametro eta luzera neurriak txikituz [18,19]. Izan ere, zuntzak apurtu egin daitezke sorturiko indar hidrodinamikoek zuntzen erresistentzia edota zuntz sorten arteko kohesio indarrak

gainditzen badituzte [20]. **3.5. eta 3.6. Irudietan** agertzen diren histogramek, prozesaketa ostean zuntzek erakusten duten maiztasun luzera eta diametro neurrien zenbakizko banaketa aurkezten dute.



3.5. Irudia. Tratatu gabeko sisal zuntzen edukiaren eragina zenbakizko banaketan: (a) luzera eta (b) diametroa.



3.6. Irudia. Gainazal tratamendu ezberdinen eragina zenbakizko banaketan %30 sisal zuntzez osatutako konpositeentzat: (a) luzera eta (b) diametroa.

Propietate mekanikoei buruz hitz egiten denean, gainazaleko tamaina banaketa haztatua erabiltzea egokia da. Metodo honek, zuntz luzeak partikula txiki eta forma esferikoko partikulak baino hobeto hartzen baititu kontutan. Izan ere, konpositeen propietate mekanikoetan zuntz luzeek duten eragina, partikula txikiek duten eragina baino askotzaz

ere handiago baita. Gure lanean, zuntzen luzera eta diametro neurketen zenbakizko banaketa haztatua eskuz egin da. Eskuz neurtzean ondo definiturik dauden eta luzeak diren zuntzak bakarrik hautatzeko joera dago. Le Moigne eta kideen [1] arabera, eskuz neurtzen diren zuntzen luzera neurketen zenbakizko banaketa haztatuak eta software bidez kalkulatu diren luzera neurrien gainazaleko banaketa haztatuak korrelazio ona erakusten dute zuntz naturalez indarturiko konpositeen kasuan. Beraz, eskuz lorturiko zuntz luzera eta diametro neurrien zenbakizko banaketek, gainazaleko banaketa haztatuarekin estimatze ona erakutsiko dutela suposatu daiteke. Prozesaketaren ondoren lortu diren zuntzen luzera eta diametro neurketak, *Log Normal* eta *Gauss*-iar maiztasun banaketara doitu dira, hurrenez hurren. Prozesaketan ostean sisal zuntzek aurkezten dituzten luzera, diametro eta itxura erlazio balioak, **3.1.Taulan** ageri dira.

Erabilitako prozesaketa teknika ezberdinek sisal zuntzak apurtu dituzte eta ondorioz, sisal zuntzen batezbesteko luzera eta diametro neurriak txikitu egin dira. Gainera, zuntzen luzera eta diametro neurriak txikiagotu egiten dira zuntz edukia areagotu heinean. Diametro neurriaren txikitzearen ondorioz, trataturiko sisal zuntz guztiek tratatu gabeko sisal zuntzak baino itxura erlazio handiagoa aurkezten dute eta diametro neurri hauen beherakada bat dator SEM mikrografiekin. Erabili diren gainazal tratamendu guztiek, zuntz sorten artean dauden zementu materialak kanpora edo eraso ditzakete eta zuntzen diametroa txikiagotu egiten da ebakidura indar sendoen eraginpean. Diametro neurrien beherakada, itxura erlazio balio altuagoak lortzearen arrazoi nagusia da.

Horrenbestez, konpositeen propietate mekanikoak, analisi morfologikoak, eta zuntzek aurkezten duten itxura erlazioa kontuan hartuz, gainazal tratamendurik eraginkorrenak alkali eta NaOH+silano konbinaketa direla ondorioztatu daiteke.

Lagina	ϕ_f	Luzera (μm)	Diametroa (μm)	l/d
Tratatu gabea	0.156	555 \pm 32	115 \pm 4	4.8
	0.254	507 \pm 22	152 \pm 4	3.3
	0.382	395 \pm 23	128 \pm 3	3.1
Silano	0.152	657 \pm 44	117 \pm 3	5.6
	0.248	550 \pm 31	99 \pm 7	5.6
	0.375	506 \pm 17	97 \pm 4	5.2
NaOH	0.171	657 \pm 30	114 \pm 2	5.8
	0.236	456 \pm 21	85 \pm 1	5.4
	0.342	518 \pm 20	82 \pm 2	6.3
NaOH+silano	0.174	645 \pm 35	86 \pm 3	7.5
	0.239	510 \pm 23	91 \pm 3	5.6
	0.353	512 \pm 23	76 \pm 3	6.7

3.1. Taula. Prozesaketa ostean sisal zuntzen luzera, diametroa eta itxura erlazioa balioak.

3.3.4. Trakzio erresistentziaren estimazioa

Prozesaketa ondoren zuntzek duten luzera, 2. Atalean zuntzen trakzio propietateak kalkulatzeko erabili diren zuntz luzerak baino txikiagoak dira. Hartaz, zuntzek prozesaketaren ostean izango duten luzeran zer erresistentzia duten estimatu behar da. Pareko haustura probabilitate duten zuntzen kasurako eta edozein zuntz luzeretan kalkulaturiko erresistentzia balioak erabiliz, beste edozein luzera ezberdin batean zuntzaren erresistentzia zein izango den iragarri daiteke **3.16. Ekuazioa** erabiliz, [21,22]:

$$\sigma_2 = \sigma_1 \left(\frac{l_2}{l_1} \right)^{-1/\beta} \quad (3.16.)$$

Non σ_1 eta σ_2 balioak, l_1 eta l_2 luzera ezberdinetan zuntzek duten erresistentziak; eta β Weibull modulua diren, hurrenez hurren. Erresistentzia karakteristiko balioen logaritmikoa luzera balioen logaritmikoaren aurrean irudikatuaz, balio esperimentalak

lerro zuzen batera doitu behar dute, nondik Weibull modulua (β) kalkulatu daiteke maldaren alderantzizkotik [21,22]. Konpositeen trakzio erresistentziaren estimazio analisia, 2. Atalean kalkulatu diren zuntz luzera ezberdinetan lortu diren tentsio erresistentziaren balio esperimentalak erabiliz burutu dira. Prozesaketa ondoren zuntzek duten erresistentzia balioak kalkulatzeko, **3.1. Taulan** ageri diren tratatu gabeko eta trataturiko zuntzen batezbesteko luzera neurriak erabili dira. Batezbesteko luzeran zuntzek izango duten erresistentzia (σ_f) estimatzeko orduan, **3.16. Ekuazioa**, lau zuntz luzeran ezberdinetan lorturiko balioak erabili dira eta estimatu diren σ_f balioak, batezbestekoak izan dira. Beraz, **3.2. Taulan**, tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen Weibull modulua (β), erregresio linealea (R^2) eta prozesaketaren osteko luzeran zuntzei estimatzen zaien erresistentzia balioak (σ_f) agertzen dira.

Estimaturiko σ_f balioak, zuntzen luzera kritikoa (l_c) kalkulatzeko erabiliko dira **3.17. Ekuazioan** agertzen formula erabiliz, zeina Kelly eta Tyson-ek [23] proposaturiko modelotik lortu den:

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau} \quad (3.17)$$

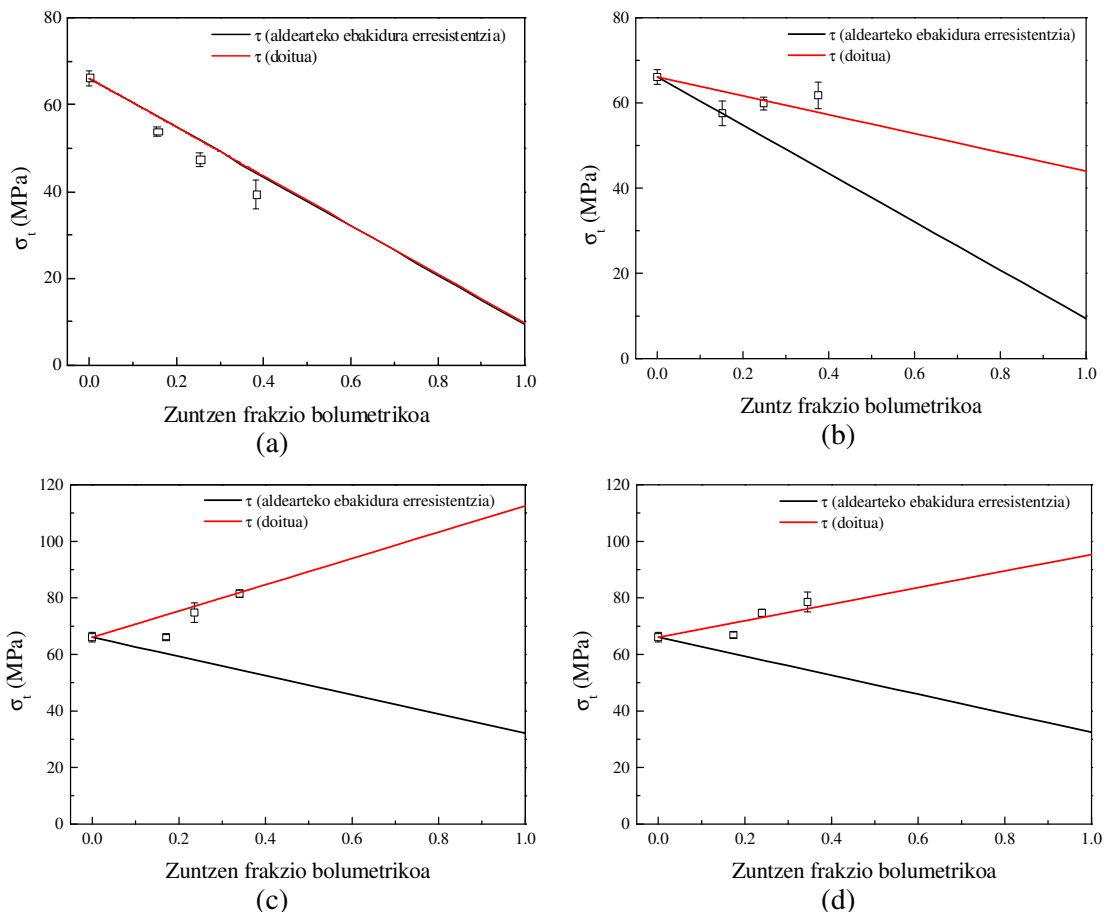
Non d zuntzaren diametroa, σ_f prozesaketa osteko luzeran estimatu den zuntzaren erresistentzia eta τ aldearte ebakidura indar eragilearen balioak diren, hurrenez hurren. Honako formula hau, zuntz/matrize arteko atxikidura determinatzeko erabiltzen den zuntz bakarraren zatiketa metodoan, “*single fiber fragmentation*”, erabiltzen da [24,25] eta zuntza/matrizearen aldeartean ebakidura indar konstantea dagoela suposatzen da, zeina matrizearen plastikotasunaren ondorio den [5]. Nahiz eta gure lanean PLA/sisal zuntz sistemen aldearte ebakidura erresistentzia (IFSS) balioak “*pull-out*” saiakeraz determinatu, l_c balioak determinatzeko orduan 2. Atalean kalkulatu diren IFSS balioak erabili dira. **3.2. Taulan**, prozesaketaren ondorengo luzeran estimaturiko zuntzen erresistentzia, IFSS balioak eta kalkulaturiko l_c balioak ageri dira.

Lagina	ϕ_f	β	R^2	σ_f (MPa)	τ (MPa)	l_c (μm)
Tratatu gabea	0.156	18.4	0.94	413	2.4	9895
	0.254	18.4	0.94	415	2.4	13142
	0.382	18.4	0.94	421	2.4	11227
Silano	0.152	4.5	0.73	579	5.3 (8)	6391 (4234)
	0.248	4.5	0.73	597	5.3 (8)	5576 (3700)
	0.375	4.5	0.73	614	5.3 (8)	5616 (3722)
NaOH	0.171	5.1	0.84	544	6.0 (19)	5172 (1632)
	0.236	5.1	0.84	580	6.0 (19)	4108 (1297)
	0.342	5.1	0.84	571	6.0 (19)	3899 (1232)
NaOH+silano	0.174	4.4	0.82	317	5.8 (15)	2352 (908)
	0.239	4.4	0.82	330	5.8 (15)	2589 (1001)
	0.353	4.4	0.82	334	5.8 (15)	2190 (846)

3.2. Taula. Sisal zuntzen Weibull modulua, erregresio lineala, prozesaketaren osteko luzeran zuntzei estimaturiko erresistentzia, τ eta l_c balioak.

Kasu guztietan ikusi daitekeen moduan, 2. Atalean lortu diren IFSS balioak erabiltzen direnean, kalkulaturiko zuntz luzera kritikoaren balioak prozesaketaren ostean mikroskopia optikoz neurtu diren zuntzen luzeren balioak baino handiagoak dira. Honenbestez **3.5. Ekuazioa** erabili da konpositeen trakzioa erresistentzia balioen estimazioa egiteko garaian. Konpositeen trakzio erresistentziaren estimazio teorikoa, hiru zuntz eduki ezberdinetan tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzez indaturiko konpositeetan lortu diren batezbesteko itxura erlazio (l/d) balioak erabiliz kalkulatu dira.

3.7. Irudiak, konposite ezberdinen trakzio erresistentziaren balio esperimentalak eta teorikoak alderatzen ditu.



3.7. Irudia. PLA/sisal zuntzen trakzio erresistentzia balio esperimentalen eta teorikoen alderatzea: (a) tratatu gabea, (b) silanoa, (c) NaOH eta (d) NaOH+silano.

Tratatu gabeko sisal zuntzez indarturiko konpositeetan izan ezik, balio esperimentalen eta teorikoen arteko doitzea ez da egokia. Arrazoietako bat, erabili diren τ balioak izan daitezke, zeinak zuntz bakarraren zatiketa metodoaren bitartez lortu beharrean, “*pull-out*” saiakeren bitartez lortu diren.

3.3. Taulak jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntzen konpositeek duten dentsitate balioak aurkezten ditu. Zuntz edukia handitu heinean, konpositeen dentsitatea ere handitu egiten dela ikusi da. Gainera, alkali tratamenduaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeek erakusten dute dentsitate baliorik handienak eta lorturiko emaitzak bat datoz 2. Atalean sisal zuntzek aurkezten duten dentsitate balioko joerarekin.

Lagina	ϕ_f	ρ (g/cm ³)
PLA	0	1.2525 ± 0.0015
PLA/tratatu gabea	0.156	1.2783 ± 0.0094
	0.254	1.2950 ± 0.0068
	0.382	1.3236 ± 0.0027
PLA/silano	0.152	1.2830 ± 0.0010
	0.248	1.2930 ± 0.0070
	0.375	1.3148 ± 0.0056
PLA/NaOH	0.171	1.2953 ± 0.0045
	0.236	1.3112 ± 0.0091
	0.342	1.3340 ± 0.0110
PLA/NaOH+silano	0.174	1.2834 ± 0.0043
	0.239	1.3108 ± 0.0014
	0.353	1.3299 ± 0.0111

3.3. Taula. Jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen dentsitateen balioak.

Konpositeen dentsitate balioek eta trakzio propietateek, egoera urtuan aurkitzen den PLA polimeroak, alkali tratamenduak sisal zuntzen egituraren barruan sortu dituen zulo edo hutsuneak betetzen dituela iradokitzen dute. Deformazioa abiadura handietan, esate baterako injekzio moldeaketan, polimero urtuen likatasuna asko txikitzen da eta polimeroek errazago jariatzeko gaitasuna dute hutsuneak beteaz. SEM analisisian ikusi den moduan, urtutako PLA polimeroak hutsuneak betetzeko duen gaitasuna izan daiteke PLA/sisal zuntz sisal atxikidura hobetzeko arrazoietako bat, bereziki elkarlotze mekaniko mekanismoren bitartez.

Nahiz eta gainazal tratamendu ezberdinen ondoren, zuntzen trakzio erresistentzia balioak txikiagotu, trataturiko zuntzez indarturiko konpositeek trakzio erresistentzia balio altuenak erakutsi dituzte. Joera bera ikusi zuten beste zenbait egileek, zuntz naturalez indarturiko beste hainbat konpositeen kasurako [26-28]. Fernandes eta kideek [26] sisal zuntzak giro tenperaturan eta %5 pisuan NaOH disoluzioan tratatu zituzten 2 orduz eta

hemizelulosaren eta ligninen kanporatzearen ondorioz, alkali trataturiko zuntzen erresistentzia balioen txikitzea gertatzen zela ikusi zuten. Ondoren, dentsitate handiko PE/kortxo matrizeak %10 tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzez indartu zituzten, eta alkali tratamenduaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeek, tratatu gabeak baino trakzio erresistentzia eta Young modulu balio handiagoak aurkeztu zituzten. Horrela, konpositeen propietate mekanikoen hobekuntza, alkali tratamenduaren ondoren zuntzaren gainazala are eta zimurragoa bilakatu izanarekin erlazionatu zitekeela iradoki zuten.

2. Atalean ikusi den moduan, PLA/sisal zuntz aldearte sendo bat lortzeko IFSS balioak 34 MPa inguru izan behar duela estimatu da. Nahiz eta tratamendu guztiek aldearte ebakidura erresistentzia balioak nabarmenki hobetu, gehienez ere 6 MPa inguruko balioak lortu dira zeinak PLA eta sisal zuntzen arteko atxikidura ahula dela adierazten duen. Hartaz, konpositeen trakzio erresistentzia teorikoak balio esperimentaletatik oso urrun daudela kontuan hartuz, τ balioak doitze parametro bezala erabili dira, zeinak **3.2. Taula** parentesi artean agertzen diren. **3.7. Irudiak** erakusten duen moduan, 8, 19 eta 15 MPa-eko τ balioak erabili direnean silano, alkali eta NaOH+silano konpositeen erresistentzia estimatzeko orduan, hurrenez hurren, balio esperimental eta teorikoen artean nahikoa doitze ona lortzen dela ikusi da.

“*Pull-out*” saiakeretan, zuntza urturiko PLA tanta batean sartzen da. Nahiz eta konpositeetan gertatzen denaren benetako erakusgarri ez izan, tratatu gabeko eta silano agenteaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeen kasuan, “*pull-out*” bidez lortutako IFSS eta doituriko τ balioak antzekoak dira. Bestetik, alkali eta NaOH+silano tratamenduaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeetan, doituriko τ balioak “*pull-out*” saiakeretan lortu diren IFSS balioak baino hiru aldiz handiagoak dira. Arrazoi posible guztien artean, τ balioetan ikusiriko diferentzia handia konpositeak eta “*pull-out*”

saiakerako laginak prestatzerako orduan dauden ezberdintasunekin erlazionatu daiteke. Horrela, “*pull-out*” saiakeretan, litekeena da PLA polimeroak erraz ez jariatzea eta hartaz ezin izango ditu alkali tratamenduan sortzen diren hutsune edo zuloak bete. Aldiz, injekzio moldeaketan jasandako balditzen ondorioz, PLA polimeroa errazago jariatzeko gai izango da eta alkali tratamenduan sortzen diren hutsune edo zuloak bete ditzake, PLAREN eta sisal zuntzen arteko atxikidura hobetuaz.

Doitu berri diren τ balioak kontuan hartuta, **3.2. Taulan** Kelly-Tyson formula erabiliz kalkulaturiko l_c balio berriak parentesi artean agertzen dira. Tratatu gabeko eta silano agenteaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeetan, prozesaketan ondoren neurturiko zuntz guztien luzerak l_c baino txikiagoak dira eta hartaz, zuntzek errefortzu moduan jokatzen ez dutela iradoki daiteke. Aldiz, alkali eta NaOH+silano tratamenduaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeen kasuan, prozesaketan ostean neurturiko zuntz batzuen luzera, l_c balioa baino handiagoa da eta zuntz frakzio txiki batek errefortzu moduan joka dezakela iradoki da, konpositeen trakzio erresistentzia balioak areagotuz. Alkali eta NaOH+silano konbinaketaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeen trakzio erresistentziaren balio esperimentalen arteko diferentzia l_c balioa berriak kontutan hartuz azaldu daiteke. NaOH+silano konpositeen kasuan, kalkulaturiko l_c balioa alkali tratamenduaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeen l_c balioa baino txikiagoa da eta ondorioz, NaOH+silano konpositeetan errefortzu moduan jokatzen duten zuntzen frakzioa handiagoa da. Hain zuzen ere, NaOH+silano konpositeen kasuan, errefortzu moduan jokatzen duten zuntzen frakzioa %12 den bitartean, alkali tratamenduaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositetan %1 da. Nahiz eta alkali eta NaOH+silano sisal zuntzek trakzio erresistentzia balio txikienak aurkeztu, zuntz hauekin indarturiko konpositeek trakzio erresistentzia altuenak erakutsi dituzte, PLA eta zuntzen

arteko elkarlotze mekanikoaren hobekuntza eta errefortzu moduan jokatzen duten zuntzen frakzioaren ondorioz.

3.3.5. Trakzio moduluaren estimazioa

3.4. Taulan, sisal zuntzek prozesaketaren ondoren erakusten duten batezbesteko luzera eta diametro neurrien balioak, eta zuntzen itxura erlazioak ageri dira. Gainera,

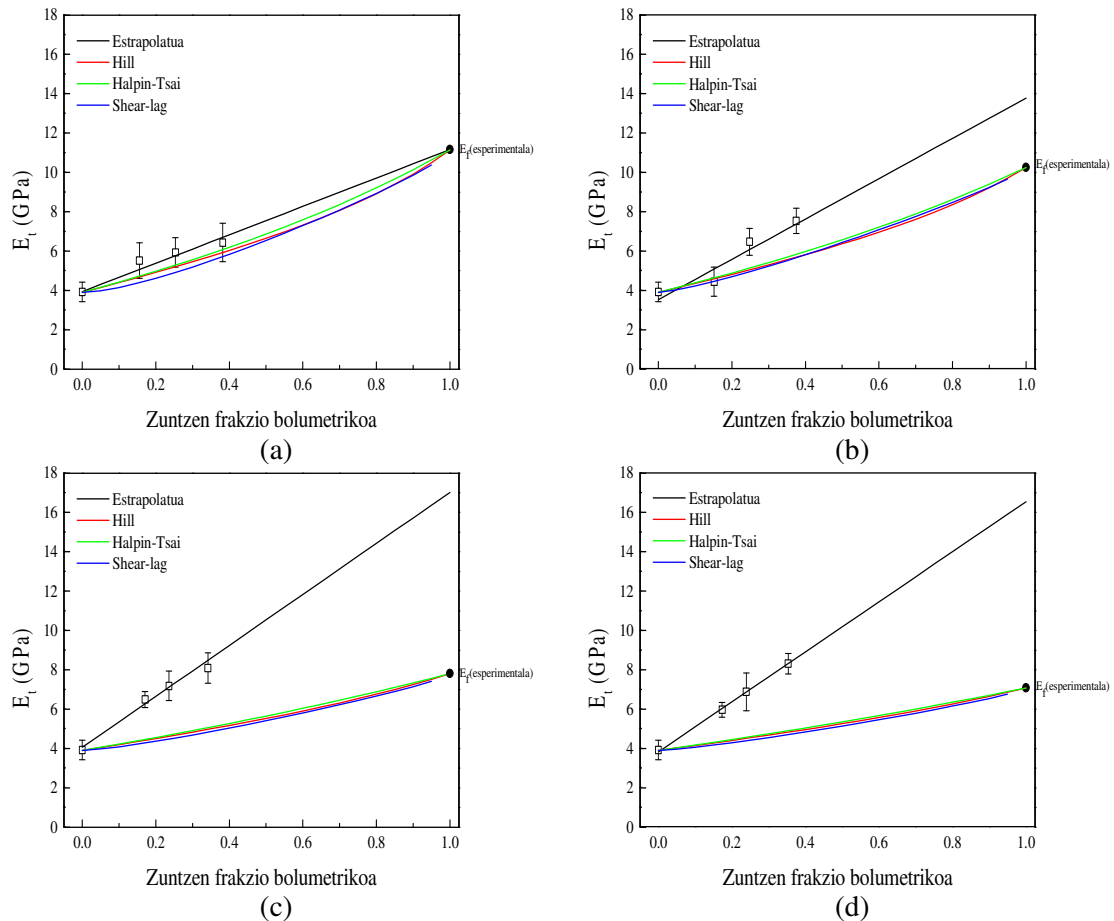
3.4. Taulan ere, 2. Atalean lortu diren tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen modulu elastiko balio esperimentalak, $E_{f(esp\text{erimentala})}$, ageri dira. Halaber, konpositeen Young modulu balioen estimazioa burutzeko, jatorrizko PLAren modulu balioa, E_m , beharrezkoa da, zeinak 3. Atal honetan ikusi den moduan 3.6 GPa-ko balioa duen. Taula honetan ageri diren balio guztiak, PLA/sisal zuntz konpositeen Young moduluen estimazioa egiteko erabili dira.

3.8. Irudiak, sisal zuntzez indarturiko PLA konpositeen Young modulu balio esperimentalak eta teorikoak alderatzen ditu. Irudietan ikusi daitekeen moduan, konpositeen trakzio modulu balioak zuntz edukia areagotu ahala handitzen dira.

Zuntza	Luzera (μm)	Diametroa (μm)	l/d	$E_{f(esp\text{erimentala})}$ (GPa)	$E_{f(estr\text{apolatua})}$ (GPa)
Tratatu gabea	513	130	3.9	11.1	11.2
Silano	571	104	5.5	10.3	13.8
NaOH	543	94	5.8	7.8	17.0
NaOH+silano	555	84	6.6	7.1	16.5

3.4. Taula. Sisal zuntzen batezbesteko luzera, diametro, itxura erlazio, Young moduluen balio esperimental eta estrapolatuen balioak.

Tratatu gabeko sisal zuntzez indarturiko konpositeen kasuan, balio esperimentalen eta teorikoen arteko korrelazio ona den bitartean, silano tratamenduaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeek, ez dute hain korrelazio onik aurkeztu.

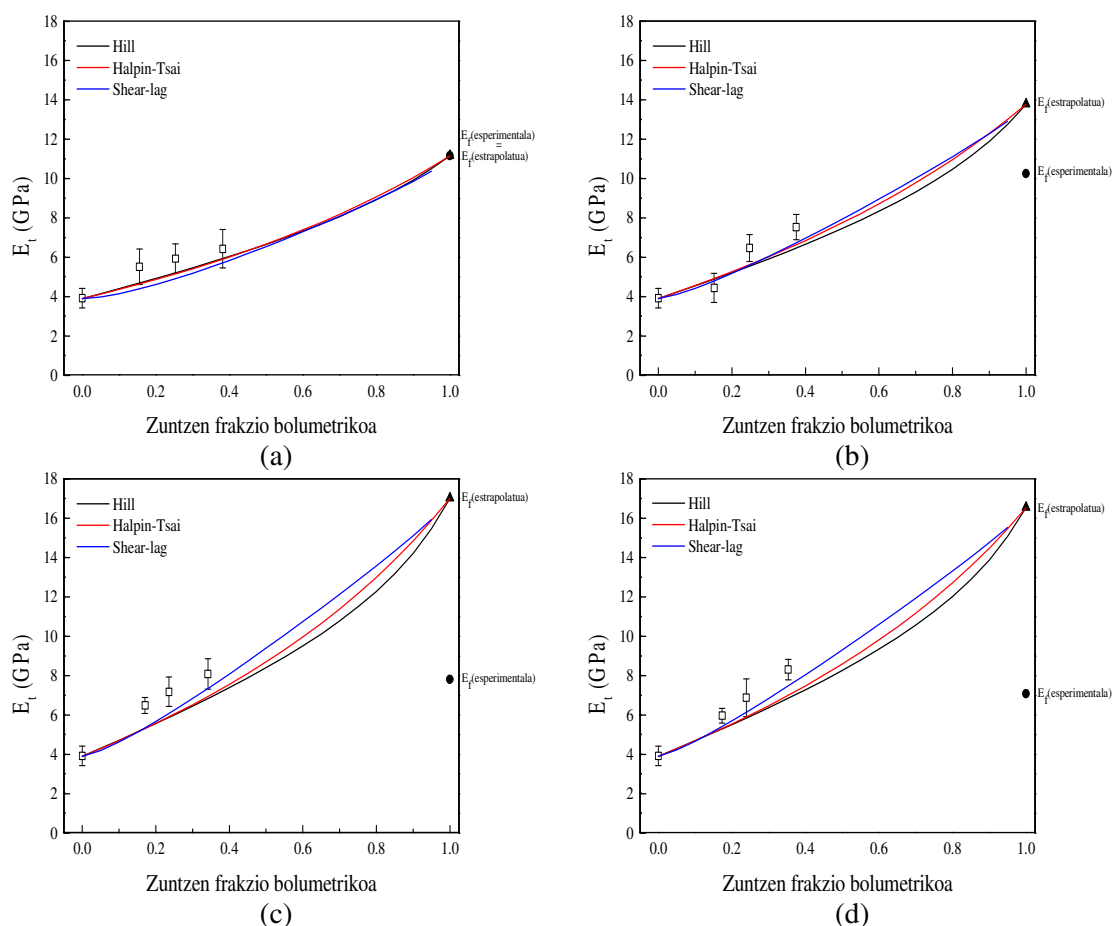


3.8. Irudia. PLA/sisal zuntz konpositeen modulu balioen estimazioa zuntzen Young modulu balio esperimentalak erabiliz: (a) tratatu gabea, (b) silanoa, (c) NaOH eta (d) NaOH+silano.

Aldiz, alkali eta NaOH+silano tratamenduz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeen balio esperimentalak, balio teorikoak baino askotaz handiagoak direnez, Young moduluak lerro zuzen batera doitzea erabaki da. Zuntzen frakzioa bolumetrikoa 1 den kasurako, hau da, zuntza bakarrik matrizerik gabe dagoen kasuan, estrapolaturiko zuntzen moduluen, $E_{f(estrapolatua)}$, balioak lortu eta **3.4. Taulan** ageri dira. Tratatu gabeko sisal zuntzez indarturiko konpositeetan ez da diferentzia handirik ikusten zuntzen modulu esperimentalaren eta estrapolatuaren artean. Aldiz, trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeetan, eta bereziki alkali eta NaOH+silano tratamenduek erabili direnean, diferentzia nabarmenak ikusi daitezke zuntzaren modulu estrapolatuaren eta esperimentalaren artean. Nahiz eta alkali tratamenduek sisal zuntzen osagai ez-zelulosikoak kanporatu, zelulosaren frakzioa handituz, alkali eta NaOH+silano

zuntzek, tratatu gabeko zuntzek baino propietate mekaniko okerragoak aurkeztu dituzte, alkali tratamenduak zuntzaren egituraren barnean hutsuneak edo zuloak sor ditzakela iradokiaz.

Badirudi, zuntzen trakzio saiakeretan lortzen diren Young modulu balio baxuen erantzule nagusiak zuntzaren egituraren barnean sortzen diren hutsune edo zuloak izatea. Alabaina, zulo edo hutsune hauek PLA polimero urtuaz beteak izan dira injekzio prozesuan zehar, PLA eta sisal zuntzen arteko elkarlotze mekaniko mekanismoa sustatuz. Bestetik, alkali eta NaOH+silano tratamenduaz trataturiko sisal zuntzetan zelulosaren frakzioa handiagoa denez, alkali tratamendua jasan duten zuntzez indarturiko konpositeek modulu elastiko balio handiagoak aurkezten dituzte (**3.9. Irudia**).



3.9. Irudia. PLA/sisal zuntz konpositeen modulu balioen kalkulua estropolaturiko sisal zuntzen Young modulu balio erabiliz: (a) tratatu gabea, (b) silanoa, (c) NaOH eta (d) NaOH+silano.

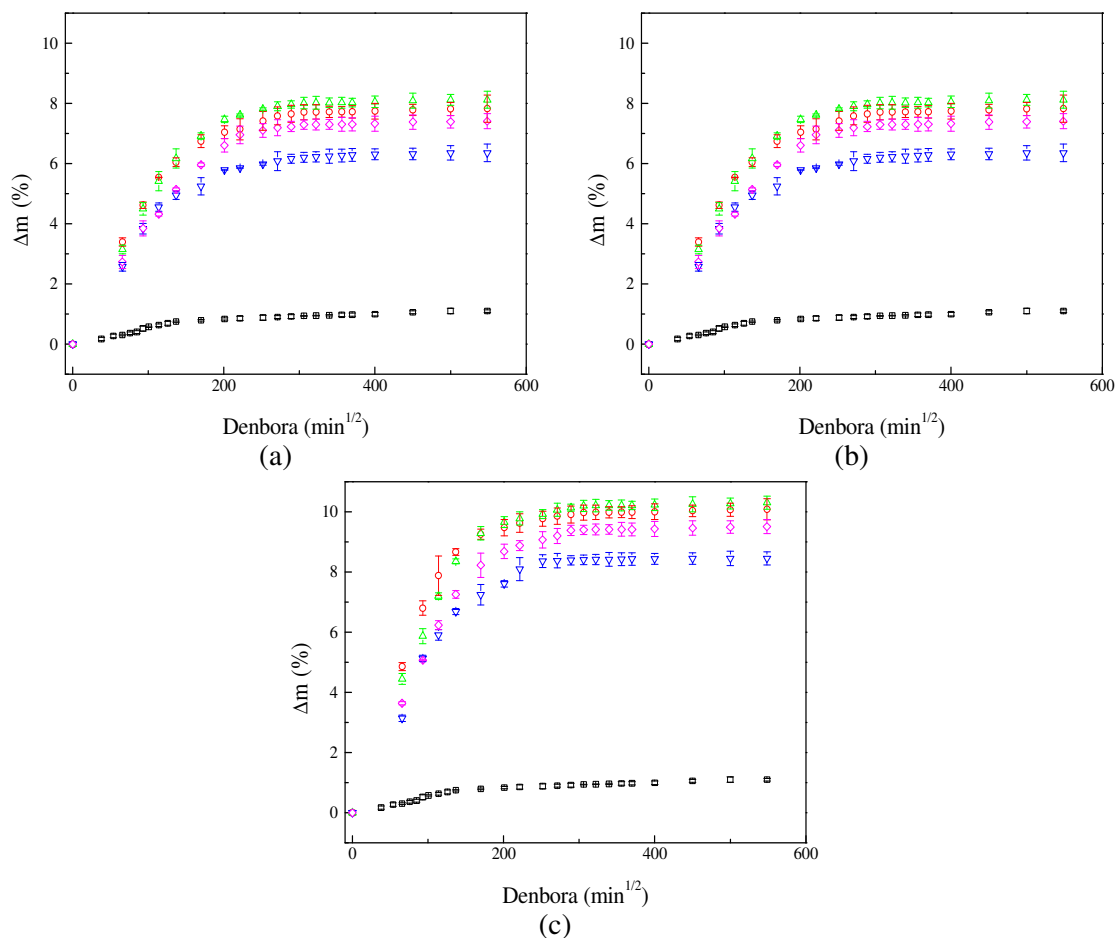
Laburbilduz, zuntzen modulu elastiko balio esperimentalak, tratatu gabeko sisal zuntzez indarturiko konpositeen modulu elastikoa estimatzeko balio dute eta maila txikiago batean silano tratamenduaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeentzat. Alabaina, alkali eta NaOH+silano bidez trataturiko zuntzen modulu elastikoaren balio esperimentalak ez dira egokiak konpositeen modulu elastikoaren estimazioa egiteko, zeren konpositeen modulu balio esperimentalak estimatutakoak baino askotzaz ere handiagoak baitira. Beraz, alkali eta NaOH+silano bidez trataturiko zuntzen $E_{f(estrapolatua)}$ balioak erabiltzean, lorturiko konpositeen moduluen estimazioa zehatzagoa izan da, zuntzen trakzio saiakeran esperimentalki lortu diren zuntzen modulu elastiko balioekin kalkulaturiko estimazioarekin alderatzen bada.

3.3.6. Konpositeen ur absortzioa

Material konpositeak prestatzeko orduan, zuntz lignozelulosikoen erabilera murrizten duen eragozpen nagusienetariko bat, zuntzek urarekiko aurkezten duten sentikortasuna da, zeinak material konpositeen propietate mekanikoen beherakada eragiten duen [2,29].

3.10. Irudian, gainazal tratamendu eta zuntz eduki ezberdinez osaturiko PLA/sisal zuntz konpositeen ur absortzio profilen bilakaera murgilduriko denboraren erroarekiko aurkezten dira.

Hasierako unetan, lagin guztiek erlazio lineal bat erakusten dute ur absortzio eta denboraren erroaren artean eta ondoren, zonalde laua edo orekako zonalde bat ikusi daiteke, zeinak *Fick*-iar portamoldea erakusten duen. PLAREN egituran dauden ester loturen ondorioz, PLAK beste zenbait polimero komertzial, hala nola, polipropilenoa (PP) eta polietilenoa (PE), baino ur gehiago xurgatzeko ahalmena du [30,31].



3.10. Irudia. Gainazal tratamendu eta zuntz eduki ezberdinez osaturiko PLA/sisal zuntz konpositeen ur absortzio profilen bilakaera: (a) %20, (b) %30 eta (c) %40. Ikurren izendapena: (□) PLA, (○) tratatu gabea, (△) silano, (▽) NaOH eta (◇) NaOH+silano.

Alabaina, ur absortzio profiletan ikusi den moduan, jatorrizko PLAk oso ur kantitate txikia xurgatzen du, %1.1 inguru [2,32]. PLA matrizean sisal zuntzak gehitzen diren heinean, ur absortzio balioen gorakada ikusi da, zuntz lignozelulosikoen izaera hidrofilikoen ondorioz. Gainera, orekako ur absortzio balioa zuntz edukia areagotu ahala handitzen dela ikusi da. Hala ere, 2. Atalean ikusi den moduan, nahiz eta tratamenduak sisal zuntzen gainazala eraldatu, erabilitako tratamenduak ez dira eraginkorrak ur absortzioa denbora luzez ekiditeko. Hartaz, ur molekulak zuntzen barnealdean dagoen egitura porotsutik, hots lumenetik, barneratu daitezke eta hori izan liteke konpositeetan antzeko ur absortzioa azaltzearen arrazoi nagusienetariko bat [33].

Zou eta kideek [34] %10 sisal edukiaz indarturiko PLA konpositeak prozesatu zituzten eta gainazal tratamendu ezberdinek, konpositeen ur absortzioan zer eragiten zuten aztertu zuten. Horretarako, sisal zuntzak alkali disoluzioaz eta NaOH+silano tratamenduaz tratatu zituzten, non erabilitako silano agente kimikoa, γ -aminopropiltriethoxisilanoa zen. Beraien lanean, alkali tratamenduaz eta tratatu gabeko zuntzez indarturiko konpositeen ur absortzio profilak oso antzekoak zirela ikusi zuten, baina NaOH+silano tratamenduaz trataturiko zuntzez egindako konpositeek, %22ko beherakada jasan zuten orekako zonaldeko ur absortzio balioetan. Beraz, lan honetan NaOH+silano trataturiko zuntzez indarturiko PLA konpositeen ur absortzio balioen beherakada ez ikustearren arrazoiak, erabilitako silano agente kimikoa edota tratamendu baldintzak izan litezke. Zou eta kideek [34] sisal zuntzak 2 orduz %5 bolumenean γ -aminopropiltriethoxisilanoa etanola disoluzion bustiarazi zituzten bitartean, gure lanean, sisal zuntzak, %2 bolumenean 3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilano ur disoluzioan irabiatu dira 3 orduz.

3.5. Taulan, difusio koefizienteak kalkulatzeko beharrezkoak diren parametroak, hala nola, absortzio kurbako zati linealaren aldapa, δ , eta orekan lorturiko ur absortzioa masa diferentziaren balioa, $\Delta m(\infty)$, agertzeaz gain, kalkulaturiko *Fick*-iar difusio koefizienteak ere aurkezten dira.

Jatorrizko PLA polimeroak, orekako ur absortzio balio txikia aurkezten du eta berak aurkezten duen difusio eta zuzenduriko difusio koefizientearen balioak $6.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ eta $3.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ dira, hurrenez hurren. Lorturiko difusio balioak, bibliografian aurkitu diren balioekin bat datoz [30,35,36]. Yew eta kideek [35], PLA polimeroaren laginak 30 °C-tan zegoen uretan murgildu zituzten 30 egunez eta difusio koefizientea $5.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ zela kalkulatu zuten. Deroine eta kideek [30], 25 °C-tan zegoen uretan murgildu zituzten PLA laginak eta $48 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ -ko difusio koefizientea lortu zuten.

Lagina	\emptyset_f	δ (%/min ^{1/2})	$\Delta m(\infty)$ (%)	$D \times 10^9$ (cm ² /s)	$D_c \times 10^9$ (cm ² /s)
PLA	0	0.00479	1.10	6.7	3.4
PLA/tratatu gabea	0.156	0.02869	5.26	10.5	5.4
	0.254	0.04547	7.83	11.9	6.1
	0.382	0.06518	10.08	14.8	7.6
PLA/silano	0.152	0.03150	5.41	12.0	6.2
	0.248	0.04595	8.12	11.3	5.8
	0.375	0.06135	10.31	12.5	6.4
PLA/NaOH	0.171	0.03143	5.33	12.3	6.3
	0.236	0.03761	6.26	12.4	6.4
	0.341	0.05057	8.87	12.7	6.5
PLA/NaOH+silano	0.174	0.02364	4.97	8.0	4.1
	0.239	0.03768	7.41	9.2	4.7
	0.345	0.05352	9.51	11.2	5.7

3.5. Taula. PLA eta PLA/sisal zuntz konpositeen zuntz edukia, zati linealaren aldapa, orekako ur absortzio balioa, difusio eta zuzenduriko difusio koefizienteen balioak.

Halaber, zuntz edukia areagotu ahala, difusio koefizienteek gora egiten dutela ikusi da. Izan ere, zuntz naturalen izaera hidrofilikoen ondorioz eta difusio prozesuen abiadurek egiaztatzen dutenaren arabera, zuntzaren gehitzeak ur molekulak material konposatuen egituraren barnean sartzea laguntzen du [37]. Yew eta kideek [35] %20 arroz almidoia errefortzu bezala zuten PLA konpositeak prozesatu zituzten eta 30 egunez laginak uretan murgildu zituzten 30 °C-tan. Arroz almidoia PLA matrizean gehitu ostean, difusio koefizienteak $5.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ -tik $6.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ -ra igo zirela ikusi zuten. Le Duigou eta kideek [36] jatorrizko PLA eta %20 liho zuntzez indarturiko PLA konpositeak prestatu ondoren, itsasoko uretan murgilarazi zituzten 2 urtez. Liho zuntzak PLA matrizean gehitu zirenean zuzenduriko difusio balioen handitzea gertatzen zela ikusi zen. Azkenik, tratamendu ezberdinen eragina alderatzen bada, NaOH+silano tratamenduaz trataturiko

sisal zuntzez indarturiko konpositeak aurkezten du difusio koefiziente baxuena eta beraz, uraren difusio abiadura txikiagotzeko tratamendurik eraginkorrena dela adierazten du.

3.3.6.1. Ur absortzioaren eragina propietate mekanikoetan

3.6. Taulan, ur absortzioaren aurretik eta ondoren, tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeen trakzio erresistentzia (σ_t), Young modulua (E_t) eta hausturako deformazio ($\varepsilon_{haustura}$) balioak ageri dira, hurrenez hurren.

Lagina	Ur absortzioa aurretik				Ur absortzioa ondoren		
	\emptyset_f	σ_t (MPa)	E_t (GPa)	$\varepsilon_{haustura}$ (%)	σ_t (MPa)	E_t (GPa)	$\varepsilon_{haustura}$ (%)
PLA	0	66.1 ± 1.7	3.9 ± 0.5	2.4 ± 0.3	62.9 ± 1.5	3.5 ± 0.3	2.8 ± 0.1
PLA/tratatu gabea	0.156	53.8 ± 0.9	5.5 ± 0.9	1.8 ± 0.4	48.1 ± 1.6	3.2 ± 0.4	3.1 ± 0.1
	0.254	47.3 ± 1.7	5.9 ± 0.7	1.1 ± 0.3	40.4 ± 1.8	4.0 ± 0.1	2.2 ± 0.1
	0.382	39.3 ± 3.4	6.4 ± 1.0	0.8 ± 0.1	35.6 ± 1.4	1.5 ± 0.2	2.2 ± 0.1
PLA/silano	0.152	57.6 ± 2.9	4.4 ± 0.7	1.9 ± 0.3	33.8 ± 2.2	2.8 ± 0.3	2.5 ± 0.1
	0.248	59.9 ± 1.5	6.4 ± 0.7	1.5 ± 0.3	34.5 ± 2.0	2.7 ± 0.1	1.9 ± 0.1
	0.375	61.8 ± 3.1	7.5 ± 0.6	1.0 ± 0.2	32.0 ± 1.9	1.6 ± 0.2	1.6 ± 0.2
PLA/NaOH	0.171	66.1 ± 3.2	6.5 ± 0.4	1.6 ± 0.3	45.4 ± 1.0	3.3 ± 0.2	2.4 ± 0.3
	0.236	74.8 ± 3.5	7.2 ± 0.7	1.5 ± 0.1	35.1 ± 0.4	3.0 ± 0.2	2.3 ± 0.3
	0.341	81.5 ± 1.4	8.1 ± 0.8	1.4 ± 0.1	31.9 ± 1.3	2.1 ± 0.5	2.4 ± 0.1
PLA/NaOH+silano	0.174	66.9 ± 1.0	5.9 ± 0.4	1.8 ± 0.2	42.3 ± 0.9	3.5 ± 0.1	3.2 ± 0.3
	0.239	74.7 ± 1.4	6.9 ± 0.9	1.5 ± 0.1	38.0 ± 1.3	2.9 ± 0.2	2.0 ± 0.2
	0.345	78.6 ± 3.5	8.3 ± 0.5	1.4 ± 0.2	34.9 ± 2.0	2.7 ± 0.3	1.9 ± 0.2

3.6. Taula. Ur absortzioaren aurretik eta ondoren PLA eta PLA/sisal zuntz konpositeek aurkezten dituzten trakzio erresistentzia, Young modulua eta hausturako deformazio balioak.

28 °C-tan eta 209 egunez uretan murgildu ondoren, trakzio erresistentzia eta Young moduluen balioak txikitu egin dira. Bestalde, ur absortzioaren ondoren, hausturako deformazio balioak areagotu egin dira. Beharbada, ur molekulek agente plastifikatzaile

moduan joka dezakete, haustura deformazioetan gorakada bat sortaraziz [38]. Ur absortzioren ondoren gertatzen den tentsio erresistentziaren eta Young moduluen beherakada ohiko portamoldea da, eta zenbait autorek joera berdina antzeman dute zuntz lignozelulosiko ezberdinez indarturiko zenbait polimero matrizeen kasurako [2,39]. Islam eta kideek [39] tratatu gabeko eta trataturiko kalamu zuntzez indarturiko PLA konpositeetan, zahartze hidrotermikoak propietate mekanikoetan eragin zituen aldaketak aztertu zuten. Laginak 25 eta 50 °C-tan zegoen ur destilatuan murgildu zituzten 3 hilabetez eta denbora honen osteko trakzio saiakerek, bai tentsio erresistentziak baita ere Young modulu balioak kaltetu egin zirela frogatu zuten.

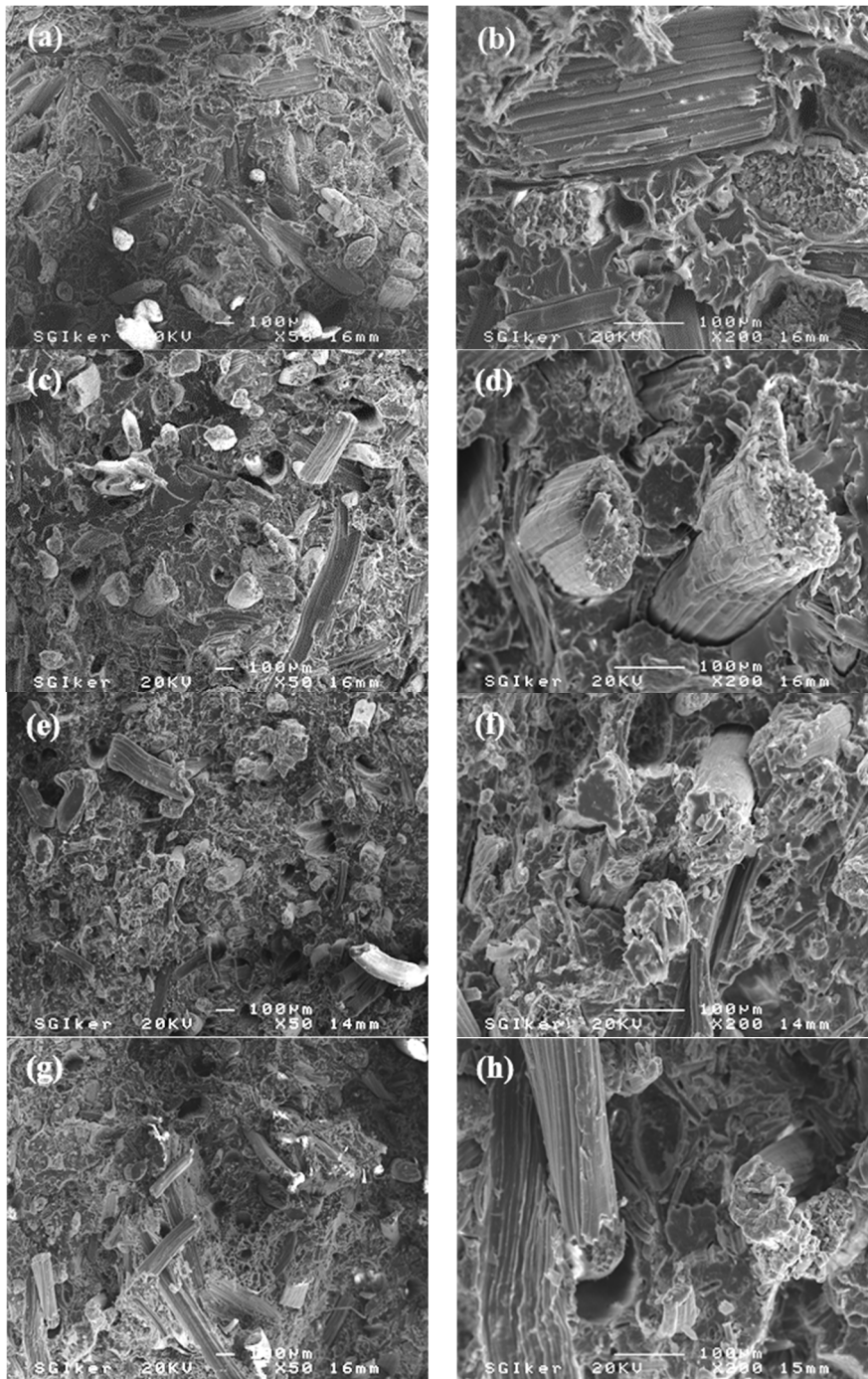
Ingurugiroan aurkitzen den hezetasunak, matrizearen eta zuntzaren arteko aldeartea eskuragarri duenean, zuntz lignozelulosikoak puzteko joera du konpositeen trakzio erresistentzia balioa kaltetuaz [3]. Gainera, zahartze hidrotermikoak zuntz naturalen degradatzea eta PLA matrizearen degradatze hidrolitikoak ekar lezake. Hortaz, ur absortzioak, matrizearen eta zuntzaren arteko atxikiduraren galeran lagundu lezake, PLA/sisal zuntz atxikidura ahulduaz eta baita ere konpositeen propietate mekanikoak kaltetuaz [39].

3.7. Taulan, ur absortzio prozesuaren ostean aztertu diren jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen trakzio propietateen portzentaje-aldaketak ageri dira. Emaidza esperimentalak kontuan hartuaz, agerikoa da gainazal tratamenduak ez direla gauza konpositeen propietate mekanikoak mantentzeko.

Lagina	\emptyset_f	$\Delta\sigma_t$ (MPa)	ΔE_t (GPa)	$\Delta\varepsilon_{haustura}$ (%)
PLA	0	-5	-10	+17
PLA/tratatu gabea	0.156	-11	-42	+72
	0.254	-15	-32	+100
	0.382	-9	-77	+175
PLA/silano	0.152	-41	-36	+32
	0.248	-42	-58	+27
	0.375	-48	-79	+60
PLA/NaOH	0.171	-31	-49	+50
	0.236	-53	-58	+53
	0.341	-61	-74	+71
PLA/NaOH+silano	0.174	-37	-41	+78
	0.239	-49	-58	+33
	0.345	-59	-67	+36

3.7. Taula. Ur absortzioa ondoren laginen trakzio propietateen galera portzentualak.

3.11. Irudian, ur absortzio prozesua jasan duten konpositeen hausturako SEM mikrografiak ageri dira. Konposite guztietan, kanporatutako zuntzak eta zuloak ikusi daitezke, ur molekulek PLA eta sisal zuntzaren arteko atxikidura kaltetu dutela iradokiaz. Zuntz/PLA atxikidura ahul batek, batetik, matrizetik errefortzura ematen den indar transferentzia txarra izatea ekar dezake, konpositeen propietate mekanikako txartuaz, eta bestetik, ur molekulen sartze erraza eta pilatzea ahalbideratzen dute. Horrenbestez, aztertu diren material konposite guztiek ur absortzioko profil beretsuak aurkeztu dituzte.



3.11. Irudia. Ur absortzioaren ondoren lorturiko PLA/sisal zuntz konpositeen gainazal hausturaren SEM mikrografiak handitze ezberdinetan: (a-b) tratatu gabea, (c-d) silano, (e-f) NaOH eta (g-h) NaOH+silano.

3.4. Ondorioak

Trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeek, tratatu gabeko konpositek baino propietate mekaniko altuagoak aurkeztu dituzte. SEM mikrografietan ikusi den moduan, gainazal tratamenduek PLAREN eta sisal zuntzen arteko atxikidura hobetu dute.

Atxikiduraren hobekuntza, bereziki alkali eta NaOH+silano tratamenduaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeen kasuan eman da, non litekeena den PLA polimeroa zuntzaren egituraren barruan sortzen diren hutsune edo zuloak betetzeko gai izatea. Tratatu gabeko eta silano agenteaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeetan izan ezik, trakzio erresistentzia balio esperimentalen eta teorikoen arteko doitzea ez da egokia. Egoki ez doitzearen arrazoi nagusia, alkali eta NaOH+silano konpositeetan erabili diren aldearteko ebakidura erresistentzia balio baxuak izan daitezke. Horrela, zuntzaren egituraren barrua sortzen diren zulo edo hutsuneak PLA polimeroaz betetzean, lortzen den aldearte ebakidura erresistentzia “*pull-out*” saiakeretan kalkulaturikoa baino askotzaz ere handiago dela dirudi. Ondorioz, zuntzaren egituraren barruan zuloak edo hutsuneak dituzten zuntzak erabiltzen direnean, konpositeak osatzeko erabiltzen diren prozesaketa teknika ezberdinak giltzarri izan daitezke zuntza eta matrizearen arteko atxikidura hobetzeko. Horrela, injekzio moldeaketaren bidez lorturiko laginen benetako aldearte ebakidura erresistentzia kalkulatzeko asmoz, “*pull-out*” saiakerako laginak deformazio abiadura handiak sortzen dituzten prozesuen bidez fabrikatu beharko lirateke. Prozesu hauek erabiliaz, polimeroaren likatasuna txikiagotu egingo litzake, jariatzeko ahalmena areagotuz eta ondorioz alkali tratamenduak eratzen dituzten zulo edo hutsuneak bete daitezke zuntz/matrizea atxikidura hobetuaz eta elkarlotze mekaniko mekanismoa sustatuaz.

Bestalde, trakzio saiakeren bidez kalkulatu diren zuntzen modulu elastiko balioak, tratatu gabeko sisal zuntzez indarturiko konpositeen moduluak iragartzeko bakarrik balio dute, eta maila txikiago batean, silano tratamenduaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeentzat. Horrenbestez, alkali eta NaOH+silano zuntzez indarturiko konpositeen estimatzeko orduan, estrapolaturiko modulu elastiko balioak erabiltzea balio esperimentalak erabiltzea baino askotzaz ere zehatzagoa da.

Azkenik, PLA/sisal zuntz konpositeek antzeko ur absortzio profilak aurkeztu dituzte. NaOH+silano tratamenduz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeetan, difusio koefizienteak arinki txikiagotu dira, eta lorturiko emaitzek konbinaketa tratamendu hau izan dela konpositean barrena uraren difusioa koefizientea abiadura txikiagotzeko tratamendurik eraginkorrena iradokitzen dute. Ur absortzio prozesuaren ondoren tentsio erresistentzia eta Young moduluen balioak txikiagotu egiten dira. Izan ere, ur absortzio prozesu osteko SEM mikrografietan ikusten den moduan, zuntzaren eta PLA matrizearen arteko atxikidura kaltetua suertatzen baita.

3.5. Bibliografia

- [1] Le Moigne N, Oever Mvd, Budtova T. *Compos Part A Appl Sci Manuf* (2011);**42**:1542-50.
- [2] Arbelaiz A, Fernández B, Ramos JA, Retegi A, Llano-Ponte R, Mondragon I. *Compos Sci Technol* (2006);**65**:1582-92.
- [3] Joseph PV, Rabello MS, Mattoso LHC, Joseph K, Thomas S. *Compos Sci Technol* (2002);**62**:1357-72.
- [4] Karad SK, Jones FR, Attwood D. *Polymer* (2002);**43**:5209-18.
- [5] Facca AG, Kortschot MT, Yan N. *Compos Sci Technol* (2007);**67**:2454-66.
- [6] Hill R. *J Mech Phys Solids* (1963);**11**:357-72.
- [7] Halpin,JC, Tsai SW Environmental Factors in Composite Materials Design. *U.S. Air Force Tech. Rep.*; Air Force Materials Laboratory: Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA, 1967, 67-423.
- [8] Cox HL. *British J Appl Phys* (1952);**3**:72-9.
- [9] Nairn JA. *Mech Mater* (1997);**26**:63-80.
- [10] Sun Z, Zhao X, Wang X, Ma J. *Compos Sci Technol* (2014);**91**:45-9.
- [11] Jamshidian M, Tehrany EA, Imran M, Jacquot M, Desobry S. *Compr Rev Food Sci Food Saf* (2010);**9**:552-71.
- [12] Lee SH, Wang W. *Compos Part A-Appl Sci Manuf* (2006);**37**:80-91.
- [13] Sujaritjun W, Uawongsuwan P, Pivsa-Art W, Hamada H. *Energy Procedia* (2013);**34**:664-72.
- [14] Tomé LC, Pinto RJB, Trovatti E, Freire CSR, Silvestre AJD, Neto CP, eta kideek. *Green Chem* (2011);**13**:419-27.
- [15] Tawakkal ISMA, Cran MJ, Bigger SW. *Ind Crops Prod* (2014);**61**:74-83.

- [16] Huda MS, Drzal LT, Mohanty AK, Misra M. *Compos Sci Technol* (2004);**68**:424-32.
- [17] Zhou M, Yan J, Li Y, Geng C, He C, Wang K, et al. *RSC Adv* (2013);**3**:26418-26.
- [18] Karmaker AC, Youngquist JA. *J Appl Polym Sci* (1996);**62**:1147-51.
- [19] Baiardo M, Zini E, Scandola M. *Compos Part A Appl Sci Manuf* (2004);**35**:703-10.
- [20] Ali R, Iannace S, Nicolais L. *J Appl Polym Sci* (2003);**8**:1637-42.
- [21] de Rosa IM, Kenny JM, Puglia D, Santulli C, Sarasini F. *J Reinf Plast Compos* (2010);**29**:3450-54.
- [22] Pickering KL, Beckermann GW, Alam SN, Foreman NJ. *Compos Part A-Appl Sci Manuf* (2007);**38**:461-8.
- [23] Kelly A, Tyson WR. *J Mech Phys Solids* (1965);**13**:329-50.
- [24] Lee S, Nguyen T, Chin J, Chuang TJ. *J Mater Sci* (1998);**33**:5221-8.
- [25] Tripathi D, Jones FR. *J Mater Sci* (1998);**33**:1-16.
- [26] Fernandes EM, Mano JF, Reis RL. *Compos Struct* (2013);**105**:153-62.
- [27] Suardana NPG, Piao Y, Lim JK. *Mater Phys Mech* (2011);**11**:1-8.
- [28] Yan L, Chou N, Yuan X. *J Reinf Plast Compos* (2012);**31**:425-37.
- [29] Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem MN, Dufresne A. *Compos Sci Technol* (2007);**67**:1627-39.
- [30] Deroine M, Le Duigou A, Corre YM, Le Gac PY, Davies P, César G, Bruzaud S. *Polym Degrad Stab* (2014);**108**:319-29.
- [31] Bourmaud A, Riviere J, Le Duigou A, Raj C, Baley C. *Polym Test* (2009);**28**:668-72.
- [32] George J, Bhagawan SS, Thomas S. *Compos Sci Technol* (1998);**58**:1471-85.
- [33] Pothan LA, Thomas S. *J Appl Polym Sci* (2004);**91**:3856-65.

- [34] Zou H, Wang, L, Gan, H, Yi C. *Polym Compos* (2012);**33**:1659-1666.
- [35] Yew GH, Yusof AMM, Ishak ZAM, Ishiaku US. *Polym Degrad Stab* (2005);**90**:488-500.
- [36] Le Duigou A, Bourmaud A, Davies P, Baley C. *Ocean Eng* (2014);**90**:140-8.
- [37] Espert A, Vilaplana F, Karlsson S. *Compos Part A-Appl Sci Manuf* (2004);**35**:1267-76.
- [38] Hammiche D, Boukerrou A, Djidjelli H, Corre YM, Grohens Y, Pillin I. *Constr Build Mater* (2013);**47**:293-300.
- [39] Islam MS, Pickering KL, Foreman NJ. *J Polym Environ* (2010);**18**:696-704.

4. ATALA

LANDARE-OLIOEZ PLASTIFIKATURIKO ETA SISAL ZUNTZEZ INDARTURIKO PLA NAHASTEAK

4.1. Sarrera

Atal honen helburu nagusia PLA polimeroan oinarritutako material bat lortzea da, zeinak jatorrizko PLAREN trakzio erresistentzia eta modulu balioak antzekoak dituen baina hausturako deformazio balio altuagoa aurkezten duen, PLAK duen hauskortasuna zailduaz. Batetik, PLA polimeroa epoxidaturiko eta epoxidatu gabeko linazi eta soia-olio eduki ezberdinekin plastifikatu da eta besteak beste, plastifikaturiko PLA sistemen propietate termiko eta mekanikoak ezaugarritu dira. Bestetik, landare-olioz plastifikaturiko PLA sistemak, NaOH tratamenduaz trataturiko sisal zuntzez indartu dira eta bien konbinaketak laginen kristaltasun mailan, propietate termiko eta mekanikoetan duen eragina aztertu da.

4.2. Alderdi esperimentalak

4.2.1. Materialak

2. Atalean definituriko poli(azido laktikoa) eta sisal zuntzak erabili dira. Gainera, zuntzaren gainazala eraldatzeko 2. Atalean azaldu den alkali tratamendua erabili da. Horrez gain, atal honetan Traquisa S.L. (Bartzelona, Espainia) etxeak ekoizturiko epoxidaturiko eta epoxidatu gabeko linazi eta soia-olioak erabili dira. Hornitzailearen arabera, epoxidaturiko linazi-olioak (ELO) %8 inguruko oxigeno epoxidatu edukia eta %5eko iodo indizea aurkezten duen bitartean, epoxidaturiko soia-olioak (ESBO) %7 inguruko oxigeno epoxidatu edukia eta %3ko iodo indizea aurkezten du.

4.2.2. Nahasteen prestaketa

PLA polimeroa, 90 °C-tan 2 orduz lehortu da labean prozesaketa zehar eman daitekeen degradatze hidrolitikoak ekiditeko asmoz. Lehenik eta behin, PLA eta plastifikatzaileak (%5, 10 eta 20 pisuan) prezipitatu ontzi batean nahastu dira eta ondoren, nahasteak

HAAKE Rheomix 600 (Thermo Scientific, Karlsruhe, Alemania) barne nahasgailuan elikatu dira 185 °C-tan eta polimeroa urtu ondoren, 50 r.p.m.-tan 5 minutuz nahastu dira. Behin nahaste prozesua amaituta, PLA/olio nahasteak errota batean txiki-txiki egin dira eta nahasteak hutsunean 90 °C-tan eta 12 orduz mantendu dira. Lehorturiko nahasteak, HAAKE Minijet II (Thermo Scientific, Karlsruhe, Alemania) mini-injekzioa makinaz injektatu eta ISO 527-2-5A araberako trakzio laginak lortu dira. Erabilitako injekzio eta moldearen tenperatura 185 °C eta 80 °C izan dira, hurrenez hurren, eta 8 segundoz 650 bar-eko injekzioa presioa aplikatuz moldeatu dira laginak

%30 zuntz edukia duten plastifikaturiko PLA/olio/sisal zuntz konpositeak prestatzeko orduan, lehendabizi PLA polimeroa %10 landare-olioz plastifikatu da arestian aipatu diren baldintza berberak erabiliz. Behin PLA plastifikatu ondoren, 90 °C-tan eta 12 orduz lehortu diren alkali trataturiko sisal zuntzak gehitu dira HAAKE Rheomix 600 barne nahasgailuan eta azken zuntza barne nahasgailura gehitu den unetik, nahasteak 5 minutuz eta 50 r.p.m.-tan burutu dira. Azkenik, PLA/landare-olio/sisal zuntz konpositeak errotatik pasa eta labean lehortu ondoren, mini-injektorearen laguntzaz ASTM-D638-10, V motako trakzio laginak lortu dira goran aipatzen diren injekzio baldintza berberetan.

4.2.3. Ezaugarritzea

Fourier transformatuaren espektroskopia infragorria, ekorketako mikroskopio elektronikoa, trakzio saiakerak eta analisi termograbitmetrikoa 2. eta 3. Ataletan adierazi bezala burutu dira.

4.2.3.1. Plastifikatzaileen migrazio saiakuntzak

Plastifikaturiko lagin guztiak 135 °C-tan dagoen labean sartu dira eta denbora tarte ezberdinetan beraien masa determinatu da. Laginak pisatu aurretik, gainazalean dagoen

migraturiko plastifikatzailea paper zati batekin lehortu da. Laginen plastifikatzaileen migrazioa (ω_p), **4.1. Ekuazioa** erabiliz kalkulatu da:

$$\omega_p = \left[\frac{(m_o - m_t)}{m_t} \right] \times 100 \quad (4.1.)$$

Non m_o laginak plastifikatzaileen migrazioaren aurretik duen masa eta m_t denbora ezberdinetan laginak duen masa den, hurrenez hurren.

4.2.3.2. Jotze saiakerak

Jotze saiakerak, Rosand etxeko IFW 413 (gaur egun Zwick-Roell, Leominster, Herefordshire, Britania Handia) pisu erorketa makina erabiliz burutu dira. Jotze saiakerak “Charpy” akzesorioa erabiliz burutu dira eta erorketa masa eta abiadura 0.746 kg eta 2.3 m/s izan dira, hurrenez hurren, zeinak emaitza bezala 2 J-eko energia ematen duten. Jotzea gertatzen den bitartean, makinak, laginak kolpekariari sorturiko erresistentzia indarra denboraren funtzio erregistratzen du. Jotze erresistentzia balioak, lorturiko energia (J) laginaren lodieraz eta zabaleraz (m^2) zatituaz kalkulatu dira. PLA/olio nahasteen laginen sekzioa 2x4 mm²-koa den bitartean, PLA/olio/sisal zuntz konpositeek 3.18x3.20 mm²-ko sekzioa aurkezten dute. Gutxienez sistema bakoitzeko pitzadurarik gabeko 5 lagin entseiatu dira eta batezbesteko balioak lortu dira.

4.2.3.3. ¹³C-ren erresonantzia magnetiko nuklearra

¹³C-ren erresonantzia magnetiko nuklear (¹³C-RNM) saiakerak, Avance 500 (Bruker Instruments, Inc., Karlsruhe, Alemania) ekipoaren laguntzaz burutu dira. Horretarako, epoxidatu gabeko eta epoxidaturiko olioien 100 µl, 500 µl kloroformo deuteratuarekin diluitu dira eta olio diluzioak, 5 mm erresonantzia magnetiko nuklear hodi batean ipini dira. ¹³C-ren erresonantzia magnetiko nuklearraren espektroak 25 °C-tan lortu dira

“inverse gated” sekuentzia erabiliz, 125.13 MHz frekuentziarean eta 10 s-ko itxaron denbora erabiliz erdiespen bakoitzaren artean.

4.2.3.4. Ekorketa diferentzialeko kalorimetria

PLA/olioa nahasteen eta PLA/olioa/sisal zuntz konpositeen ekorketa diferentzialeko kalorimetria (DSC) saiaketen azterketa Mettler-Toledo DSC 822e (L'Hospitalet de Llobregat, Bartzelona, Espainia) kalorimetroarekin burutu dira. Lagin bakoitzetik 5-10 mg pisatu ondoren, -20 °C-tik 180 °C-tara berotu dira eta bi ekorketa burutu dira nitrogenozko ingurunean. Laginen historia termikoa ezabatzeko asmoz, lehen ekorketa 10 °C/min berotze abiaduran egin den bitartean, bigarren ekorketa 3 °C/min berotze abiaduran burutu da.

PLA polimeroaren kristaltasun maila (X_c) **4.2.Ekuazioa** erabiliz kalkulatu da:

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{\%100} \times \omega_{PLA}} \right) \times 100 \quad (4.2.)$$

Non ΔH_m fusio entalpia aldaketa, ΔH_{cc} kristalizazio hotzaren entalpia aldaketa, $\Delta H_{\%100}$ %100 kristalinoa den PLA polimeroren fusio entalpia aldaketa eta ω_{PLA} PLA polimeroaren masa frakzioa diren, hurrenez hurren. Atal honetan, $\Delta H_{\%100}$ 93 J/g dela kontsideratu da [1-3].

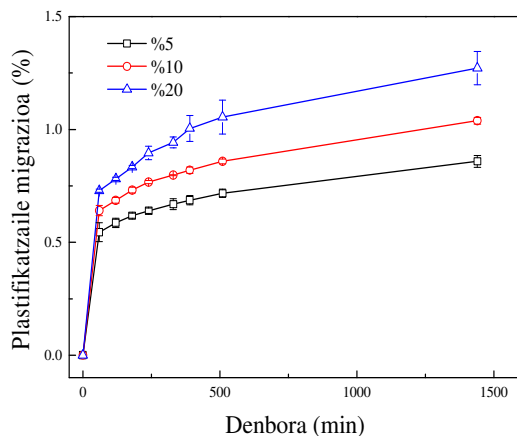
4.3 Emaizak

4.3.1. Landare-olioez plastifikaturiko PLA sistemak

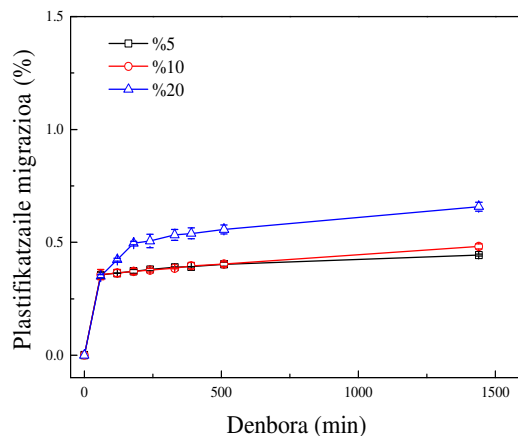
4.3.1.1. Plastifikatzaileen migrazio saiakuntzak

Plastifikatzaileen migratzeak, plastifikaturiko PLA sistemen propietate mekanikoak guztiz alda ditzake. Ondorioz, plastifikatzaileen migrazioa saiakerak burutu dira 135 °C-tan eta plastifikatzaileen galera denboraren aurrean irudikatu dira. **4.1. Irudiak**, landare-olio ezberdinez plastifikaturiko PLA sistemen migrazio saiakeran lorturiko

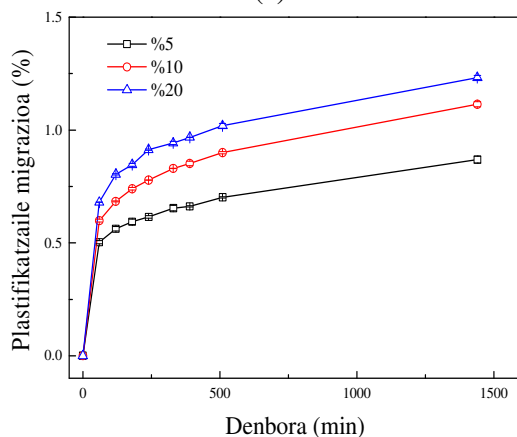
emaitzak aurkezten ditu. Irudi hauetan, plastifikatzaile migrazio balioak maximo batetara hurbiltzen direla ikusi daiteke. Plastifikaturiko PLA sistema guztiek, plastifikatzaile migrazio balio txikiak aurkeztu dituzte eta plastifikatzaileen migrazio balioak, plastifikatzaile edukia handitu ahala handitzen direla ikusi da. Gainera, 135 °C-tan eta 24 orduz egon diren %20 epoxidaturiko olioiz plastifikaturiko PLA sistemek %0.7 inguruko plastifikatzaile migrazio erakutsi duten bitartean, epoxidatu gabeko olioiz plastifikaturiko PLA sistemen migrazio %1.2 inguru izan da. Beraz plastifikatzaileen migrazio saiakuntzek, epoxidaturiko olioien epoxi taldeen eta PLAREN hidroxilo eta karboxilo taldeen artean erreakzio gertatu dela iradoki lezakete polimero matrizeetik plastifikatzaileen migrazioa zailduaz.



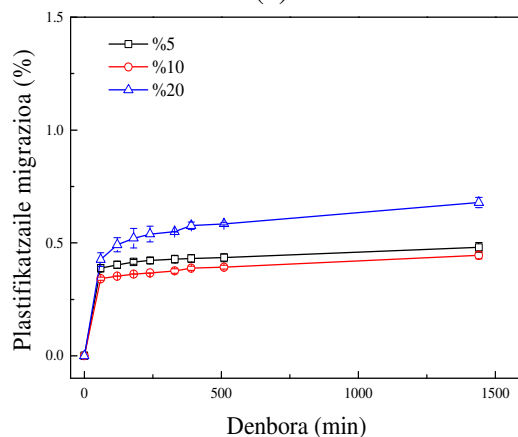
(a)



(b)



(c)

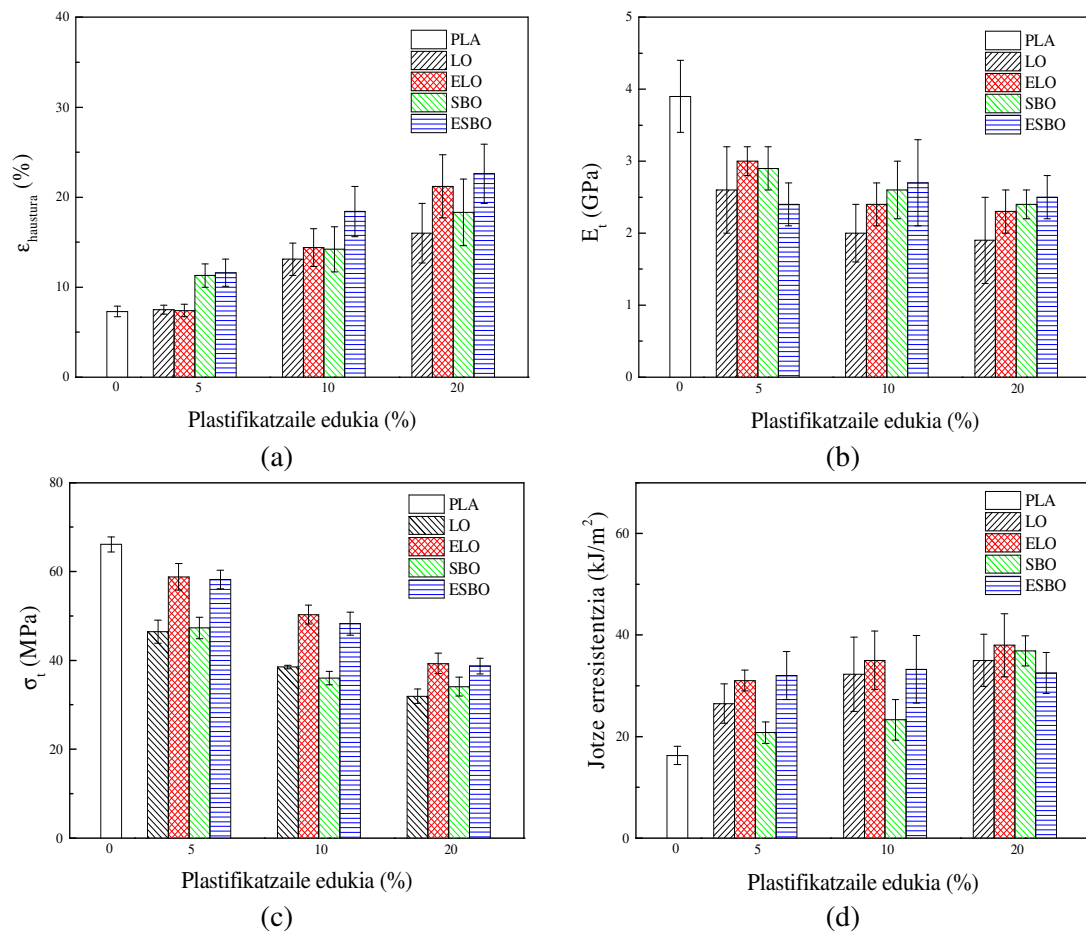


(d)

4.1. Irudia. Landare-olio ezberdinez plastifikaturiko PLA nahasteen migrazio saiaketak: (a) PLA/LO; (b) PLA/ELO; (c) PLA/SBO eta (d) PLA/ESBO.

4.3.1.2. PLA/landare-olio sistemen trakzio eta jotze propietateak

Jatorrizko PLAREN eta olio ezberdinez plastifikaturiko PLA sistemen hausturako deformazioa, Young modulua, trakzio eta jotze erresistentzia **4.2. Irudian** azaltzen dira. Aipatzeko da, atal honetan kalkulatu diren haustura deformazio balioak, tentsio-deformazio kurbak erabiliz determinatu direla zeren bideo-estentsometroaz balioak determinatzeko orduan arazo batzuk egon baitira.



4.2. Irudia. Jatorrizko PLAREN eta landare-olio ezberdinez plastifikaturiko PLA sistemen trakzio eta jotze propietateak: (a) hausturako deformazioa, (b) Young modulua, (c) trakzio erresistentzia eta (d) jotze erresistentzia

Hausturako deformazio balioak ikusiz, **4.2.a Irudia**, hausturako deformazio balioak plastifikatzaile edukia handitu ahala handitzen direla ikusten da. Ikusi denaren arabera, %5 linazi-olioz plastifikaturiko PLA sistemen kasuan, hausturako deformazio balioa ez da handitzen. Hala eta guztiz ere, soia-olioz plastifikaturiko PLA sistemetan, hausturako

deformazio balioak %57 inguru hobetu dira. Gainera, %10 eta %20 olio plastifikaturiko sistemetan, hausturako deformazio balioen gorakada nabarmena ikusi daiteke. Horrela, %10 olio plastifikaturiko PLA sistemetan hausturako deformazio balioak gutxienez %79 handitzen diren bitartean, %20 olio plastifikaturiko PLA sistemek %119 inguruko hobekuntza aurkezten dute. Beraz, erabili diren plastifikatzaileek PLAREN indar intermolekularrak murriztu eta kateen mugikortasuna handitu dezaketela adierazten dute, horrela PLA nahasteen deformagarritasuna hobetuaz [1,4]. Gainera, %5 linazi-olio plastifikaturiko PLA sistemetan izan ezik, epoxidaturiko olioekin plastifikaturiko PLA sistemek epoxidatu gabeko olioekin plastifikaturiko PLA nahasteek baino hausturako deformazio balio handiagoak aurkeztu dituztela ikusi da.

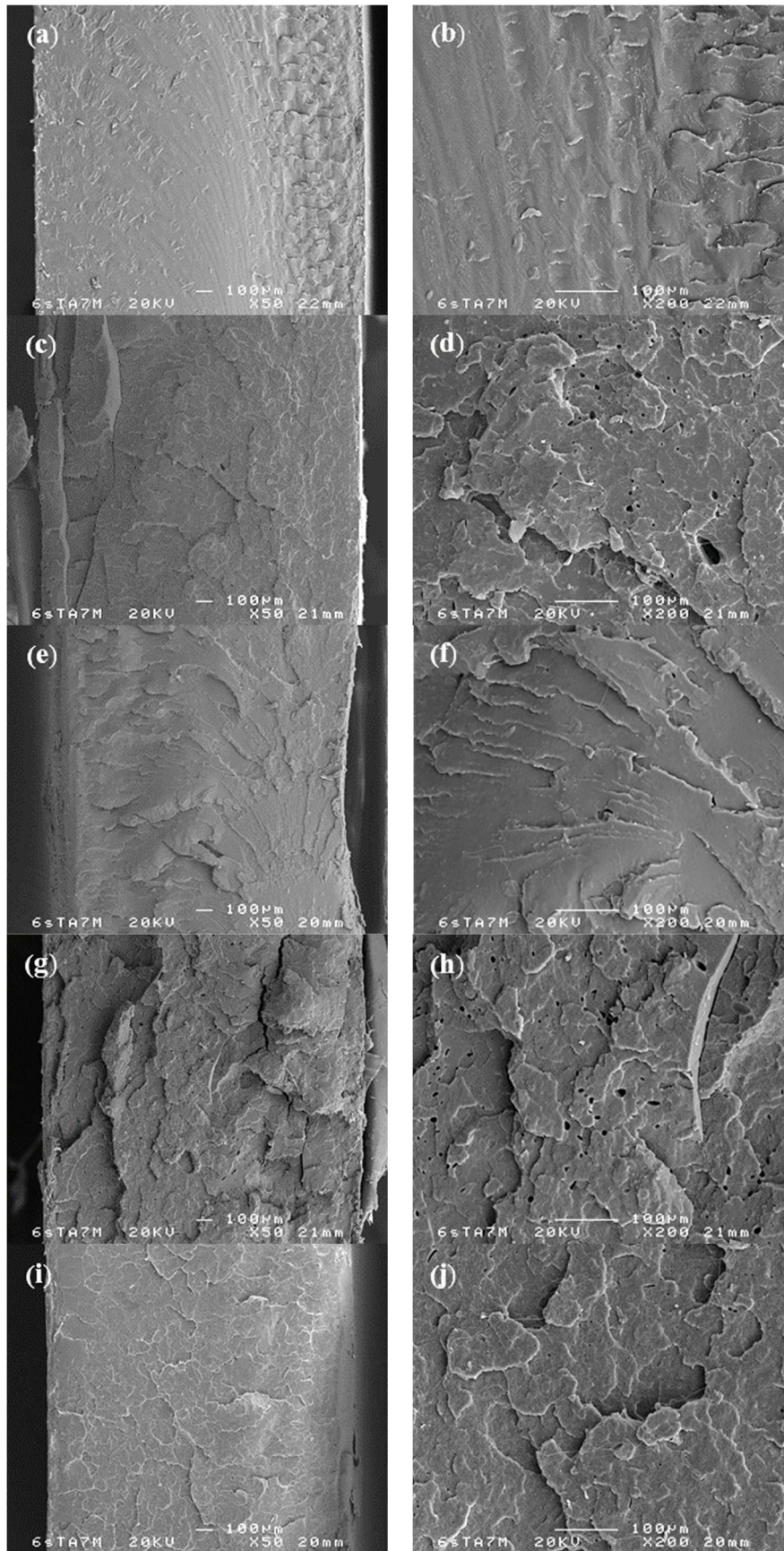
Bestetik, **4.2.b** eta **c Irudietan** ikusi daitekeen moduan, plastifikaturiko PLA sistemen trakzio modulu eta erresistentzia balioak txikiagoak egiten dira landare-olio eduki handitu ahala. Halaber, epoxidaturiko olioekin plastifikaturiko PLA sistemek, batez ere PLA/ELO sistemek, epoxidatu gabeko olio plastifikaturiko PLA sistemek baino trakzio modulu balioak altuagoak erakutsi dituzte. Beraz, epoxidaturiko olioekin epoxi taldeek PLAREN hidroxilo edo karboxilo taldeekin interakzionatu edo erreakzionatu dezakeela dirudi [5,6]. Bibliografian, antzeko portamoldea ikusi da landare-olio ezberdinez plastifikaturiko PLA sistemetan [1,2,6,7].

Jatorrizko PLAREN eta landare-olio eduki ezberdinez plastifikaturiko PLA nahasteen jotze propietateak, **4.2.d Irudian** ikusi daitezke. Jatorrizko PLAREN jotze erresistentzia, 16 kJ/m^2 inguru, bibliografian aurkitu diren pitzadurarik gabeko PLA laginen jotze erresistentzia balioen oso antzeko da [8-10]. Plastifikaturiko PLA sistemek, jatorrizko PLAK baino jotze erresistentzia balio altuagoak erakutsi dituzte, plastifikatzaileek PLA kateen mugikortasuna hobetzen dutela adieraziaz. Jatorrizko PLAREN jotze erresistentzia balioa gutxienez %28, %43 eta %100 hobetu dira, hurrenez hurren, %5, %10 eta %20

olio edukiaz plastifikaturiko PLA sistemen kasurako, orokorrean jotze erresistentzia balioak plastifikatzaile edukia handitu ahala handitzen direlarik. Alabaina, portamolde hau ez da ikusi ESBOz plastifikaturiko PLA sistemetan. PLA/ESBO sistemetan, jotze erresistentzia balioak antzeko balioetan mantendu dira eta ez dute plastifikatzaile edukiarekiko menpekotasunik erakutsi. Orokorrean, epoxidaturiko olioiz plastifikaturiko PLA sistemek epoxidatu gabeko olioiz plastifikaturiko PLA sistemek baino jotze erresistentzia balio arinki altuagoak erakutsi dituzte. Silverajah eta kideek [5] PLA polimeroa %1 epoxidaturiko palma-olioaz (EPO) plastifikatu zutenean, jatorrizko PLAREN jotze erresistentziarekin alderatuta, jotze erresistentzia 20 kJ/m²-tik 25 kJ/m²-era handitu egiten zela ikusi zuten, epoxidaturiko olioien epoxi taldeen eta PLAREN talde funtzionalen artean erreakzioa eman zela iradokiaz. Halaber, %1 EPO edukia baino altuagoko balioak erabili zirenean, PLA/EPO sistemen jotze erresistentzia balioak txikiagotu egin ziren. Jotze erresistentzia balioen beherakada hori gehiegizko epoxi taldeen agerpenarekin erlaziona zitekeela iradoki zuten, zeinak plastifikatzaile-plastifikatzaile interakzio gehiago izatera ahalbideratzen zuen PLA eta ELO arteko interakzioak gutxituaz.

4.3.1.3. PLA/landare-olio sistemen hausturako gainazalaren analisi morfologikoa

Jatorrizko PLAREN eta %10 landare-olioz plastifikaturiko PLA sistemen jotze saiaketaz apurtutako gainazalen SEM mikrografiak, **4.3. Irudian** ikusten dira. Jatorrizko PLAK, **4.3.a-b Irudiak**, apurtze gainazal leuna erakusten du zeinak portamolde hauskorra adierazten duen [5,6,11,12]. Landare-olio ezberdinen gehitzearen ondoren, PLAREN apurtze gainazala zimurragoa dela ikusi daiteke zeinak PLA polimero hutsak baino portamolde zailagoa erakusten duen eta trakzio edota jotze saiakeretan lortu diren emaitzekin bat datorren. LO eta SBOz plastifikaturiko PLA sistemen SEM mikrografiak



4.3. Irudia. Jotze saiaketaz apurturiko jatorrizko PLAREN eta plastifikaturiko PLA nahasteen gainazalen SEM mikrografiak: (a-b) PLA, (c-d) PLA/LO, (e-f) PLA/ELO, (g-h) PLA/SBO eta (i-j) PLA/ESBO.

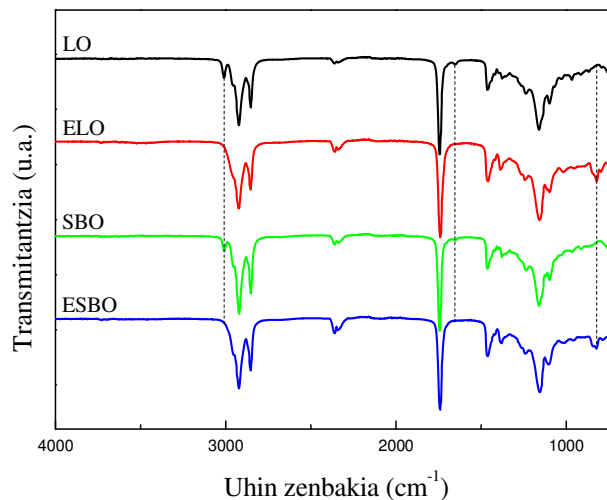
aztertuz, <10 µm-ko diametroan mikrozuoloak ikus daitezke. Mikrozuolo hauek, PLAren nahastu ez den olioetan aberats diren fase sakabanatuarekin erlazionatu dira [5,13,14]. Beraz, mikrografiek LO eta SBO PLAren guztiz nahaskorrak ez direla iradokitzen dute. Bestalde, PLA/ESBO sistemaren SEM mikrografietan ere mikrozuoloak ikusi daitezke baina mikrozuoloen tamaina <5 µm-koa da. Aldiz, PLA/ELO sistemaren hausturako gainazalean mikrozuoloak apenas ikusten dira. Horrenbestez, epoxidaturiko olioetako PLA nahasteetan, PLAren eta epoxidaturiko landare olioetako nahaskortasuna hobetu dela iradoki da eta gainera, PLA/ELO nahastearen SEM mikrografietan nagusiki fase bakarreko morfologia ikusten da [6,15].

Hornitzailearen arabera, linazi-olioaren gantz azido nagusien konposizioa %51-56 azido linoleniko (C18:3), %14-20 azido linoleiko (C18:2), %18-26 azido oleiko (C18:1), %3-5 azido estearikoa (C18:0) eta %5-7 azido palmitikoa (C16:0) den bitartean, soia-olioak %6-10 azido linoleniko (C18:3), %48-57 azido linoleiko (C18:2), %20-26 azido oleiko (C18:1), %3-5 azido estearikoa (C18:0) eta %8-12 azido palmitikoa (C16:0) aurkezten du. Parentesi artean, gantz azido bakoitzak dituen karbono atomo eta lotura bikoitzen kopurua adierazten da. Landare-olio bakoitzaren konposizioa kontuan hartuz, agerikoa da linazi-olioak soia-olioak baino lotura bikoitz gehiago dituela eta hornitzailearengandik eskuraturiko datuak kontutan hartuta, ELOk aurkezten duen oxigeno epoxidatu edukia ESBOk aurkezten duena baino handiagoa da. Beraz litekeena da, epoxidaturiko olio hauen epoxi taldeak PLAren talde funtzionalekin interakzio fisiko eta lotura kimiko berriak eratzeko gai izatea eta ondorioz, PLA eta ELOren arteko nahaskortasuna hobetzea. Horrela, landare-olioetako PLA nahaste guztiz nahaskorrak osatzeko garaian, litekeena da landare-olio bakoitzaren konposizioa edota oxigeno epoxidatu edukia giltzarri izatea. Tee eta kideek [2] PLA polimeroa %3, %5, %10 eta %15 EPO eta ESBO edukiz plastifikatu zuten. Beraien lanean, ESBOren oxigeno

oxirano edukia %7 zen bitartean, EPOk %3.23ko oxigeno oxirano edukia zuela argitaratu zuten. SEM mikrografietan ikusi zitekenez, PLA/EPO nahaste guztiek fase bereizketa erakutsi zuten eta mikrozuloen tamaina EPO edukia handitu ahala handitzen zela ikusi zuten. Aldiz, %3 eta %5 ESBO edukiaz plastifikaturiko sistemetan, fase bakarreko morfologia ikusi zuten. Alabaina, ESBO edukia %10 eta %15era handitu zutenean, fase bereizketa aurkezten zuen morfologia ikusi zuten. Hala eta guztiz ere, PLA/ESBO sistemetan ikusi zituzten mikrozuloen tamaina PLA/EPO sistemetan ageri zirenak baino txikiagoa ziren. Hartaz, Tee eta kideek [2] mikrozuloen txikitzea PLA eta ESBOren arteko nahaskortasun hobetzearekin lotu zuten. Antzeko emaitzak argitaratu dira bibliografian landare-olio ezberdinez plastifikaturiko PLA sistemen kasurako [1,5,6,9].

4.3.1.4. Espektroskopia azterketak

Epoxidatu gabeko eta epoxidaturiko olioien FTIR espektroak, **4.4. Irudian** erakusten dira.

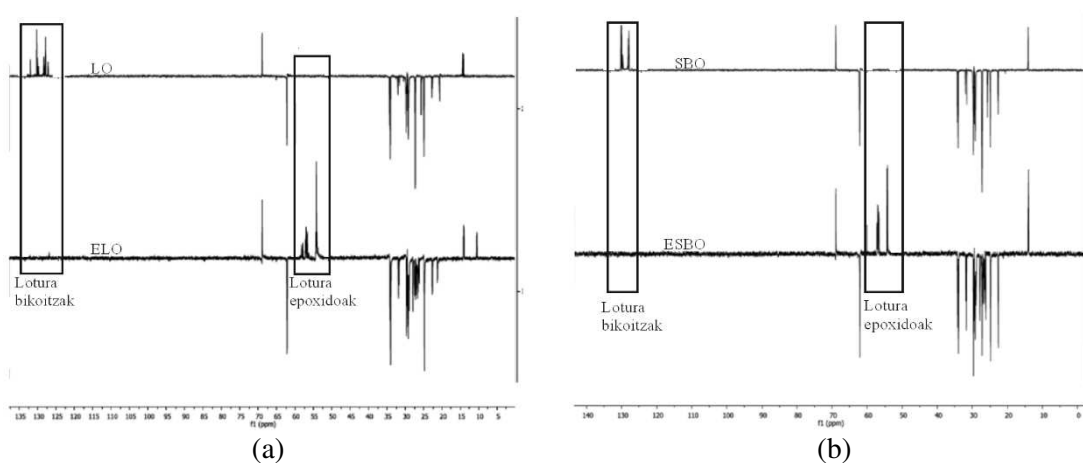


4.4. Irudia. Epoxidaturiko eta epoxidatu gabeko landare-olioen FTIR espektroak.

Landare-olioen kasurako, talde funtzional nagusia ester taldea da zeina triglizerido loturekin erlazionaturik dagoen. Ester talde hauek, C=O eta C–O luzatze bibrazioarekin zerikusia duten bi absortzio banda bereizgarri erakusten dituzte. Karbonilo taldearekin, C=O, erlazionaturik dagoen absortzio banda 1743 cm^{-1} agertzen den bitartean, C–O

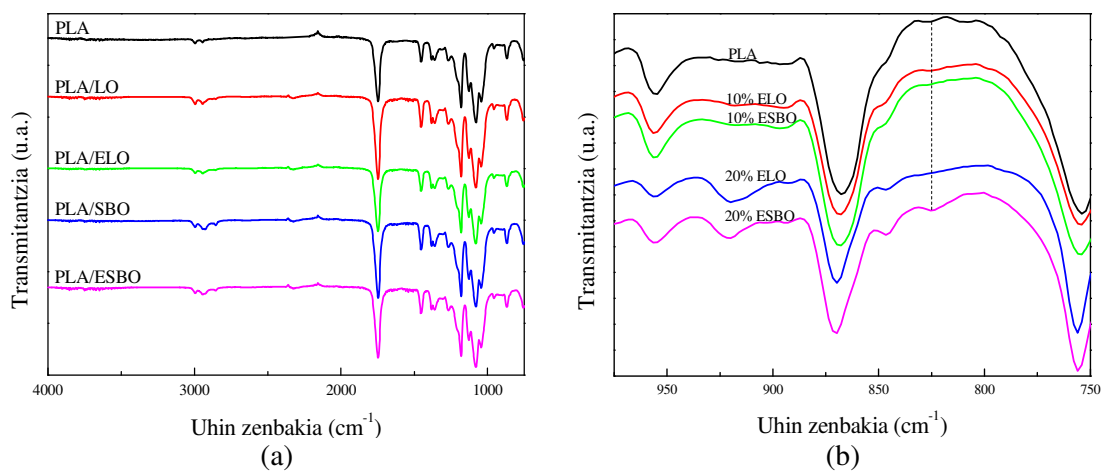
taldearen luzatze bibrazioarekin zerikusia duen absortzio banda 1159 cm^{-1} inguruan azaltzen da [1,2,7,16,17]. Gainera, 2923 cm^{-1} eta 2854 cm^{-1} -ean azaltzen diren absortzio bandak metilen taldean dauden C–H taldeen luzatze deformazio asimetriko eta simetrikoarekin ondorio dira, hurrenez hurren [2,7,16,17]. Epoxidatu gabeko olioien FTIR espektroen kasuan, 3010 cm^{-1} -ean ageri den absortzio banda C=C–H taldearen C–H luzatze bibrazioarekin lotu den bitartean, 1650 cm^{-1} -ean agertzen den absortzio banda txikia C=C luzatze deformazioarekin lotu da [16]. Epoxidaturiko olioien kasurako, ELO eta ESBOk aurkezten duten epoxidazio maila %100 dela frogatu da zeren eta lotura bikoitzekin erlazionaturik dauden absortzio bandak, 3010 eta 1650 cm^{-1} -ean agertzen direnak, desagertu egin baitira eta epoxi taldearekin zerikusia duen absortzio banda berri bat agertu da 823 cm^{-1} -era [1,2,18].

4.5. Irudiak epoxidatu gabeko eta epoxidaturiko olioien ^{13}C -NMR espektroen konparazioa erakusten dute. Epoxidaturiko olioien ^{13}C -NMR espektroek oxirano taldeen agerpena δ 54-58 ppm zonaldean baieztatu duten bitartean [19-21], epoxidatu gabeko olioien espektroetan karbono asegabeen agerpena δ 135-125 ppm bitartean ikusi da [22,23]. Bai FTIR eta baita ere ^{13}C -NMR emaitzek, ESBO eta ELO olioetan epoxidazio maila %100 dela berretsi dute.



4.5. Irudia. (a) Epoxidaturiko eta epoxidatu gabeko linazi-olioaren eta (b) epoxidaturiko eta epoxidatu gabeko soia-olioaren ^{13}C -NMR espektroak.

Jatorrizko PLAREN eta %10 olio-landare-olioz plastifikaturiko PLA nahasteen FTIR espektroak, **4.6. Irudian** ageri dira. Jatorrizko PLAREN kasuan, 2994, 2944 eta 1747 cm^{-1} -ean ageri diren absorzio bandak $-\text{CH}_2$ eta $-\text{C}=\text{O}$ taldeen luzatze bibrazioarekin erlazionaturik dauden bitartean, hurrenez hurren [1,6,7,24], 1078 eta 1180 cm^{-1} -ean agertzen diren absorzio bandak, PLAREN amaiera taldearen, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$, C-O luzatze bibrazioarekin daude erlazionaturik [6,25]. Plastifikaturiko PLA nahasteen kasuan, jatorrizko PLAREN 2944 eta 1078 cm^{-1} -ean agertzen diren absorzio bandak 2942 eta 1079 cm^{-1} -era lekualdatu direla



4.6. Irudia. (a) Jatorrizko PLAREN eta %10 landare-olioz plastifikaturiko PLA nahasteen eta (b) 975-750 cm^{-1} uhin-zenbaki tartean epoxidaturiko landare-olio eduki ezberdinez plastifikaturiko laginen FTIR espektroak.

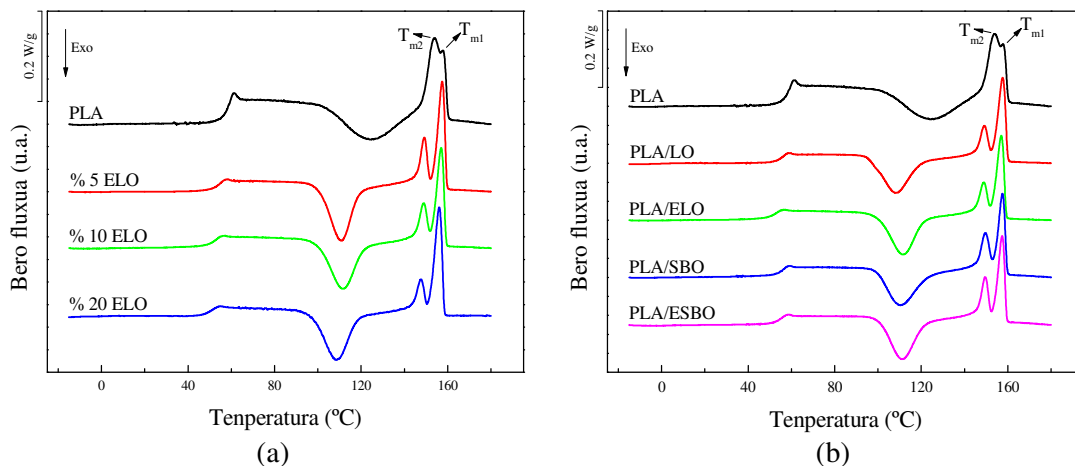
ikusi da, hurrenez hurren. Absorzio banda hauen lekualdaketek PLA eta plastifikatzaileen artean nolabaiteko interakzioa eman dela adierazi lezake [6,7,26]. Gainera, plastifikatzaile edukia handitzean, plastifikatzailearekin erlazionaturik dauden absorzio banda berriak 3050-2800 cm^{-1} -ean ikustez gain, absorzio banda batzuen intentsitate handitzea ikusi da. Horrela, 2994 eta 1747 cm^{-1} -ean kokatzen diren absorzio bandek intentsitate handitzea erakutsi dute. Plastifikatzaile eta polimero matrizearen artean inolako interakziorik eman ezean, FTIR espektroek ez dute inongo aldaketarik aurkezten plastifikatzailea gehitu ondoren [2]. Aldiz, absorzio banden lekualdaketak materialen arteko interakzioa frogatzen du [1]. Alabaina, %10 epoxidaturiko olio-

plastifikaturiko PLA nahasten FTIR espektroetan, 823 cm^{-1} -ean agertzen den epoxi taldeen bereizgarri den absortzio banda ezin izan da bereizi. Hainbat egileek iradoki dute epoxidaturiko olioek PLA polimeroarekin eraztun irekitze erreakzioaren bidez erreakzionatu lezaketela [6,27]. Izan ere, epoxi taldeek PLAREN karboxilo eta hidroxilo taldeekin erreakzionatu baitezakete ester lotura berriak sortuaz [25,28]. SEM bidez ikusi da, epoxidaturiko olioien epoxi taldeen presentzian bi osagaien arteko nahaskortasuna hobetu egiten dela. Halaber, sorturiko ester lotura berrien agerpena zehaztea nekeza da FTIR bidez, zeren bai PLAK baita landare-olioek ere hainbat ester lotura baitituzte bere egituran. Antzeko emaitzak ikusi dira bibliografian epoxidaturiko landare-olio ezberdinez plastifikaturiko polimero ezberdin sistemen kasurako [2,6,7,27].

4.6.b Irudiak %10 eta %20 epoxidaturiko olioiz plastifikaturiko PLA nahasteen FTIR espektroak erakusten ditu $975\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ tartean. %20 ESBOz plastifikaturiko sistemaren kasuan, epoxi taldeekin zerikusi duen absortzio banda txiki bat 823 cm^{-1} -ean ikusi daiteke. Alabaina, absortzio banda hau ez da ageri %20 ELOz plastifikaturiko PLA sistemen espektroan zeinak epoxi talde guztiak PLA kateekin erreakzionatu dutela iradokitzen duen. FTIR espektroetan ikusi diren aldaketek, epoxidatu gabeko olioien eta PLA polimeroaren kateen artean interakzio fisikoak bakarrik gertatzen direla bakarrik adierazi dezakete. Bestalde, epoxidaturiko olioiz plastifikaturiko PLA sistemetan, landare-olioen eta PLA polimeroaren artean geratzen diren interakzio fisikoez gain, lotura kimiko berriak era daitezke epoxidaturiko olio epoxi taldeen eta PLAREN hidroxilo edota karboxilo taldeen artean. Beraz, lotura berriak epoxidaturiko olioien eta PLA kateen arteko nahaskortasuna hobetzeaz gain, plastifikatzaileen migrazioa ere ekidin dezakete.

4.3.1.5. Ekorketa diferentzialeko kalorimetria

Adibide moduan, jatorrizko PLAREN eta ELO eduki ezberdinez plastifikaturiko PLA sistemen DSC termogramak **4.7. Irudian** ageri dira. Gainera, **4.7. Irudian** ere, %10 landare-olio ezberdinez plastifikaturiko PLA sistemen DSC termogramak ere ageri dira. Aldiz, **4.1. Taulak**, DSC termogrametan lorturiko balioak aurkezteaz gain, jatorrizko PLAREN eta landare-olio eduki ezberdinez plastifikaturiko PLA sistemen kristaltasun mailak aurkezten ditu. Beira trantsizio temperatura (T_g) “onset” temperatura bezala definitu den bitartean, kristalizazio hotzaren temperatura (T_{cc}) eta fusio temperatura (T_m), prozesu bakoitzaren piko en minimo eta maximo bezala definitu dira, hurrenez hurren.



4.7. Irudia. (a) Jatorrizko PLAREN eta ELO eduki ezberdinez plastifikaturiko PLA sistemen eta (b) jatorrizko PLAREN eta %10 landare-olioz plastifikaturiko PLA sistemen DSC termogramak.

Jatorrizko PLAK, T_g balioa 55.5 °C-tan, kristalizazio hotzaren piko exotermikoa 123.8 °C-tan eta fusioaren piko endotermikoa 154.0 °C-tan erakutsi ditu non temperatura altuagoan sorbalda bat bereiz daitekeen. Fusio prozesuko piko bikoitza, bai kristalizazio prozesuan zehar ematen den berrantolaketa lamelarrarekin eta baita ere PLA kateetan dauden egitura kristalino ez hain perfektuen berordenamenduarekin zerikusia duela argitaratu da bibliografian [29,30]. Plastifikatzailearen gehitzearen ondorioz, T_g balioak arinki txikitzen direla ikusi da zeina PLA kateen mugimenduaren hobekuntzarekin lotu den, eta T_g balioak plastifikatzaile edukia handitu ahala txikiagotzen dira. Epoxidaturiko

landare-olioz plastifikaturiko PLA sistemek epoxidatu gabeko olio z plastifikaturiko PLA sistemek baino T_g balio txikiagoak aurkezten dituzte. Epoxi taldeen eta PLAREN hidroxilo edota karboxilo artean gertatzen den erreakzioak bi osagaien arteko nahaskortasuna hobetu baitezake zeina SEM eta FTIR ataletan ikusi diren emaitzekin bat datorren.

Lagina	Olio edukia (%)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA	0	55.50	123.8	154.0	157.9	12.9	13.6	0.7
PLA/LO	5	53.46	105.9	148.6	157.4	29.2	31.1	2.2
	10	53.06	108.1	149.2	157.6	28.1	29.5	1.6
	20	51.26	109.5	149.7	157.7	27.5	29.8	3.1
PLA/ELO	5	50.79	110.9	149.2	157.4	29.9	30.8	1.1
	10	49.02	111.5	148.9	157.0	28.1	29.0	1.1
	20	46.52	108.5	147.6	156.1	28.5	30.3	2.3
PLA/SBO	5	53.23	114.4	150.8	157.8	28.6	29.7	1.2
	10	53.02	110.3	149.6	157.5	28.1	30.1	2.3
	20	51.13	111.4	149.3	157.6	29.8	31.6	2.4
PLA/ESBO	5	53.00	113.3	150.5	157.9	30.9	32.9	2.2
	10	51.58	111.1	149.5	157.4	28.3	30.7	2.9
	20	50.60	109.4	148.8	156.8	26.1	28.1	2.6

4.1. Taula. Jatorrizko PLAREN eta plastifikaturiko PLA nahasteen beira trantsizioko, kristalizazio hotzeko eta fusio prozesuko tenperaturak eta entalpiak eta kristaltasun mailak.

Kristalizazio hotzaren tenperatura (T_{cc}) balioak plastifikatzailea gehitzean modu adierazgarrian jaisten dira eta kristalizazio prozesua nabarmenki azkartu dela ikusi da, plastifikatzaileek PLA katei ematen dieten mugikortasunaren ondorioz [1,2,31,32]. Antzeko emaitzak argitaratu dira bibliografian plastifikatzaile ezberdinez plastifikaturiko PLA sistemen kasuan [1,2,6]. Horrela, Silverajah eta kideek [1] PLAREN T_g balioak 63.5 °C-tik 59.9 °C eta 56.8 °C-tara jaitsi zirela behatu zuten %1 eta %5 EPO

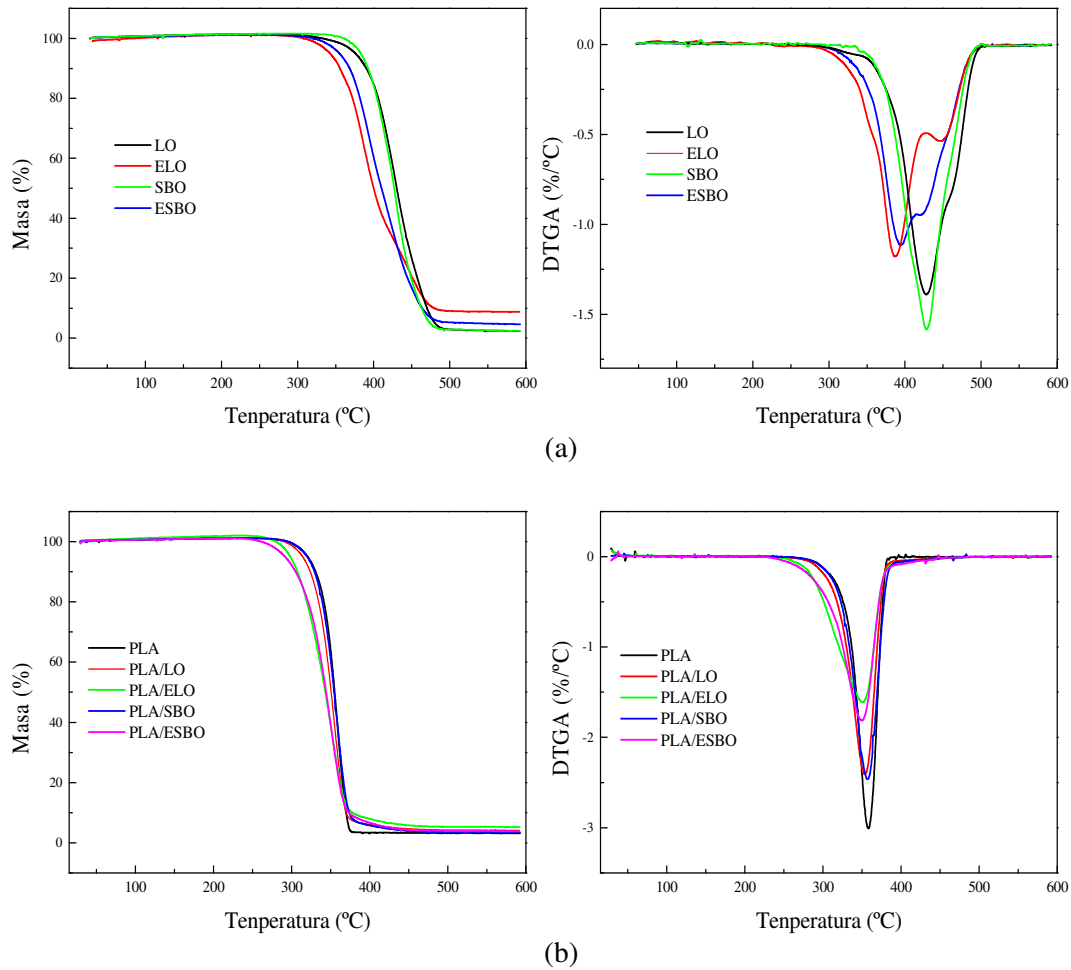
plastifikatzailea PLArri gehitzean, hurrenez hurren. Gainera, %1 EPO plastifikatzailea gehitu zutenean, PLAREN T_{cc} balioak 117.9 °C-tik 110.8 °C-ra jaitsi ziren bitartean, %5 EPO plastifikatzailea gehitzean are eta T_{cc} balioen txikiagotze nabarmenagoa antzeman zuten zeren T_{cc} balioa 105.3 °C-tan kokatu baitzen.

Landare-olio eduki ezberdinez plastifikaturiko PLA sistemek ere piko bikoitzeko, temperatura baxuko (T_{m2}) eta altuko (T_{m1}), fusio portamolde endotermikoa aurkezten dute zeina laginen fusio, urturiko egoeran ematen den berkristalizazio eta berfusio mekanismoen bidez deskribatzen den [12,33]. T_{m2} balioa jatorrizko kristalen fusioarekin eta urturiko egoera ematen den berkristalizazio prozesuarekin erlazionatzen den bitartean, T_{m1} balioa berotze prozesuan zehar berkristalizazio prozesuan sorturiko kristalen fusioarekin lotzen da [34]. Beste alde batetik, jatorrizko PLAk eta plastifikaturiko PLA sistemak ia guztiz amorfoak direla ikusi da, plastifikaturiko PLA sistemen kristaltasun maila jatorrizko PLAk aurkezten duen kristaltasun maila baino zertxobait altuagoa izanik. Nahiz eta lorturiko emaitzek, plastifikatzaileen gehitzeak PLA kateen mugikortasuna handitzen dutela iradoki, kristalizazio abiadura azkartuaz, landare-olioen gehitzeak PLAREN kristaltasun maila arinki handiagotzen duela ikusi da.

4.3.1.6. Analisi termograbitrikoa

Landare-olioen, jatorrizko PLAREN eta %10 landare-olio ezberdinez plastifikaturiko PLA sistemen TGA and DTGA termogramak, **4.8. Irudian** agertzen dira. Aldiz, **4.2. Taulak** hasierako (T_{onset}) eta degradazio maximoko (T_{max}) temperaturak, eta 600 °C-tan laginen hondakin edukiak aurkezten ditu.

Epoxidaturiko eta epoxidatu gabeko landare-olio guztiak 270 °C arte egonkorak diren arren, epoxidaturiko olioek epoxidatu gabekoek baino egonkortasuna apur bat txikiagoa



4.8. Irudia. (a) Epoxidaturiko eta epoxidatu gabeko landare-olioen eta (b) Jatorrizko PLAREN eta %10 landare-olioz plastifikaturiko PLA nahasteen TGA eta DTGA termogramak.

Lagina	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Hondakina 600 °C-tan (%)
LO	282.8	429.2	2.4
ELO	267.1	387.3	8.8
SBO	320.3	427.0	2.5
ESBO	277.7	394.9	4.6
PLA	265.2	358.3	3.2
PLA/LO	258.5	353.3	4.1
PLA/ELO	248.2	351.0	5.4
PLA/SBO	265.2	357.2	3.5
PLA/ESBO	235.9	349.6	3.9

4.2. Taula. Landare-olioen, jatorrizko PLAREN eta plastifikaturiko PLA nahasteen hasierako eta degradazio maximoko tenperaturak eta 600 °C-tan aurkezten duten hondakin edukia.

aurkezten dute. Lorturiko emaitzak bibliografian ikusi diren ESBO eta ELO emaitzen antzekoak dira. Horrela, Sun eta kideek [35] ESBOren hasierako eta degradazio maximoko tenperatura 240 °C eta 390 °C, hurrenez hurren, inguruan kokatzen zela argitaratu zuten bitartean, Supanchaiyamat eta kideek [36] ELOren T_{max} balioa 380 °C inguruan kokatu zuten. Gainera, **4.2. Taulan** ikusi daitekeen moduan, epoxidaturiko olioien hondakin edukia epoxidatu gabeko olioena baino arinki handiagoa da.

PLA matrizean plastifikatzaileak gehitzean, jatorrizko PLAREN egonkortasun termikoa ez da hobetu. Epoxidatu gabeko olioien kasuan, PLAREN egonkortasun termikoa inolako aldaketarik erakusten ez duen bitartean, epoxidaturiko olioiz plastifikaturiko PLA sistemen egonkortasun termikoa arinki txikiagotzen dela ikusi da zeina landare-olioen termogrametan lorturiko emaitzekin bat datorren. Hala eta guztiz ere, landare-olioz plastifikaturiko PLA sistema guztiek egonkortasun termiko ona erakusten dute, izan ere 250 °C arte egonkorak baitira. Gainera, epoxidaturiko olioiz plastifikaturiko PLA sistemek aurkezten duten hondakin edukia, epoxidatu gabeko olioiz plastifikaturiko PLA nahasteek erakusten dutena baino arinki handiagoak dira. Tee eta kideek [2] PLA/ESBO eta PLA/EPO sistemak prestatu zituzten %5, %10 eta %15 plastifikatzaile edukiarekin. %5 EPO gehitu ostean, plastifikaturiko PLA sistemaren egonkortasun termikoa handitu egin zen bitartean, %10 EPOz plastifikaturiko PLA sistemen T_{onset} balioan ez zen azpimarratzeko alderik ikusi. Alabaina, %15 EPO gehitu ondoren, plastifikaturiko PLA sistemen T_{onset} eta T_{max} balioak balio txikiagotara lekualdatu zirela ikusi zuten. Beste alde batetik, PLA/ESBO sistemen kasuan, plastifikaturiko PLA sistemen egonkortasun termikoa plastifikatzaile edukia handitu ahala txikiagotzen zela argitaratu zuten. Aydin eta kideek [26] PLA polimeroa SBO eta ESBO eduki ezberdinez (%2, %7, %14 eta %20 pisan) plastifikatu zuten. %50 masa galerako deskonposizio tenperatura (T_{d50}) plastifikatzaile edukia handitu ahala txikiagotu egiten zela ikusi zuten eta PLA/ESBO

sistemen egonkortasun termikoa PLA/SBO sistemena baino txikiagoa zela argitaratu zuten. Bestalde, bibliografiako beste emaitza batzuetan ikusi da plastifikatzaile edukia gehitzeak jatorrizko PLAREN egonkortasun termikoa hobetu dezakela [1,6,7]

4.3.2. Plastifikaturiko PLA/sisal zuntz konpositeak

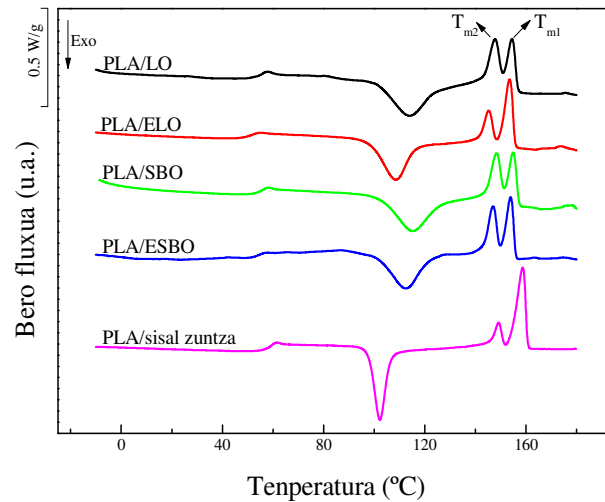
Plastifikatzaileak gehitu ostean, kristalizazio abiadura eta baita ere kristaltasun maila handitu egin dela ikusi da. Hala eta guztiz ere, PLAK aurkezten duen kristaltasun maila txikia da eta ondorioz, sisal zuntzak, zeinak agente nukleatzaile bezala joka dezaketen, gehitzea erabaki da landare-olioz plastifikaturiko PLA sistemetan.

2. Atalean ikusi den moduan, NaOH tratamenduak, sisal zuntzen eta PLA polimeroaren arteko bustikortasuna eta atxikidura hobetzen du. Horrenbestez, plastifikatzaile eta sisal zuntzen konbinaketak duen eragina aztertzeko asmoz, %30 NaOH trataturiko sisal zuntzez indarturiko plastifikaturiko konpositeak osatu dira. Sisal zuntzak gehitu aurretik, PLA polimeroa %10 landare-olioz plastifikatu da.

4.3.2.1. Ekorketa diferentzialeko kalorimetria

4.9. Irudiak, plastifikaturiko konpositeen DSC termogramak aurkezten ditu. Halaber, alderaketa helbururako, plastifikatu gabeko PLA/sisal zuntz konpositearen DSC termograma ere ageri da. Bestalde, **4.3. Taulak** DSC termogrametatik lorturiko beira trantsizio, kristalizazio hotzaren eta fusioaren tenperaturak aurkezteaz gain, konpositeek erakusten duten kristaltasun maila ere aurkezten du.

Sisal zuntzak plastifikaturiko PLA sistemei gehitzean, plastifikaturiko konpositeek zuntzik gabeko PLA/landare-olio sistemen (**4.1. Taula**) antzeko T_g balioak edo arinki txikiagoak erakutsi dituzte. Bestalde, zuntzaren gehitzeak T_{m2} eta T_{m1} balioen



4.9. Irudia. PLA/sisal zuntz konpositeen DSC termogramak.

txikiagotzea dakarrela ere ikusi da. Plastifikatu gabeko PLA/sisal zuntz konpositeen emaitzekin alderatuaz, plastifikaturiko konpositeek T_g , T_{m2} eta T_{m1} balio txikiagoak erakusten dituzte baina antzeko kristaltasun maila lortuaz. Dai eta kideek [8] PLA/ESBO/zululosa mikrokristalinoa (ZMK) sistemen propietate termikoak aztertu zituzten eta PLA/ESBO matrizean ZMK gehitzearen ondorioz, T_g eta T_m balioak tenperatura txikiagoetara lekualdatzen zirela ikusi zuten. **4.1.** eta **4.3. Tauletako** balioak konparatzean, NaOH tratamenduaz trataturiko sisal zuntzak plastifikaturiko PLA matrizean gehitzean, plastifikaturiko konpositeen T_{cc} balioak arinki handiagotzen dira. Sistemen kristaltasun maila erreparatuz, sisal zuntzen gehitzeak plastifikaturiko PLA laginen kristaltasun maila handitzen duela ikusi da, zuntz lignozelulosikoek duten nukleatzaile efektuaren ondorioz [3,37,38]. Horrenbestez, PLA/ESBO/sisal zuntz sistemen kristaltasun maila bikoiztu egin den bitartean, PLA/ELO/sisal zuntz sistemen kristaltasun maila %1.1tik %7.2ra handitu da NaOH tratamenduaz trataturiko sisal zuntzak gehitu ostean. Fortunati eta kideek [39] limonenoz plastifikaturiko eta *Phormium Tenax* landare hostoetatik eratorritako zelulosa nanokristalez indarturiko PLA sistemen propietate termo-mekanikoak aztertu zituzten.

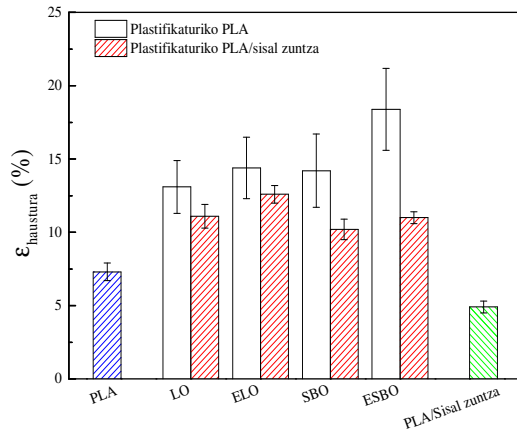
LAGINA	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA/LO/sisal zuntza	52.0	113.9	147.8	154.5	20.5	24.9	7.5
PLA/ELO/sisal zuntza	47.8	108.5	145.3	153.5	18.3	22.5	7.2
PLA/SBO/sisal zuntza	52.4	115.0	148.4	154.9	20.2	24.4	7.2
PLA/ESBO/sisal zuntza	52.3	112.5	147.0	153.9	18.9	22.4	6.0
PLA/sisal zuntza	56.0	102.2	149.2	158.7	17.7	22.3	7.1

4.3. Taula. Plastifikaturiko eta plastifikatu gabeko PLA/sisal zuntz konpositeen beira trantsizioko, kristalizazio hotzeko eta fusioko tenperaturak eta entalpiak eta kristaltasun mailak.

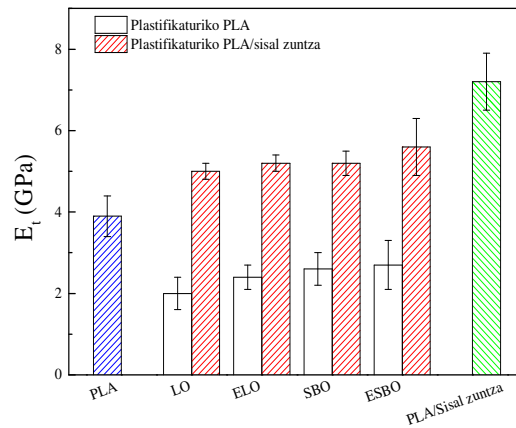
Lehendabizi, PLA polimeroa %20 limonenez plastifikatu zuten eta honen ondoren, %1 eta %3 zelulosa nanokristal edukiak gehitu zituzten plastifikaturiko matrizean. Zelulosazko nanokristalen gehitzeren ondorioz, plastifikaturiko PLA sistemen kristaltasun maila %3.8tik % 10.6raino igo zela ikusi zuten, zelulosazko nanokristalek agente nukleatzaile moduan joka zezaketela iradokiaz.

4.3.2.2. Trakzio eta jotze propietateak

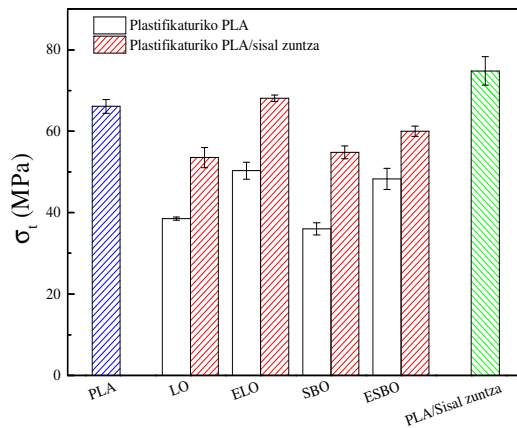
4.10. Irudiak plastifikaturiko konpositeen hausturako deformazio, modulu elastikoa, trakzio eta jotze erresistentzia balioak aurkezten ditu eta alderaketa helburuetarako, jatorrizko PLAREN, %10 landare-olio ezberdinez plastifikaturiko PLA sistemen eta plastifikatu gabeko konpositearen balioak ere aurkezten dira. **4.10. Irudian** ikusten den moduan, sisal zuntzak gehitzean, hausturako deformazio balioak txikiagotu egiten diren bitartean, modulu elastiko eta trakzio erresistentzia balioak nabarmenki handiagotzen dira. Gainera, plastifikatzaile guztien artean, PLA/epoxidaturiko olio/sisal zuntz sistemek erakutsi dituzte trakzio propietate altuenak. Ziurrenik, olioien epoxi taldeek, PLAn baita sisal zuntzetan ere aurkitzen diren talde funtzionalekin erreakzionatu dezaketelako [8,13]. Fortunati eta kideek [39] %20 limonenez plastifikaturiko eta %3 zelulosa nanokristalez



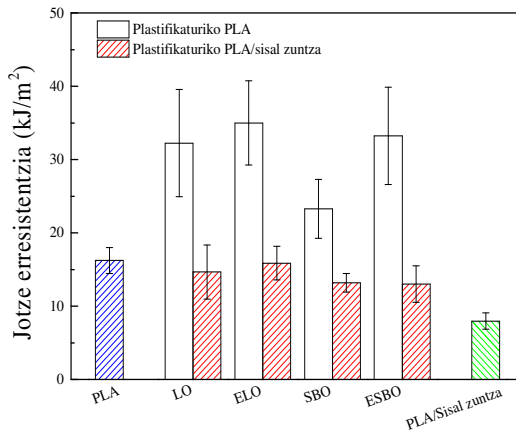
(a)



(b)



(c)



(d)

4.10. Irudia. Jatorrizko PLAREN, plastifikatu gabeko eta plastifikaturiko PLA/sisal zuntz konpositeen trakzio eta jotze propietateak: (a) hausturako deformazioa, (b) Young modulu, (c) trakzio erresistentzia eta (d) jotze erresistentzia.

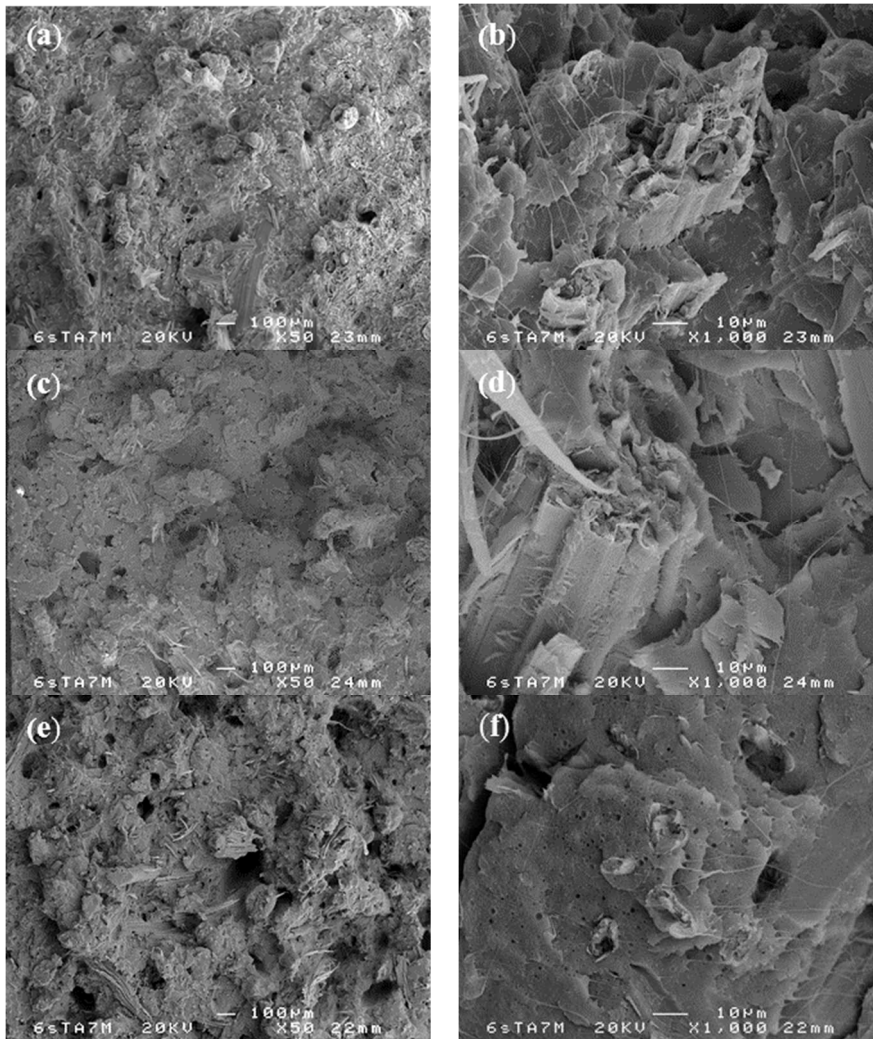
indarturiko PLA sistemak prestatu zituzten. Beraien lanean, trakzio erresistentziaren eta Young modulu balioak 20 MPa-tik 22 MPa-ra eta 930 MPa-tik 1050 MPa-ra handiagotzen zirela ikusi zuten, hurrenez hurren. **4.10.d Irudian** ageri diren jotze erresistentziaren balioak konparatzen badira, sisal zuntzak gehitu ostean, jotze erresistentzia balioak txikiagotu egiten dira. Halaber, PLA/epoxidaturiko olio/sisal zuntz sistemek aurkezten dituzten jotze erresistentzia balioak, PLA/epoxidatu gabeko olio/sisal zuntz sistemena baino arinki altuagoak direla ikusi da. Hobekuntza arin hau, olioien oxirano taldeen eta PLA baita sisal zuntzen talde funtzionalen artean gertatzen den erreazioarekin egon liteke erlazionaturik [8,13]. Plastifikaturiko konpositeek plastifikatu gabeko konpositeak baino hausturako deformazio eta jotze erresistentzia balio

handiagoak erakusten dituzte eta bereziki, PLA/ELO/sisal zuntz sistemaren kasuan, trakzio erresistentzia balioa PLA/sisal zuntz konpositeak aurkezten duen balioa baino arinki txikiagoa da. Horrenbestez, azpimarratu behar da PLA/ELO/sisal zuntz sistemen kasuan, hausturako deformazio eta Young modulu balioak jatorrizko PLARENak baino %70 eta %30 inguru handiagoak direla, hurrenez hurren, antzeko trakzio eta jotze erresistentzia mantenduaz.

4.3.2.3. Plastifikaturiko konpositeen hausturako gainazalaren analisi morfologikoa

Plastifikaturiko eta plastifikatu gabeko PLA/sisal zuntz konpositeen jotze saiaketaz apurtutako gainazalen SEM mikrografiak **4.11. Irudian** aurkezten dira. Sisal zuntzen banaketa PLA matrizean homogeneoa dela ikusi da eta kanporaturiko zuntzak ikusi daitezke NaOH tratamenduaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeetan. Bestalde, SEM mikrografia guztietan orratz eta uhin itxura duten morfologiak ikusten dira. Orratz eta uhin itxurako morfologia hauen agerpena ohikoa izaten da PLA amorfoen SEM mikrografietan, zeina erresoluzio handietan elektroir-sortaz gainberotzearen ondorioz sortzen diren PLAK aurkezten duen T_g balio baxuengatik [11,40,41].

Plastifikaturiko PLA/sisal zuntz konpositeen SEM mikrografietan, **4.11.c-f Irudiak**, sisal zuntzen eta PLA polimeroaren arteko interakzioak hobetu egin direla dirudi, sisal zuntzen eta berau inguratzen duen PLAREN arteko tartea txikitu egin delako [9,13,42]. Interakzio hauek, PLA matrizearen eta sisal zuntzen artean karga transferentzia modu eraginkor batean izatera ahalbideratzen du eta ondorioz jotze erresistentzia eta haustura deformazio balioen hobekuntza ekartzen dute [13]. Alabaina, plastifikaturiko PLA sistemetan ikusi den modu berebean, ESBOz plastifikaturiko PLA/sisal zuntzen konpositeen mikrografiek ESBO eta PLA ez direla guztiz nahaskorrak iradokitzen dute zeren



4.11. Irudia. Jotze saiaketaz apurturiko laginen gainazalaren SEM mikrografiak: (a-b) PLA/sisal zuntza, (c-d) PLA/ELO/sisal zuntza eta (e-f) PLA/ESBO/sisal zuntza.

mikrozuloak ikusten baitira. Beste alde batetik, ELOz plastifikaturiko PLA/sisal zuntz konpositeen mikrografietan nagusiki fase bakarreko morfologia ikusten da eta ez da apenas mikrozulorik ikusten. ELO plastifikatzailearen eta PLA polimeroaren arteko nahaskortasun egokia, propietate egokiak aurkezten dituen plastifikaturiko konpositea lortu izanaren arrazoia izan liteke. Balart eta kideek [13] hurraren oskol irinez indarturiko eta ELO eduki ezberdinez plastifikaturiko PLA sistemak prestatu zituzten. %7.5 ELO gehitu ostean, hurraren oskol irinaren eta berau inguratzen zuen PLA matrizearen arteko tartea txikiagotu egin zela argitaratu zuten. Hartaz, errefortzua eta matrizearen arteko interakzioak hobetu egin zirela iradoki zuten. Bi osagaien arteko tartearen txikitzeak

karga transferentzia hobetu izana iradoki zuen eta horrela hausturako deformazio balio handiagoak lortu zituzten. Gainera, ELO eta PLA polimeroa nahaskorrak zirela iradoki zuten Balart eta kideek [13] beraien lanean. Xiong eta kideek [9] ESBOz plastifikatu ziren PLA/almidoi sistemak ezaugarritu zituzten. ESBO plastifikatzailea gehitzearen ondorioz, PLA eta almidoiaren arteko bateragarritasuna hobetu zela ikusi zuten. Hala eta guztiz ere, PLA matrizean mikrozuloak ikusi zitezkeen bi osagaien arteko nahasgarritasuna ez zela guztiz ona iradokiaz.

4.4. Ondorioak

PLA matrizean linazi eta soia-olioen gehitzeak hausturako deformazio balioak nabarmenki hobe ditzakeen bitartean, trakzio erresistentzia eta modulu balioak txikiagotu egiten dira. Epoxidaturiko olioiz plastifikaturiko PLA sistemek, epoxidatu gabeko olioiz plastifikaturiko PLA sistemek baino trakzio eta jotze propietate handiagoak erakusten dituzte. Plastifikaturiko PLA sistemen morfologia zehazteko orduan, plastifikatzaileen konposizioa edota oxigeno epoxidatu edukia giltzarri dira. Epoxidatu gabeko olioiz plastifikaturiko PLA sistemek fase bereizketa morfologia erakusten dute mikrozuloak erakutsiaz. PLA/ESBO sisteman kasuan, mikrozuloen tamaina txikiagotu egin da epoxidatu gabeko olioiz plastifikaturiko PLA sistemekin alderatzen bada, zeren ESBO eta PLAREN arteko nahasgarritasuna hobea baita. Bestetik, PLA/ELO sisteman nagusiki fase bakarreko morfologia ikusten da eta beraz mikrozuloak nekez ikusten dira. Nahiz eta plastifikaturiko PLA sistema guztiek plastifikatzaile migrazioa baxua erakutsi, epoxidaturiko olioiz plastifikaturiko PLA sistemek epoxidatu gabeko olioiz plastifikaturiko PLA sistemena baino migrazio baxuagoa erakusten dute. Gertakari hau epoxidaturiko olioien epoxi taldeen eta PLA polimeroen talde funtzionalen artean gertatzen den erreakzioarekin erlazionatu daiteke zeina FTIR bidez berretsi den 823 cm⁻¹

¹-tan agertzen den epoxi taldeen absortzio bandaren desagerpenaren ondorioz. DSC termogrametan, epoxidaturiko olioiz plastifikaturiko PLA sistemen T_g balioak epoxidatu gabeko olioiz plastifikaturiko PLA sistema baino txikiagoak dira. Nahiz eta plastifikatzaileen gehitzeak PLAREN kristalizazio prozesua azkartu, bere kristaltasun maila arinki handitzen da. Aldiz, %30 NaOH trataturiko sisal zuntza %10 landare-olio ezberdinez plastifikaturiko PLA sisteman gehitu ostean, sisal zuntzen nukleatzaile eraginaren ondorioz laginen kristaltasun maila gutxienez bikoiztu diren arren, T_g eta T_m balioak tenperatura baxuagotara arinki lekualdatzen dira. Gainera, sisal zuntzen gehitzearen ostean jotze erresistentzia eta hausturako deformazio balioak txikiagotu egin diren bitartean, bai trakzio erresistentzia baita modulu balioak ere handitu egin dira, zuntzik gabeko plastifikaturiko PLA sistemekin alderatuaz. Amaitzeko, azpimarratu behar da PLA/ELO/sisal zuntz sistemaren kasuan, jatorrizko PLAREN hausturako deformazio eta trakzio modulu balioak %70 eta %30 inguru hobetu direla, hurrenez hurren, PLAREN trakzio eta jotze erresistentzia balio berdinak mantenduaz.

4.5. Bibliografia

- [1] Giita Silverajah VS, Ibrahim NA, Zainuddin N, Wan Yunus WMZ, Hassan HA. *Molecules* (2012);**17**:11729-47.
- [2] Tee YB, Talib RA, Abdan K, Chin NL, Basha RK, Yunos KF. *BioResources* (2016);**11**:1518-40.
- [3] Sarasini F, Puglia D, Fortunati E, Kenny JM, Santulli C. *J Polym Environ* (2013);**21**:881-91.
- [4] Adebisi AP, Adebisi AO, Jin DH, Ogawa T, Muramoto K. *Int J Food Sci Technol* (2008);**43**:476-83.
- [5] Giita Silverajah VS, Ibrahim NA, Md Zin Wan Yunus W, Hassan HA, Woei CB. *Int J Mol Sci* (2012);**13**:5878-98.
- [6] Chieng BW, Ibrahim NA, Then YY, Loo YY. *Molecules* (2014);**19**:16024-38.
- [7] Al-Mulla EAJ, Yunus WMZW, Ibrahim NAB, Rahman MZA. *J Mater Sci* (2010);**45**:1942-6.
- [8] Dai X, Xiong Z, Na H, Zhu J. *Compos Sci Technol* (2014);**90**:9-15.
- [9] Xiong Z, Yang Y, Feng J, Zhang X, Zhang C, Tang Z, et al. *Carbohydr Polym* (2013);**92**:810-6.
- [10] Song X, Chen Y, Xu Y, Wang C. *BioResources* (2014);**9**:1939-52.
- [11] Anakabe J, Zaldua Huici AM, Eceiza A, Arbelaiz A. *J Appl Polym Sci* (2015);**132**:42677.
- [12] Zhao T, He Y, Li Y, Wang M, Zeng J. *RSC Adv* (2016);**6**:79542-53.
- [13] Balart JF, Fombuena V, Fenollar O, Boronat T, Sánchez-Nacher L. *Compos Part B-Eng* (2016);**86**:168-77.
- [14] Ali F, Chang YW, Kang SC, Yoon JY. *Polym Bull* (2009);**62**: 91-8.

- [15] Fenollar O, García D, Sánchez L, López J, Balart R. *Eur Polym J* (2009);**45**:2674-84.
- [16] Blayo A, Gandini A, Le Nest JF. *Ind Crop Prod* (2001);**14**:155-67.
- [17] Ding C, Shuttleworth PS, Makin S, Clark JH, Matharu AS. *Green Chem* (2015);**17**:4000-8.
- [18] Kim JR, Sharma S. *Ind Crop Prod* (2012);**36**:485-99.
- [19] Ding C, Shuttleworth PS, Makin S, Clark JH, Matharu AS. *Green Chem* (2015); **17**: 4000-8.
- [20] Adekunle, K, Akesson D, Skrifvars M. *J Appl Polym Sci* (2010);**115**:3137-45.
- [21] Salih AM, Ahmad MB, Ibrahim NA, Dahlan KZ, Tajau R, Mahmood MH, Yunus W. *Molecules* (2015);**20**:14191-211.
- [22] Chen J, Soucek MD, Simonsick WJ, Celikay RW. *Polymer* (2002);**43**:5379-89.
- [23] Zou K, Soucek MD. *Macromol Chem Phys* (2005);**206**:967-75.
- [24] Xing C, Matuana LM. *J Appl Polym Sci* (2016);**133**:43201.
- [25] Anakabe J, Zaldua Huici AM, Eceiza A, Arbelaiz A. *J Appl Polym Sci* (2016);**133**:43935.
- [26] Aydın RST, Akyol E, Hazer B. *J Am Oil Chem Soc* (2017);**94**:413-424.
- [27] Bueno-Ferrer C, Garrigós MC, Jiménez A. *Polym Degrad Stab* (2010);**95**:2207-12.
- [28] Mihai M, Huneault MA, Favis BD. *Polym Eng Sci* (2010);**50**:629-42.
- [29] Martin O, Averous L. *Polymer* (2001);**42**:6209-19.
- [30] Wang T, Yang Y, Zhang C, Tang Z, Na H, Zhu J. *J Appl Polym Sci* (2013);**130**:1328-36.
- [31] Piorkowska E, Kulinski Z, Galeski A, Masirek R. *Polymer* (2006);**47**:7178-88.
- [32] Kukinski Z, Piorkowska E. *Polymer* (2005);**46**:10290-300.
- [33] Shieh YT, Liu GL. *J Polym Sci Pol Phys* (2007);**45**:1870-81.

- [34] Pan P, Kai W, Zhu B, Dong T, Inoue Y. *Macromolecules* (2007);**40**:6898–6905.
- [35] Sun B, Chaudhary BI, Shen CY, Mao D, Yuan DM, Dai GC, Li B, Cogen JM. *Polym Eng Sci* (2013);**53**:1645-56.
- [36] Supanchaiyamat N, Hunt AJ, Shuttleworth PS, Ding C, Clark JH, Matharu AS. *RSC Adv* (2014);**4**:23304-13.
- [37] Tawakkal ISMA, Cran MJ, Bigger SW. *Ind Crop Prod* (2014);**61**:74-83.
- [38] Wang Y, Tong B, Hou S, Li M, Shen C. *Compos Part A Appl Sci Manuf* (2011);**42**:66-74.
- [39] Fortunati E, Luzi F, Puglia D, Dominici F, Santulli C, Kenny JM, Torre L. *Eur Polym J* (2014);**56**:77-91.
- [40] Petchwattana N, Covavisaruch S, Euapanthasate N. *Mater Sci Eng A-Struct Mater* (2012);**532**:64-70.
- [41] Afrifah KA, Matuana LM. *Macromol Mater Eng* (2010);**295**:802-11.
- [42] Yew GH, Mohd Yusof AM, Mohd Ishak ZA, Ishiaku US. *Polym Degrad Stab* (2005);**90**:488-500.

5. ATALA

POLI(AZIDO LAKTIKOA)N OINARRITURIKO SISTEMEN SUBERAKETA

5.1. Sarrera

Atal honen helburuetako bat, 2. Atalean azaldu diren gainazal tratamendu ezberdinek PLAREN kristalizazio prozesuan duten eragina aztertzea da. Bestalde, 5. Atalean ere, suberaketa prozesuak, 105 °C-tan 15 orduz burutu dena, jatorrizko PLAN, PLA/sisal zuntz konpositeen, PLA/landare-olio nahasteen eta plastifikaturiko konpositeen propietate termiko eta mekaniko, kristaltasun mailan eta portaera dinamiko-mekanikoan duen eragina aztertu da.

5.2. Alderdi esperimentalak

5.2.1. Materialak

2. Atalean definituriko poli(azido laktikoa), sisal zuntza eta gainazal tratamendu ezberdinak erabili dira. Gainera, 4. Atalean erabili diren linazi-olioa (LO), epoxidaturiko linazi-olioa (ELO), soia-olioa (SBO) eta epoxidaturiko soia-olioa (ESBO) erabili dira. Konpositeak prestatzeko orduan, 3. eta 4. Atalean azaldu diren prozesuak jarraitu dira. Aipatu behar da, PLA/sisal zuntz konpositeak prestatzeko, tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzak erabili direla eta konpositeek %30 zuntz edukia dutela. Aldiz, plastifikaturiko konpositeak osatzeko orduan, %30 sisal zuntz edukia dutenak, NaOH tratamenduaz trataturiko sisal zuntzak bakarrik erabili dira. Bestalde, PLA/landare-olio nahasteak 4. Atalean azaldu den moduan prestatu dira %10 plastifikatzaile edukia erabiliz. Azkenik, jatorrizko PLAREN, PLA/landare olio nahasteen, plastifikatu gabeko eta plastifikaturiko konpositeen suberaketa prozesua, 105 °C-tan eta 15 orduz burutu da.

5.2.2. Ezaugarritzea

Ekorketako mikroskopia elektronikoa eta trakzio saiakerak 3. Atalean adierazi bezala burutu dira. Aldiz, ekorketa diferentzialeko kalorimetria saiakerak, 4. Atalean azaldutako makinan egin dira 10 °C/min berotze abiaduran.

5.2.2.1. Polarizaturiko mikroskopia optiko

Kristalizazio prozesuaren azterketa, Mettler-Toledo etxeko FP90 prozesadore zentrala eta FP82HT berotze pletina duen Nikon Eclipse E600W polarizaturiko mikroskopia optikoaz (POM) burutu da. Egoera urtuan dagoen PLAn zuntz sorta murgildu eta beira batez estali ondoren, zehazturiko kristalizazio tenperaturara hoztu da. Kasu honetan, PLA polimeroaren historia termikoa ezabatu egin da 185 °C-tan 3 minutuz mantenduaz, eta ondoren laginak 10 °C/min hozte abiaduran 105 °C-tara hoztu dira, kristalizazioa tenperatura horretan 60 minutuz burutuaz.

5.2.2.2. Analisi dinamiko-mekanikoa

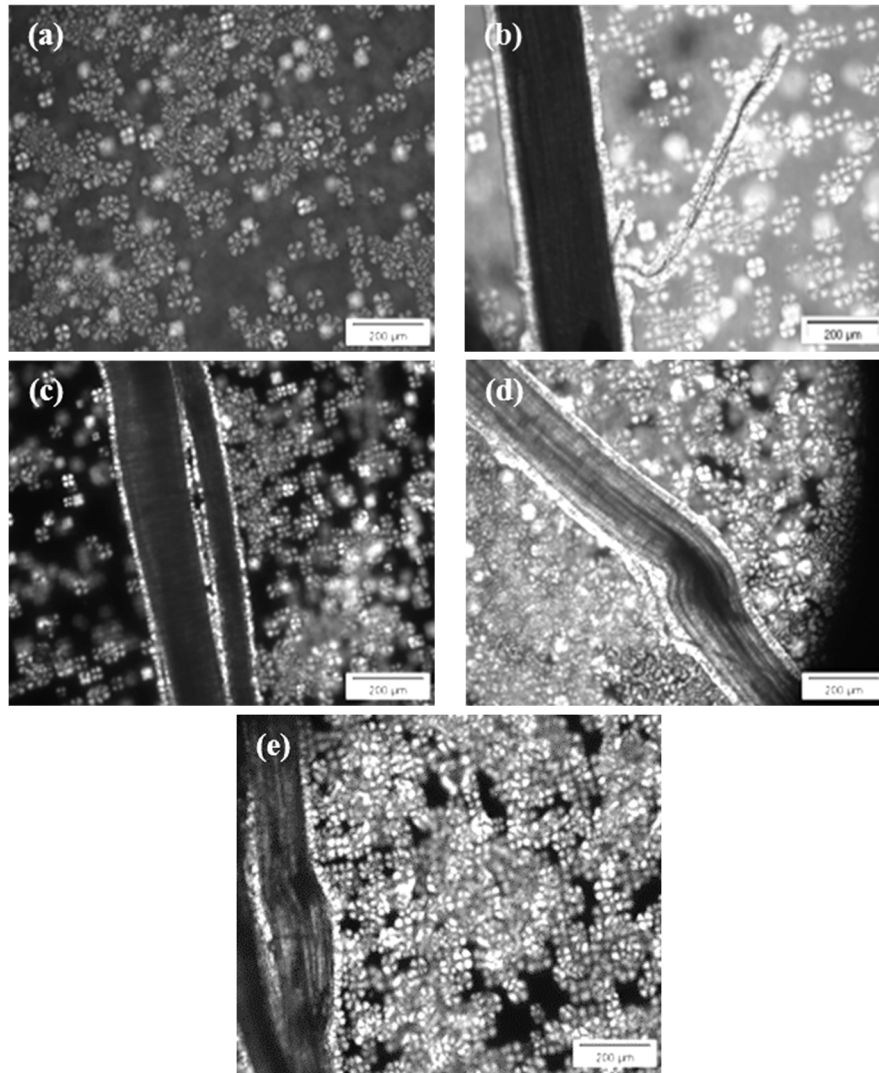
Suberaturiko eta suberatu gabeko laginen analisi dinamiko-mekanikoko (DMA) saiakerak, Rheometric Scientific (gaur egun TA Instruments, Newcastle, Delaware, AEB) etxeko Ares erreometroarekin burutu dira. Suberatu gabeko eta suberaturiko laginak aztertu dira eta tortsioko geometria erabiliz, tenperatura ekorketak burutu dira 30-150 °C tenperatura tartean. Pilatze modulua (E'), galera modulua (E'') eta bien arteko erlazioa, galera faktorea, $\tan \delta$, 1.6 Hz frekuentzia eta %0.005 deformazio balioetan kalkulatu dira.

5.3. Emaitzak eta eztabaida

5.3.1. Plastifikatu gabeko PLA/sisal zuntz konpositeak

5.3.1.1. Polarizaturiko mikroskopia optikoa

5.1. Irudiak, jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntzen POM mikrografiak aurkezten ditu. Jatorrizko PLAREN kasuan, **5.1.a Irudia**, hainbat esferulita eratzen dira, eta esferulita bakoitzean “*Maltiar gurutzea*” deritzon egitura bereizgarria ikusi daiteke. “*Maltiar gurutzea*”, esferuliten zentrotik igarotzen den gurutze ilun bat bezala defini daiteke, zeinak analizatzaile eta polarizadorearen planoen norantzan hegatsak aurkezten dituen [1]. **5.1.b-e Irudiek**, PLA/sisal zuntzen POM mikrografiak erakusten dituzte. PLAREN nukleazioa, PLA polimero masan eta sisal zuntzen gainazalaren luzeran zehar gertatzen dela ikusi da, non transkristalizazio deritzon geruza sortzen den. Hartaz, sisal zuntzek, nukleazio eragile moduan jokatzeko dutela baieztatu da. Transkristalizazio prozesua eman ahal izateko, zuntzen gainazalean nukleazio emateko baldintza energetikoei aproposak izan behar dute [1]. Zuntzen gainazal osoan zehar sorturiko transkristalizazio geruza homogeneoa dela ikusi da. Gainera, PLAREN kristalizazio prozesuan ez da diferentzia azpimarragarri ikusi tratamendu ezberdinez trataturiko sisal zuntzak erabili direnean. Hartaz, tratamendu ezberdinek PLAREN kristalizazio prozesuan antzeko eragina dutela baieztatu da. Wang eta kideek [2] tratatu gabeko, alkali, silano, eta NaOH+silano konbinaketaz trataturiko sisal zuntzak erabili zituzten, PLA/sisal zuntzen nukleazioa eta zuntzen gainazalean transkristalizazio geruzaren hazkuntza 130 °C-tan ikertu zutelarik. Beraien lanean, tratatu gabeko eta tratamendu ezberdinez trataturiko sisal zuntzek nukleazio eragile modura jokatzeko dutela ikusi arren, PLAREN nukleazio gaitasunean tratamendu ezberdinen artean ez zegoela alde nabarmenik ikusi zuten. Alabaina, PLA masan esferulita gutxi batzuen agerpena ikusi zuten zeren kristaltze tenperatura altuegia

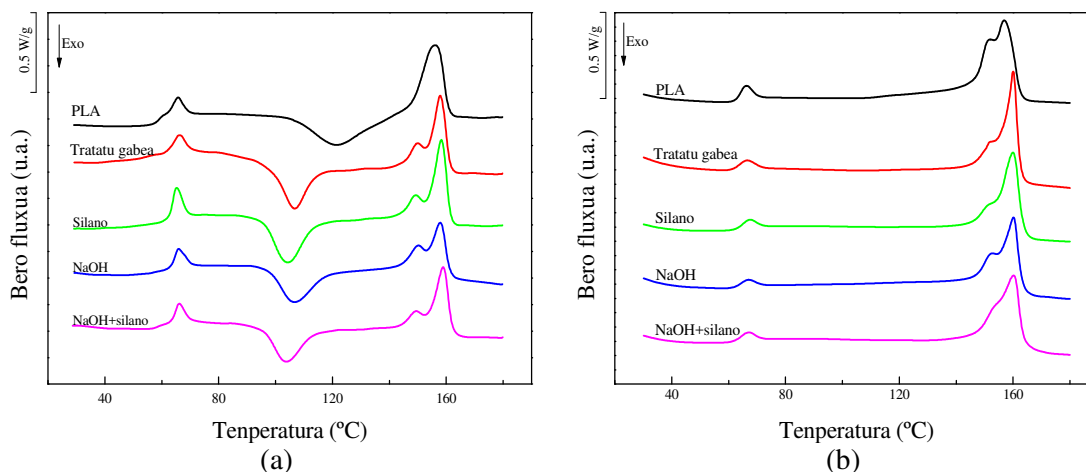


5.1. Irudia. Jatorrizko PLAREN eta konpositeen POM mikrografiak: (a) PLA, (b) PLA/tratatu gabea, (c) PLA/silano, (d) PLA/NaOH eta (e) PLA/NaOH+silano.

baitzen. Wang eta kideen [2] lanaren arabera, nukleazio dentsitatea handitu eta nukleazio abiadura azkartu egiten dira kristaltze tenperatura jaitsi ahala.

5.3.1.2. Analisi termikoa

5.2. Irudian, suberaketa prozesuaren aurretik eta ondoren jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen DSC termogramak erakusten dira. Bestalde, **5.1. Taulan,** suberaketa prozesuaren aurretik eta ondoren jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen DSC termogrametan lorturiko balioak aurkezteaz gain, lagin ezberdinek duten kristaltasun maila (X_c) erakusten dira.



5.2. Irudia. Jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen DSC termogramak: (a) suberaketaren aurretik eta (b) suberaketaren ondoren.

Laginen historia termikoa ezabatu ez denez eta DSC ekorketak 10 °C/min berotze abiaduran burutu direnez, suberatzearen aurretik lortutako jatorrizko PLAREN T_g , T_{cc} eta T_{m2} eta T_{m1} balioak ezberdinak dira, 4. Atalean lortu direnekin alderatuaz.

PLA matrizean %30 zuntz edukia gehitu ostean, T_g balioetan aldaketa txikiak ikusi dira. Horrela, tratatu gabeko sisal zuntzak PLA matrizean gehitu direnean, T_g balioak arinki jaitsi dira 60.3 °C-tatik 59.0 °C-tara. Sisal zuntzaren eta PLA matrizearen arteko atxikidura ahularen ondorioz, bolumen librearen sorrera eman daiteke eta baliteke T_g balioetan ikusten den beherakada, bolumen librearen handitzearen ondorio izatea [3-5]. Alabaina, PLA matrizean tratamendu ezberdinez trataturiko sisal zuntzak gehitu direnean, konpositeen T_g balioa arinki handitu da, PLA eta sisal zuntzen arteko atxikidura hobetzearen ondorioz bolumen librea murriztu egin baita [6]. Cho eta kideen [6] arabera, konpositeen T_g balioa tenperatura altuagotara lekualdatzen da zuntzaren eta matrizearen arteko atxikidura hobetu heinean. Hartaz, DSC bidez lorturiko emaitzetan, trataturiko sisal zuntzek PLA kateen mugimendua mugatu eta konpositeen T_g balioa tenperatura altuagotara lekualdatu dutela ikusi da [7]. Sarasini eta kideek [8] gainazal tratamendu

Lagina	Suberaketa aurretik							Suberaketa ondoren				
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_g (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA	60.3	121.3	---	156.1	23.6	24.0	0.4	62.2	151.9	156.9	37.2	40.0
PLA/tratatu gabea	59.0	106.9	149.9	157.9	18.2	24.6	9.8	61.0	152.0	159.9	33.6	51.6
PLA/silano	62.3	104.3	149.2	158.3	20.1	25.7	8.6	62.2	151.8	159.9	30.1	46.2
PLA/NaOH	62.0	106.7	150.2	157.9	16.6	23.1	9.9	61.5	152.7	160.1	32.5	50.0
PLA/NaOH+silano	62.4	103.9	149.4	159.0	16.7	22.5	8.9	61.5	153.8	160.3	29.5	45.4

5.1. Taula. Suberaturiko eta suberatu gabeko laginen beira trantsizio, kristalizazio hotz eta fusioko tenperaturak eta entalpiak eta kristaltasun mailak.

ezberdinek, PLA/*Phormium Tenax* konpositeen portamolde termo-mekanikoetan zuten eragina aztertu zuten. Jatorrizko PLAREN T_g balioa 62.0 °C inguruan kokatu zuten bitartean, %20 eta %30 tratatu gabeko zuntz edukiaz prestatutako konpositeen T_g balioak 59.4 °C eta 57.9 °C-tara jaitsi zirela ikusi zuten, hurrenez hurren. Alabaina, PLA trataturiko *Phormium Tenax* zuntzez indartu zutenean, T_g balioen gorakada arin bat ikusi zuten, izan ere T_g balioak 64.2 °C-tara igo baitziren.

5.1. Taulan ikusi daitekeen moduan, sisal zuntzen gehitzearen ondorioz, PLA/sisal zuntz konpositeen T_{cc} balioak txikiagotu egiten dira, sisal zuntzak nukleazio eragile modura joka dezaketela iradokiaz, zeina POM irudien bidez baieztatu den. Emaitzen arabera, NaOH+silano tratamenduaz trataturiko sisal zuntzek erakutsi dute nukleazio eraginik nabarmena zeren zuntz hauetan oinarritutako konpositeen T_{cc} balioa, jatorrizko PLAK aurkezten duen T_{cc} balioa baino 17 °C txikiagoa baita. Zuntz lignozelulosikoen nukleazio eragina oso modu sakonean landu da bibliografian [3,8-14]. Horrela, Tawakkal eta kideek [9] PLA matrizea %40 kenaf zuntz edukiaz indartu zutenean, zuntzen nukleazio eraginaren ondorioz, konpositearen T_{cc} balioa 101.7 °C-tara jaitsi zela behatu zuten. Tee eta kideek [10] jatorrizko PLAREN kristalizazio hotzaren tenperatura balioa 113 °C-tan kokatu zuten eta PLA matrizea %30 kenaf zuntzez indartu zutenean, T_{cc} balioa 102 °C-tara jaitsi zela ikusi zuten.

Suberatzearen aurretik, **5.2.a Irudia**, PLA/sisal zuntz konpositeek piko bikoitzeko fusio portamolde endotermikoa aurkezten dute. PLA/sisal zuntz konpositeen T_{m2} balioak 150 °C inguruan kokatzen diren bitartean, T_{m1} balioak 157-159 °C bitartean kokatu dira. Orokorrean, tenperatura baxuetan ikusten diren fusio pikoak, hain perfektuak ez diren kristalen fusioarekin lotzen diren bitartean, tenperatura altuetan agertzen diren fusio pikoak, lamela berdinen barruan urturiko egoeran ematen den ber kristalizazioaren ondorioz sortzen diren kristal perfektuagoen fusioarekin erlazionatzen dira [8,15].

Kristaltasun maila aztertuz, PLA matrizean sisal zuntzak gehitu ostean, konpositeen kristaltasun maila handitu egin da, 4. Atalean ikusi den moduan. Jatorrizko PLAk %0.4ko kristaltasun maila aurkeztu duen bitartean, PLA/sisal zuntz konposite guztiek antzeko kristaltasun maila, %9 inguru, erakutsi dute eta lorturiko emaitzek, gainazal tratamendu ezberdinek PLAREN kristaltasun mailan eragin nabarmenik ez dutela iradokitzen dute. Antzeko portamoldea erakutsi dute bibliografian aurkitu diren lan ezberdinek, non zuntz lignozelulosikoetan oinarritutako konpositeen kristaltasun maila aztertzen den [10,11]. Tee eta kideek [10] kenaf zuntzez indarturiko PLA konpositeak prestatu zituzten eta alkali tratamenduaz trataturiko %30 zuntz edukia gehitu ostean, PLAREN kristaltasun maila %9tik %25ra handitu zela ikusi zuten. Wootthikanokkhan eta kideek [11] PLA matrize hutsa kenaf zuntzez indartu ondoren, PLAREN kristaltasun maila %3.2tik %7.5ra handitzen zela ikusi zuten, kenaf zuntzek aurkezten zuten nukleazio eraginaren ondorioz. Horrenbestez, nahiz eta sisal zuntzen gehitzeak PLAREN kristaltasun maila handitu duela ikusi, lorturiko balioak lor daitezkeen kristaltasun maila maximoko balioetatik oso urrun daude eta arrazoi honengatik, suberatzeko prozesua erabiltzea erabaki da.

5.2.b Irudiak, suberaketa prozesuaren ostean lortu diren jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen termogramak aurkezten ditu. Termograma guztietan, kristalizazio hotzarekin erlazionaturik dagoen piko exotermikoa ez da ageri, zeinak lagin guztiak suberaketaren ondoren guztiz kristalizatu diren iradokitzen duen. **5.1. Taulan** ikusten den arabera, suberaketaren ostean jatorrizko PLAREN T_g balioa temperatura altuagotara lekualdatu da, PLA kateen ordenamenduak eragindako bolumen librearen murrizketa dela medio [16]. Tratatu gabeko sisal zuntzetan oinarrituriko konpositeetan, PLA/sisal zuntz atxikidura ahula denez, suberatzeko ondoren konpositearen T_g balioak handitze bat jasan du zeren PLA kateen ordenamenduaren ondorioz bolumen librea txikitzen baita. Aldiz, trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeetan, T_g balioak

apenas aldatzen dira. Honen arrazoia bolumen librean eragin lezaketen bi prozesu kontrajarri kontutan hartuta azaldu liteke. Suberaketa ondoren, PLA kateen ordenamenduaren ondorioz bolumen librea txikitu egiten da baina bestalde, suberaketa prozesuak PLA/sisal zuntz atxikidura kaltetu lezake bolumen librea handituaz. Beraz, suberaturiko PLA/sisal zuntz konpositeen T_g balioak determinatzeko orduan, bi prozesuek izango dute garrantzia. Dobrevá eta kideek [17] tratamendu termiko ezberdinek, PLAn oinarrituriko konpositeen kristaltasun mailan duten eragina aztertuta zuten. Horretarako, PLA eta akoplamendu agentez eraldaturiko PLA matrizeak kenaf zuntzez indartu eta ondoren, 85 °C-tan 120 minutuz suberatu zituzten. Laginen kristaltasun maila nabarmenki handitzearen ondorioz, bai PLAn baita konpositearen T_g balioa 58 °C-tik 62 °C-tara handitu zela ikusi zuten. Perez-Fonseca eta kideek [12] suberaketa prozesuak PLA/zuntz lignozelulosikoen propietate termiko eta mekanikoetan izandako eragina aztertuta zuten. PLA matrizea agabe, koko eta pinu zuntz eduki ezberdinez, hots %0, %10, %20 eta %30, indartu zuten eta konpositeak 105 °C-tan 60 minutuz suberatu zituzten. Suberaketa prozesuaren ondoren, jatorrizko PLAn eta konpositeen T_g balioa arinki handiagotzen zela ikusi zuten kristaltasun maila modu esanguratsuan handitu izanaren ondorioz. Carrasco eta kideek [18] injekzio eta estrusio bidez lorturiko jatorrizko PLA 120 °C-tan 6 orduz suberatu zuten eta laginaren beira trantsizio tenperatura 65 °C-tik 67 °C-tara lekualdatzen zela argitaratu zuten.

Jatorrizko PLAn eta sisal zuntzez indarturiko PLA konpositeen fusio portamoldea aztertuz (**5.2.b Irudia**), suberaturiko lagin guztiek piko bikoitzeko fusio portamoldea azaldu dute. **5.1. Taula** ikusten den moduan, suberaketa prozesuaren ostean, lagin guztien T_{m2} eta T_{m1} balioak tenperatura altuagotara lekualdatu dira. Balio altuagoak lortzearen arrazoietako bat, suberaketa prozesuan lortzen diren kristalen perfekzioa zertxobait handiago izatea izan liteke. Lv eta kideek [16] suberaketa prozesuak, PLA/almidoi

nahasteen propietate termikoetan izan zuen eragina aztertu zuten. Estrusio bidez, PLA/almidoi nahasteen lagin errektangularrak lortu ondoren, PLA/almidoi laginak 50, 60, 80 eta 100 °C-tan suberatu zituzten 4 orduz. Laginen suberaketa osteko propietate termikoak aztertuaz, PLA/almidoi nahasteek, piko bikoitzeko fusio portamoldea azaldu zuten zeina suberaketa tenperaturaren menpekoa zela ikusi zuten. Beraien lanean argitaratu zutenaren arabera, tenperatura baxuetan ageri zen fusio pikoak suberaketa tenperatura handitu ahala handitu zen bitartean, tenperatura altuan ageri zen pikoak ez zuten joera argirik erakutsi suberaketa prozesuko tenperaturarekin.

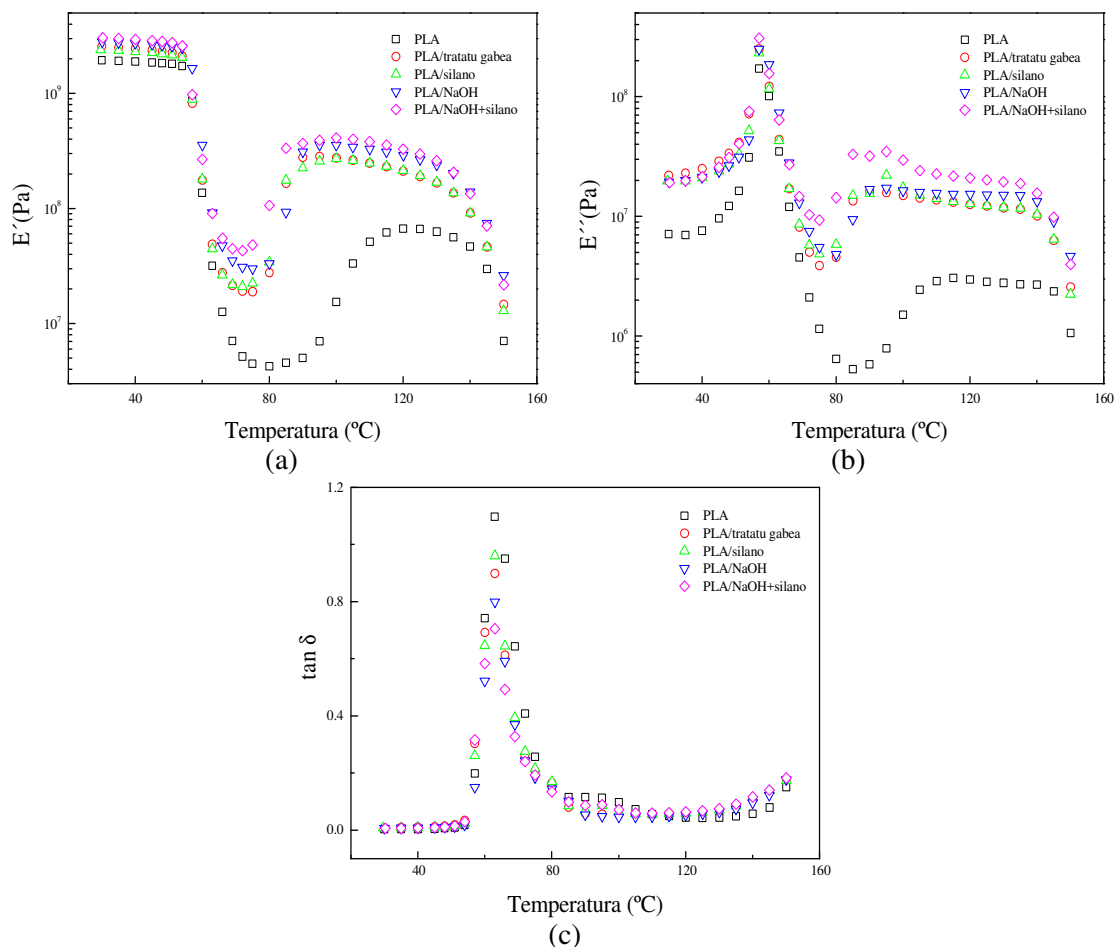
Suberatze prozesuaren ostean, **5.1. Taulan** ikusten den moduan, jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen kristaltasun maila nabarmenki handitzen da. Jatorrizko PLAREN kasuan, laginen kristaltasun maila %0.4tik %40.0ra handitzen den bitartean, PLA/sisal zuntz konpositeen kristaltasun maila %9 ingurutik %46-52ra handitu da. Suryanegara eta kideek [19] PLA matrizea %10 zelulosa mikrofibrilatuaz indartu eta osaturiko konpositeen propietate termo-mekanikoak aztertu zituzten. Horretarako, jatorrizko PLA eta konpositea 80 °C-tan suberatu zuten denbora tarte ezberdinez eta konpositeen kristaltasun maila maximoa lortzeko, %43 ingurukoa, 10 minutu nahikoak zirela ikusi zuten. Aldiz, jatorrizko PLAREN kasuan, kristaltasun maila maximoa, %40 ingurukoa, 20 minutuz suberatu ondoren lortu zuten. Srithep eta kideek [20] injekzio bidez moldeaturiko PLAREN laginak suberatu zituzten 65, 70, 75 eta 80 °C-tan denbora tarte ezberdinez. Beraien lanean, kristalizazio hotzaren piko endotermikoaren entalpiaren balioak suberaketa denbora handitu ahala txikitu egiten zirela ikusi zuten eta kristaltasun maila baliorik handiena, %50 ingurukoa, 80 °C-tan 30 minutuz suberatu ondoren lortu zuten. Wootthikanokkhan eta kideek [11] jatorrizko PLA eta PLA/kenaf zuntzez indarturiko laginak 100 °C-tan 4 orduz suberatu zituzten eta jatorrizko PLAREN eta

konpositearen kristaltasun maila %3.2tik %33.9ra eta %7.5tik %37.4ra handitzen zirela ikusi zuten, hurrenez hurren.

5.3.1.3. Portaera dinamiko-mekanikoa

Suberatu gabeko jatorrizko PLA eta %30 sisal zuntz edukiz indarturiko PLA konpositeen pilatze modulua, galera modulua eta $\tan \delta$ balioak **5.3. Irudian** ageri dira. **5.3.a Irudian**, jatorrizko PLAREN pilatze moduluen balioak, T_g balioaren azpitik, 1.9 GPa-etan konstante mantendu dira. Aldiz, 63 °C inguruan, moduluen beherakada zorrotza behatu da, zeina $\tan \delta$ balioen maximoari dagokion eta T_g bezala definitu den. Pilatze eta galera modulu balioen beherakada, laginaren biguntzeari eta PLAREN zonalde amorfoaren α -erlaxazioari egotzi zaio [12,21]. T_g balioaren ginetik, PLA matrizearen pilatze modulua 4 MPa-era erori da 80 °C-tan eta ondoren, PLAREN zonalde amorfoaren kristalizazioaren ondorioz, pilatze modulua 66 MPa-eraino igo da 120 °C-tan. Antzeko DMA emaitzak lortu dira literaturan suberatu gabeko PLA laginen kasurako [19,22-24].

5.3. Irudian ikusten den moduan, PLA matrizean %30 sisal zuntz edukia gehitzeak, konpositeen pilatze eta galera moduluen balioak hobetzea dakar, bai beira egoera eta baita ere kautxu egoerako zonaldean. Modulu balioetan eman den hobekuntza, sisal zuntzek aurkezten duten zurruntasun balio altuei esker azaldu daiteke. 3. Atalean ikusi den moduan, NaOH eta NaOH+silano tratamenduaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko PLA konpositeek aurkeztu dituzte modulu elastiko baliorik altuenak, zeren zuntz hauetan aurkitzen den zelulosaren frakzioa, tratatu gabeko eta silano tratamenduaz trataturiko sisal zuntzetan aurkitzen den zelulosa frakzioa baino zertxobait altuagoa baita. 2. eta 3. Ataletan aipatu den bezala, alkali tratamenduak osagai ez-zelulosikoak kanporatzen ditu



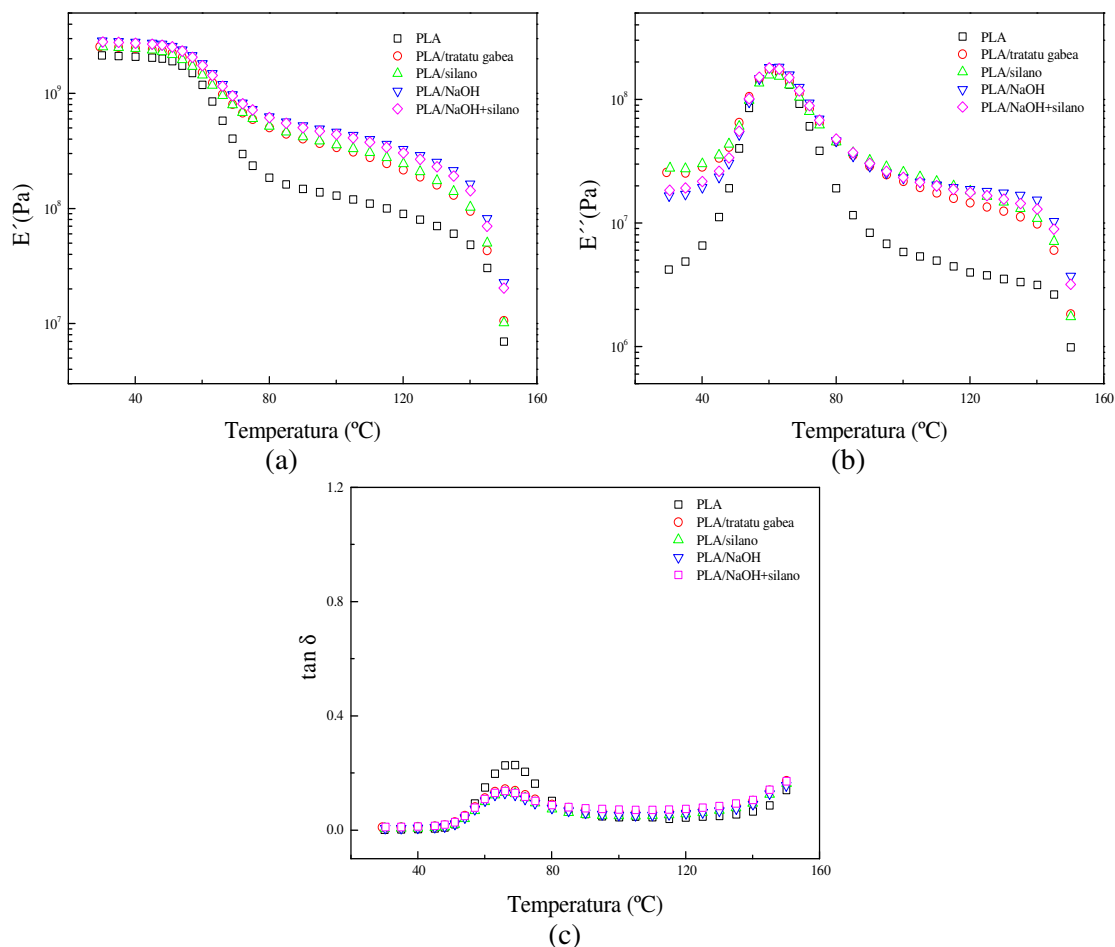
5.3. Irudia. Suberatu gabeko jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen (a) pilatze modulua, (b) galera modulua eta (c) $\tan \delta$ balioak.

sisal zuntzen zelulosa frakzioa handituz eta ondorioz konpositeen zurruntasuna ere hobetu egiten da. Hartaz, PLA matrizean NaOH eta NaOH+silano tratamenduz trataturiko %30 sisal zuntzak gehitu ostean, pilatze modulu balioak 1.9 GPa-etik 2.9 GPa-era (40 °C-tan), 4 MPa-etik 33 MPa-era (80 °C-tan) eta 66 MPa-etik 289 MPa-era (120 °C-tan) handitu dira. Literaturan ere ohikoa da, PLA matrizean zenbait zuntz natural gehitu ostean, pilatze modulu balioen gorakada ikustea [12,22,23,25]. Zafar eta kideek [25] gainazal tratamendu ezberdinek, jute zuntzez indaturiko PLA konpositeen analisi-dinamikoko portamoldean eragindako aldaketak aztertu zituzten. Lehendabizi, jute zuntzak NaOH eta NaOH+silano tratamenduz tratatu zituzten eta ondoren, %30 jute zuntz edukia zuten konpositeak prestatu zituzten. Beraien lanean, PLA

matrizea jute zuntzez indartu ostean, jatorrizko PLAREN pilatze modulua handitu egin zela behatu zuten, jute zuntzek konpositeei ematen zieten zurruntasunarengatik. Bestalde, Zafar eta kideen [25] lanean, NaOH eta NaOH+silano tratamenduaz trataturiko jute zuntzez indarturiko PLA konpositeek, tratatu gabeko jute zuntzez indarturiko PLA konpositeek baino pilatze modulu balio handiagoak erakutsi zituztela ikusi zen.

5.3.c Irudiak, jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen $\tan \delta$ balioak erakusten dira. Sisal zuntzen gehitzearen ondorioz, $\tan \delta$ balioak txikitu egin dira, konpositeen alderdi elastikoa handitu dela iradokiaz. Antzeko portaera ikusi zuten Zafar eta kideek [25] jute zuntzez indarturiko PLA konpositeen eta Jaszkiwicz eta kideek [24] PLA/*rayon* zelulosa zuntzez indarturiko konpositeen kasuan. Alabaina, DSC emaitzetan ez bezala, **5.3.c Irudiak** sisal zuntzen gehitzeak PLAREN T_g balioetan ez duela eraginik ikusi da zeren lagin guztien T_g balioa 63 °C inguruan kokatu baitira. Shi eta kideek [22] suberaketa prozesuak, %20 banbu zuntzez indarturiko PLA konpositeen propietate termiko eta portaera dinamiko-mekanikoan izan zuen eragina aztertu zuten. Beraiek argitaratu zuten moduan, PLA matrizean banbu zuntzak gehitu zirenean, DSC-ko emaitzek T_g balioen beherakada erakutsi zuten. Alabaina, DMA bidez lorturiko emaitzetan, bai jatorrizko PLAK baita PLA/banbu sisal zuntz konpositeek ere antzeko T_g balioa zutela ikusi zuten, hain zuzen ere 72.8 °C inguruan.

Suberaturiko jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen pilatze modulua, galera modulua eta $\tan \delta$ balioak **5.4. Irudian** ageri dira. Suberaketa prozesuaren ostean, jatorrizko PLAREN pilatze modulu balioa, 40 °C-tan, 1.9 GPa-etik 2.1 GPa-era handitu den bitartean, 80 °C-tan, pilatze modulu balioa 4 MPa-etik 185 MPa-era hobetu dela ikusi da PLAREN kristalizazioarengatik [19].



5.4. Irudia. Suberaturiko jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen (a) pilatze modulua, (b) galera modulua eta (c) $\tan \delta$ balioak.

Alabaina, %30 zuntz edukia gehitu ondoren, suberaturiko jatorrizko PLAREN pilatze modulu balioak are eta gehiago handitu dira tenperatura tarte osoan eta kasu honetan ere, NaOH eta NaOH+silano tratamenduz trataturiko sisal zuntzez indarturiko PLA konpositeek erakutsi dituzte E' baliorik handienak. Horrenbestez, NaOH+silano tratamenduaz trataturiko sisal zuntzen gehitzearen ondorioz, suberaturiko jatorrizko PLAREN E' balioak 2.1 GPa-etik 2.9 GPa-era (30 °C-tan), 185 MPa-etik 616 MPa-era (80 °C-tan), eta 90 MPa-etik 310-era (120 °C-tan) hobetu dira. Lorturiko emaitzek, bai errefortzu moduan jokatzen duten tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen gehitzeak eta baita PLA/sisal konpositeetan burututako suberaketa prozesuak ere, konpositeen portaera termo-mekanikoa hobetzen lagundu dezaketela baieztatu dute. Antzeko portaera

ikusi da zuntz ezberdinez indarturiko PLA konpositeetan [12,22,26]. Perez-Fonseca eta kideek [12] PLA matrizea agabe, arto eta koko zuntz eduki ezberdinez indartu zuten. Konpositeak prestatu ostean, 105 °C-tan eta 60 minutuz laginak suberatu zituzten eta suberaketa prozesuak konpositeen portaera dinamiko-mekanikoan izandako eragina aztertu zuten. Suberaketa prozesuaren ondoren, jatorrizko PLAREN pilatze modulu balioa, 70 °C-tan, 7 MPa-etik 483 MPa-era hobetu zela ikusi zuten. Gainera, PLA matrizean agabe eta koko zuntzak gehitu zirenean, suberaturiko jatorrizko PLAREN pilatze modulu balioak are eta gehiago handitu zirela behatu zuten. Suryanegara eta kideek [26] PLA matrizea zelulosa mikrofibrilatuz (MFC) indartu zuten eta prestaturiko konpositeak 100 °C-tan 60 minutuz suberatu zituzten. Suberaketa prozesuaren ondorioz, PLA matrizearen pilatze modulu balioa, 20 °C-tan, 3.5 GPa-etik 3.9 GPa-era handitu zen bitartean, 80 °C-tan, E' balioa 4 MPa-etik 505 MPa-era handitu zela argitaratu zuten. Aldiz, %20 MFC zuntz edukiaz indarturiko konpositeen pilatze modulu balioak are eta hobekuntza handiago jasan zuten tenperatura tarte osoan. Hain zuzen ere, suberaturiko jatorrizko PLAREN pilatze modulu balioak, 80 °C-tan, 505 MPa-etik 1616 MPa-era eta 120 °C-tan, 293 MPa-etik 1034 MPa-era handitu zirela behatu zuten, %20 MFC zuntz edukia gehitu ostean.

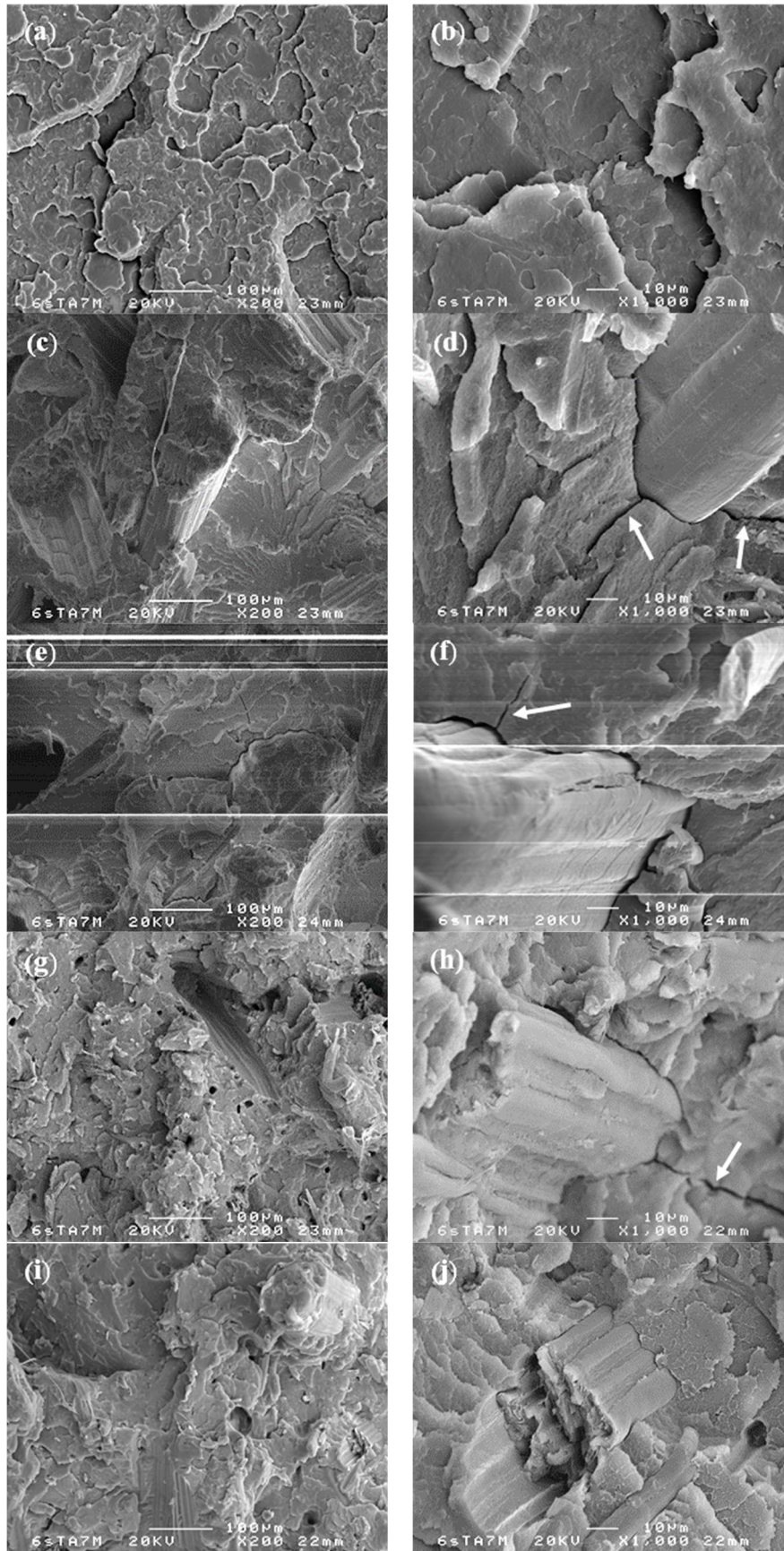
5.4.c Irudian, suberaturiko jatorrizko PLAREN eta %30 sisal zuntz edukiz indarturiko PLA konpositeen $\tan \delta$ balioak erakusten dira. Suberaketa prozesuaren ondoren, jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen $\tan \delta$ balioak nabarmenki jaitsi dira PLAREN kristalizazioarengatik. Suberaketa prozesuaren ondoren, lagin guztien T_g balioa tenperatura altuagotara lekualdatu da zeren suberaketa prozesuan, PLA polimero kateen mugimendua murrizten baita. Horrenbestez, suberatzearen ondoren, jatorrizko PLAREN T_g balioa 63 °C-tik 69 °C-tara igo da eta aldiz, PLA/sisal zuntz konpositeen kasuan, T_g balioa 63 °C-tik 66 °C-tara lekualdatu dela ikusi da. Konpositeen kasuan lortu den T_g balioa,

jatorrizko PLAREN T_g balioa baino txikiagoa izatearen arrazoietakoa bat, PLA eta sisal zuntzen arteko bolumen librearen handitzea izan liteke, zeinak suberatze prozesuaren ondorioz, PLA matrizearen eta sisal zuntzen arteko atxikidura kaltetua izan dela iradoki lezaken. DMA teknika erabiliz, Shi eta kideek [22] suberaketa prozesuak jatorrizko PLAREN eta PLA/banbu zuntz konpositeen $\tan \delta$ balioak txikitu egiten zirela erakutsi zuten. Gainera, jatorrizko PLAREN eta banbu zuntzetan oinarritutako konpositeen T_g balioa, zeina 72.8 °C-tan kokatu zen bi kasuetan, suberaketaren ondoren 78.8 °C eta 77.8 °C-tara lekualdatu zela ikusi zuten, hurrenez hurren.

5.3.1.4. Hausturako gainazalaren analisi morfologikoa

Suberatu gabeko jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen hausturako gainazalaren analisisia 3. Atalean egin da. Hartaz, 5. Atal honetan, suberaturiko jatorrizko PLAREN eta konpositeen eztabaida eta konparaketa bakarrik egingo da.

5.5. Irudiak trakzio saiaketa bitartez apurturiko jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen haustura gainazalen SEM mikrografiak erakusten ditu. Suberatzearen ondoren, PLA/sisal zuntz konpositeen gainazalaren morfologia nabarmen aldatzen ez dela ikusi daiteke. Perez-Fonseca eta kideek [12] suberaketa prozesuak agabe eta koko zuntzetan oinarritutako PLA konpositeen haustura gainazalaren morfologian eragindako ondoriok aztertu zituzten. Laginak 105 °C-tan 60 minutuz suberatu ostean, konpositeen morfologian aldaketa nabarmenik ikusi ez zutela argitaratu zuten. Alabaina, suberaturiko PLA/tratatu gabeko, PLA/silano eta PLA/NaOH tratamenduaz trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeen SEM mikrografietan, **5.5.c-j Irudiek**, PLA eta sisal zuntz arteko aldeartetik gertu pitzadura txiki batzuk ikusi daitezke. Gertaera honek, suberaketa prozesuak sisal zuntzei atxikitutako PLAREN uzkuak pitzadurak sor ditzakela iradoki



5.5. Irudia. Suberaturiko laginen SEM mikrografiak x200 eta x1000 handitzetan:
(a-b) PLA, (c-d) PLA/tratatu gabea, (e-f) PLA/silano,
(g-h) PLA/NaOH eta (i-j) PLA/NaOH+silano.

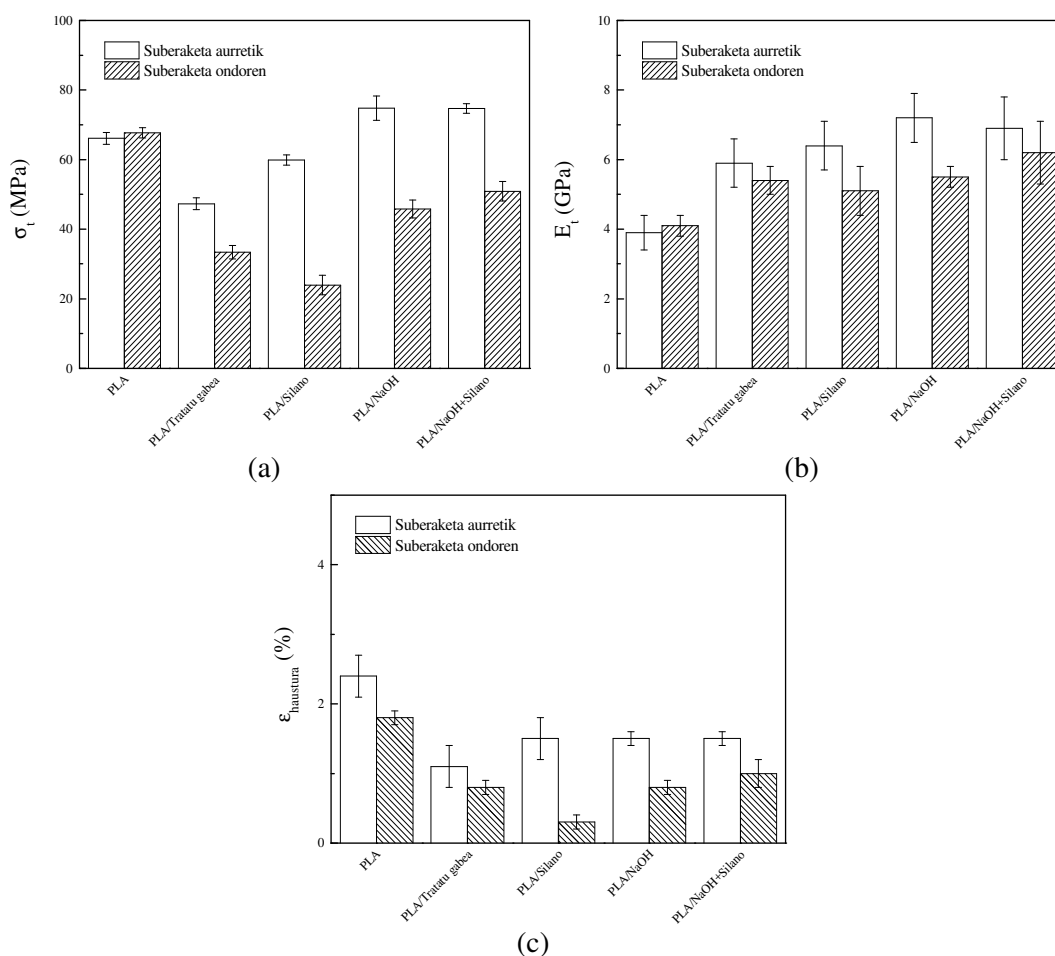
dezake eta SEM bidez lorturiko emaitzak bat datoz. Shibata eta kideek [27], PLA/*lyocell* konpositeen kasuan lortu zituzten SEM mikrografiekin. Gainera, badirudi suberaturiko PLA/NaOH eta PLA/NaOH+silano konpositeen gainazalean, suberatu gabeko sistemetan baino kanporaturiko zuntz gehiago ikusten direla, PLA matrizearen eta trataturiko sisal zuntzen arteko atxikidura kaltetu egin dela iradokiaz. Horrenbestez nahiz eta suberaketa prozesuak PLA/sisal zuntz konpositeen kristaltasun maila nabarmenki handitu, suberaketa prozesuak ere PLA eta sisal zuntzen arteko atxikidura kaltetu dezakela dirudi.

5.3.1.5. Trakzio propietateak

5.6. Irudiak, suberatu aurretik eta ondoren jatorrizko PLAREN eta %30 sisal zuntzetan oinarritutako PLA konpositeen trakzio propietateak aurkezten ditu. Nahiz eta emaitza guztiak ez diren erakutsi, aipatzekoa da bai %20 baita %40 sisal zuntzez indarturiko PLA konpositeek ere portamolde bera erakutsi dutela.

Suberaketa prozesuak jatorrizko PLAREN trakzio erresistentzia eta modulu balioak handitzen dituen bitartean, hausturako deformazio balioak txikiagotu egiten ditu. Hain zuzen ere, jatorrizko PLAREN hausturako deformazio balioa %2.4tik %1.8ra jaitsi da, zeren polimero erdi-kristalinoen kristalizazioak, polimeroen hauskortasunean eragiten baitute hauskorragoak bilakatuaz [26,28]. Antzeko joera ikusi da literaturan baldintza ezberdinetan suberatu diren PLA matrizeen kasuan [11,20,26,29]. Suryanegara eta kideek [26] PLA 100 °C-tan 60 minutuz suberatu zuten eta PLAREN trakzio erresistentzia eta modulu elastiko balioak %5 eta %21 inguru handitu ziren bitartean, hurrenez hurren, hausturako deformazio balioak %7tik %3ra jaitsi zirela ikusi zuten. Jauzein eta kideek [29] PLA 70 °C-tan 30, 60 eta 120 minutuz suberatu zuten eta kristaltasun mailak propietate mekanikoetan izandako eragina aztertu zuten. Suberaketa prozesuko denbora igo ahala, PLAREN trakzio erresistentzia eta modulu elastikoa handitu egiten ziren

bitartean, PLAREN hauskortasuna areagotu egiten zela ikusi zuten. Suberaketa prozesuko denbora 120 minutu zen kasurako, PLAREN kristaltasun maila %10tik %57ra handitzen zela ikusi zuten eta ondorioz, trakzio erresistentzia eta modulu elastiko balioak 70.3 MPa-etik 77.5 MPa-era eta 3 GPa-etik 3.2 GPa-era handitu ziren, hurrenez hurren. Alabaina, 120 minuturen ostean, PLA are eta hauskorragoa bilakatu zen hausturako deformazio balioak %4.9tik %3.6ra jaitsiaz.



5.6. Irudia. Suberaturiko eta suberatu gabeko jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen trakzio propietateak: (a) trakzio erresistentzia, (b) Young modulua eta (c) hausturako deformazio balioak.

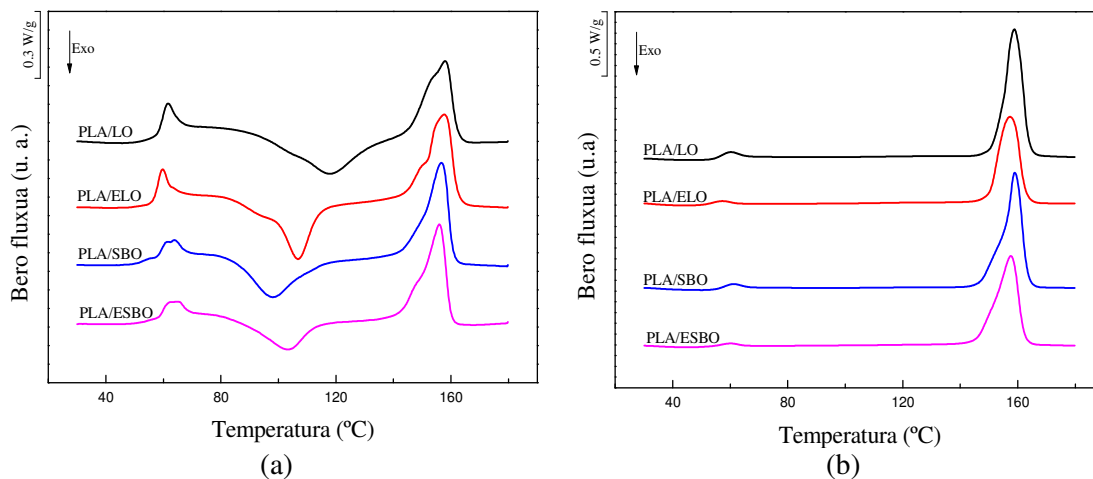
5.6. Irudian ikusi daitekeen bezala, suberaketaren ostean sisal zuntzez indarturiko konpositeen trakzio erresistentzia, modulu elastikoa eta hausturako deformazio balioak nabarmenki txikiagotu dira. Suberaturiko konpositeen trakzio propietateak bat datoz SEM analisisian lortu diren mikrografiekin non suberatze prozesuak, batetik PLA eta

sisal zuntzen arteko atxikidura kaltetu duen, kanporaturiko zuntz gehiago ikusiaz, eta bestetik, PLAren uzkuartzearen ondorioz, PLA/sisal zuntz interfasean pitzadurak sortu dituen. Antzeko portamoldea ikusi da literaturan zuntz naturaletan oinarritutako zenbait konpositeen trakzio propietateen emaitzetan [11,12,30-32]. Perez-Fonseca eta kideek [12] agabe eta koko zuntzez indarturiko PLA konpositeen propietate mekanikoak aztertu zituzten. Horretarako, PLA matrizea %10, %20 eta %30 agabe eta koko zuntz edukiaz indartu zuten eta 105 °C-tan 60 minutuko suberaketa prozesuaren ostean, PLA/zuntz konpositeen kristaltasun maila handitu egin zela behatu zuten. Halaber, suberaketa prozesuaren ondoren, lagin guztien trakzio eta flexio erresistentzia balioak txikitu egin zirela ikusi zuten. Horrenbestez, kristaltasun maila eta hauskortasunaren handitzeak, konpositeen propietate mekanikoak erasan zitzakeela iradoki zuten, erresistentzia balioak txikituaz. Nassiopoulos eta Njuguna-k [31] PLA matrizea %40 liho zuntz edukiz indartu zuten eta propietate termo-mekanikoak aztertu zituzten. Konpositeak 110 °C-tan eta 60 minutuz suberatu ostean, PLA/liho zuntz konpositeen trakzio erresistentzia eta modulu elastiko balioak 72.2 MPa-etik 40.2 MPa-era eta 13 GPa-etik 10 GPa-era txikiagotzen zirela behatu zuten, hurrenez hurren. Beraien lanean argitaratutakoaren arabera, suberatzearen ondoren ikusiriko propietate mekanikoen galera, PLA matrizearen uzkuartzek eragindako pitzaduren sorkuntzarekin erlazionatu zuten. Bestetik, Shibata eta kideek [27] *lyocell* deritzon zuntz sintetikoetan oinarrituriko PLA konpositeak prestatu eta 100 °C-tan 3 orduz suberatu zituzten. Suberaketaren ostean, konpositeen trakzio erresistentzia eta modulu elastiko balioak txikiagotu egin zirela ikusi zuten. SEM bidez, suberaturiko konpositeen hausturako gainazalak ikertu zituzten eta suberaturiko laginek, suberatu gabeko konpositeek baino pitzadura gehiago zituztela ikusi zuten. Ondorioz, Shibata eta kideek [27] suberaketa prozesuaren ondoren, *lyocell* zuntz sintetikoari itsatsiriko PLA matrizearen uzkuartzek pitzadurak sortzen zituela iradoki zuten.

5.3.2. Landare-olioz plastifikaturiko PLA nahasteak

5.3.2.1. Analisi termikoa

Suberaturiko eta suberatu gabeko PLA/landare-olio nahaste ezberdinen DSC termogramak, zeinak 10 °C/min berotze abiaduran lortu diren, **5.7. Irudian** agertzen dira.



5.7. Irudia. PLA/landare-olio nahasteen DSC termogramak: (a) suberatzearen aurretik eta (b) suberatzearen ondoren.

5.2. Taulak, suberaketa prozesuaren aurretik eta ondoren %10 landare-olio edukiz plastifikaturiko PLA nahasteen DSC termogrametan lorturiko balioak aurkezteaz gain, lagin ezberdinek duten kristaltasun maila erakusten du. 5. Atalean, PLA/landare-olio nahasteen historia termikoa ezabatu ez denez eta DSC ekorketak 10 °C/min abiaduran burutu direnez, suberatze prozesuaren aurretik lortutako T_g , T_{cc} , T_{m2} eta T_{m1} balioak ezberdinak izan dira, 4. Atalean lortu diren balioekin konparatuaz.

Suberatze prozesuaren ostean, sistema guztien kristaltasun maila nabarmenki handitu da eta gutxienez, %41ko kristaltasun maila lortu da. Bestalde, PLA/landare-olio nahasteen T_g balioa tenperatura baxuagotara lekualdatu dira. Suberaketaren ondoren, PLAREN alderdi kristalinoak ordenatu egiten dira egitura trinkoak sortuz eta ezinezkoa izango zaie plastifikatzaileei ordenaturiko alderdi kristalinoetan sartzea.

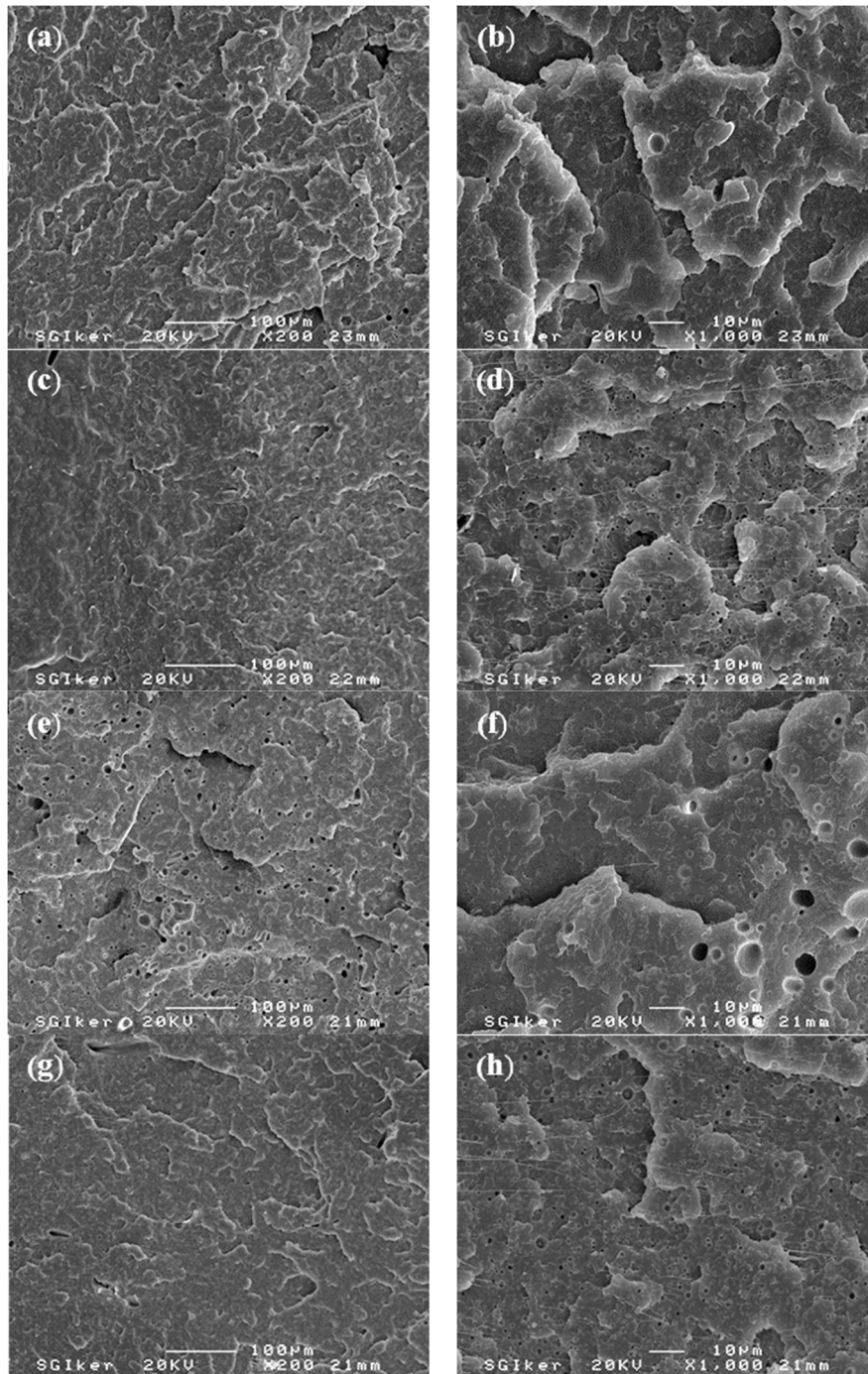
Lagina	Suberaketa aurretik							Suberaketa ondoren				
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_g (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA/LO	56.9	117.3	154.4	158.0	22.2	25.1	3.5	54.1	155.0	158.8	43.1	51.4
PLA/ELO	56.1	106.7	150.1	157.6	23.9	26.8	3.5	50.0	---	157.4	35.0	41.8
PLA/SBO	55.8	97.8	150.0	156.7	21.2	26.4	6.2	54.6	154.1	159.0	42.2	50.4
PLA/ESBO	56.4	103.3	149.9	155.9	18.5	24.0	6.6	51.6	153.4	157.6	37.9	45.3

5.2. Taula. Suberaturiko eta suberatu gabeko PLA nahasteen beira trantsizio, kristalizazio hotz eta fusioko tenperaturak eta entalpiak eta kristaltasun mailak.

Hartaz, plastifikatzaileak PLAREN alderdi amorfoetan bakarrik eragin ahal izango du eta plastifikatzaileen eragina areagotu egin daiteke T_g balioak jaitsiaz. Gainera, epoxidaturiko olioaz plastifikaturiko PLA nahasteetan, T_g balioen txikitzea are eta handiagoa dela ikusi da zeren, 4. Atalean ikusi den moduan, epoxidaturiko landare-olioen eta PLAREN arteko nahaskortasuna hobetua baita. Literaturan antzeko joera ikusi da plastifikatu eta suberaturiko PLA nahasteen kasuan [32,33]. Plutak [33] jatorrizko PLA %10 poli(etilen glikol)az plastifikatu eta 120 °C-tan 90 minutuz suberatu zuen. DSC bidez, suberaturiko plastifikaturiko PLA nahasteen T_g balioa 44.8 °C-tik 40.8 °C-tara jaitsi zela behatu zuten eta T_g balioen txikitzea, suberaturiko eta suberatu gabeko laginen alderdi amorfoen propietateetan zeuden ezberdintasunei egotzi zien. Fusio prozesu endotermikoak aztertzen badira, PLA/landare-olio nahaste guztiek T_{m1} fusioari dagokion piko nagusia ikusteaz gaiz, tenperatura baxuagotan T_{m2} fusio pikoarekin erlazionaturik dagoen sorbalda bat erakusten dute. Suberatu gabeko laginen kasuan bezala, T_{m2} sorbalda hau ez da oso ondo bereizten eta ondorioz, zehaztu diren T_{m2} balioak gutxi gorabeherakoak dira.

5.3.2.2. Hausturako gainazalaren analisi morfologikoa

Suberatu gabeko PLA/landare-olio nahasteen hausturako gainazalaren analisisia 4. Atalean egin denez, 5. Atal honetan, suberaturiko nahasteen eztabaida eta konparaketa bakarrik egin da. **5.8. Irudiak**, jotze saiaketa bitartez apurturiko landare-olio ezberdinez plastifikaturiko PLA nahasteen haustura gainazalen SEM mikrografiak erakusten ditu. Suberaketa prozesuak ez du PLA nahasteen haustura gainazal morfologia askorik aldatzen. Horrela, SBO eta ESBOz plastifikaturiko PLA nahasteen SEM mikrografietan, **5.8.e-f** eta **g-h Irudiak**, fase bereizketarekin erlazionaturik dauden mikrozuloak ikusi dira. Alabaina, PLA/ESBO nahasteen ageri diren mikrozuloen tamaina, PLA/SBO



5.8. Irudia. Suberaturiko laginen hausturako gainazalaren SEM mikrografiak handitze ezberdinetan: (a-b) PLA/LO, (c-d) PLA/ELO, (e-f) PLA/SBO eta (g-h) PLA/ESBO.

nahastean agertzen direnak baina txikiagoak dira, epoxidaturiko olioek aurkezten duten nahaskortasuna hobetuz baita. Suberaketa prozesuak ere ez du linazi olioiz plastifikaturiko PLA nahastean nahaskortasunen eragin handirik izan. PLA/LO sisteman, **5.8.a-b Irudiak**, mikrozuloak ageri diren bitartean, PLA/ELO sistemak, **5.8.c Irudia**,

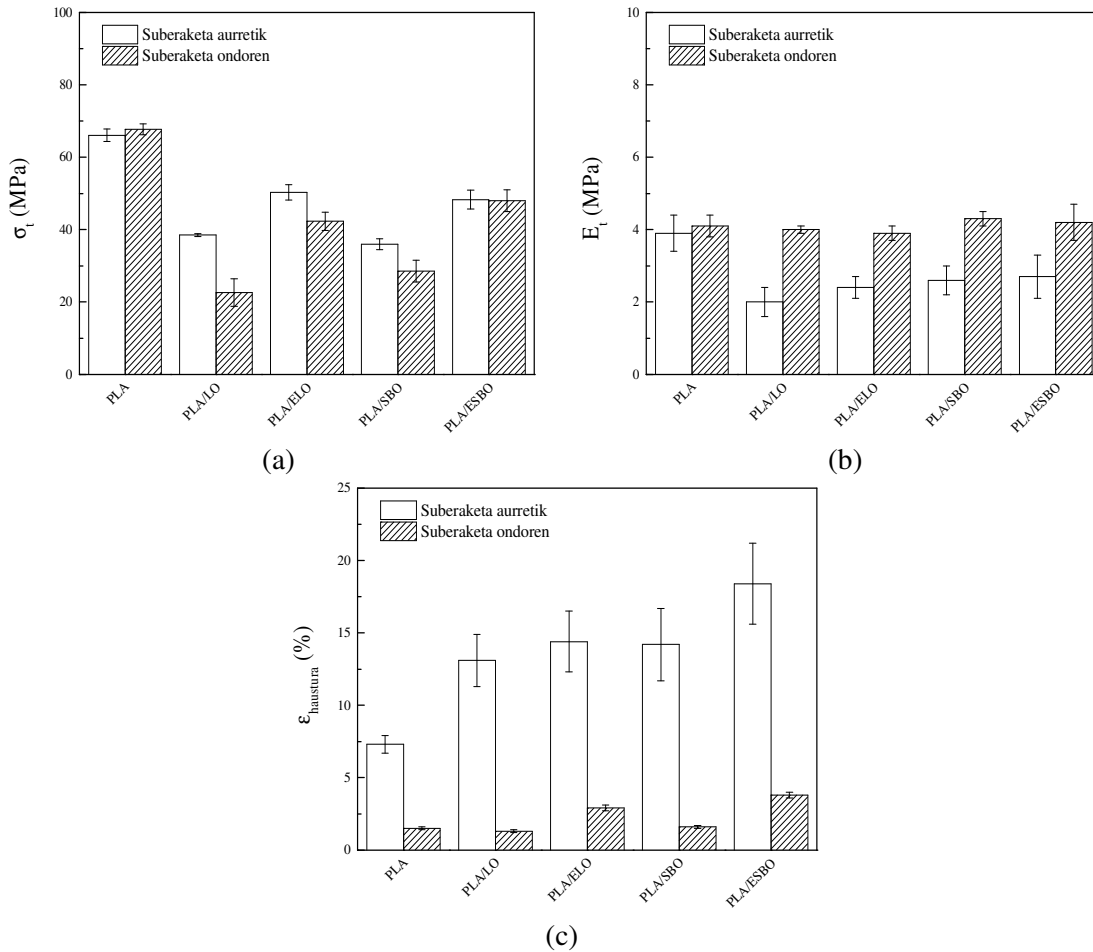
nagusiki fase bakarreko morfologia aurkezten du eta mikrozuoloak nekez ikusten dira. Alabaina handitze handiagoko SEM mikrografian, **5.8.d Irudia**, mikrozuoloak ikusi dira zeren suberatzean PLA kateak ordenatu direnez, sakabanaturik dagoen plastifikatzailea ere multzokatu egin daiteke ELOn aberatsak diren zonaldeak sortuz eta ondorioz, apurtzearen ondoren mikrozuoloak erakutsiaz.

5.3.2.3. Trakzio propietateak

5.9. Irudian, suberatze prozesuaren aurretik eta ondoren, landare-olioz plastifikaturiko PLA nahasteen trakzio propietateak ageri dira eta erkatzeko helburuarekin, jatorrizko PLAk aurkeztu dituen trakzio propietateak ere ageri dira. Aipatu behar da, kasu honetan ere landare-olioz plastifikaturiko PLA nahasteen haustura deformazio balioak kalkulatzeko orduan arazoak izan direla eta ondorioz, **5.9.c Irudian** agertzen diren haustura deformazio balioak tentsio-deformazio grafikatik kalkulatu direla.

Suberaketa prozesuaren ondoren, **5.9.a Irudian** ikusi bezala, %10 landare-olio edukiz plastifikaturiko PLA nahasteen trakzio erresistentzia balioak txikiagotu egiten dira. Halaber, epoxidaturiko landare-olioz plastifikaturiko PLA nahasteek epoxidatu gabeko landare-olioekin plastifikaturiko sistemek baino trakzio erresistentzia balio handiagoak aurkeztu dituzte, eta PLA/epoxidaturiko landare-olio nahasteen trakzio erresistentzia balio erorketa txikiagoak direla ikusi da suberaketa ostean. Modulu elastiko balioak konparatuz, **5.9.b Irudia**, jatorrizko PLAREN kasuan behatu den joera berbera ikusi da. Horrela, suberaketaren ondoren PLA/landare-olio nahasteen modulu elastiko balioak gorakada nabaria jasaten dute. Nahiz eta plastifikaturiko PLA nahasteetan modulu elastiko balioen gorakada handiago izan, lorturiko balioak suberaturiko jatorrizko PLAk aurkeztu duen modulu balioaren antzekoak dira. Gainera, ez da alde handirik ikusi epoxidaturiko edo epoxidatu gabeko landare-olioz plastifikatu diren sistemen moduluen

balioetan. Azkenik, **5.9.c Irudian** suberaturiko eta suberatu gabeko laginen haustura deformazio balioak alderatu dira. Suberatzearen ostean, jatorrizko PLAREN kasuan bezala, PLA/landare-olio nahasteen haustura deformazio balioak izugarri jaitsi dira eta epoxidaturiko landare-olioz plastifikatu diren PLA nahasteek, epoxidatu gabeko landare-olioz plastifikatu diren PLA nahasteek baino balio handiagoak erakutsi dituzte.



5.9. Irudia. Suberaturiko eta suberatu gabeko PLA nahasteen trakzio propietateak: (a) trakzio erresistentzia, (b) Young modulua eta (c) hausturako deformazio balioak.

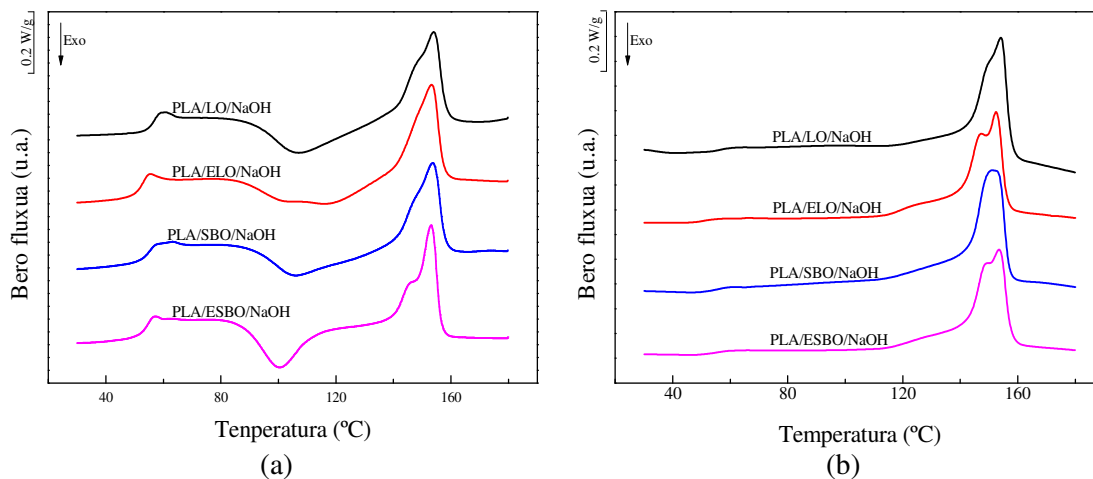
5.3.3. Plastifikaturiko PLA/sisal zuntz konpositeak

5.3.3.1. Analisi termikoa

5.10. irudian, suberaturiko eta suberatu gabeko plastifikaturiko konpositeen DSC termogramak ageri dira, zeinak 10 °C/min berotze abiaduran lortu diren. Bestetik,

5.3. Taulak, suberatzearen aurretik eta ondoren plastifikaturiko konpositeen DSC

termogrametatik lorturiko datuak biltzeaz gain, lagin ezberdinen kristaltasun mailak ere erakusten ditu. Gainera, lorturiko datuak konparatzeko asmoz, bai jatorrizko PLAREN baita plastifikatu gabeko konpositeen datuak ere biltzen dira.



5.10. Irudia. Plastifikaturiko konpositeen DSC termogramak: (a) suberatzearen aurretik eta (b) suberatzearen ondoren.

4. Atalean lortu diren balioekin alderatuz, suberatze prozesuaren aurretik lortutako plastifikaturiko konpositeen T_g , T_{cc} , T_{m2} eta T_{m1} balioak ezberdinak dira zeren atal honetako DSC saiakeretan ez baita historia termikoa ezabatu eta DSC ekorketak berotze abiadura ezberdinean burutu baitira. Gainera, aipatu behar da, T_{m2} sorbaldaren balioa ezin izan dela plastifikatu gabeko PLA/sisal zuntz konpositeen DSC termogrametan ikusten den bezain argi ikusi eta ondorioz, plastifikaturiko konpositeen T_{m2} balioa ez da oso zehatza. Bestalde, badirudi plastifikaturiko konpositeetan berkrizalizazioan sortzen diren kristalak plastifikatu gabeko konpositeetan eratzten direnak bezain perfektuak ez izatea zeren plastifikaturiko konpositeen T_{m1} balioek arinki txikiagoak baitira.

Suberatze prozesuaren ondoren, plastifikaturiko konpositeen kristaltasun maila nabarmen handitu da, izan ere balioak %9.3 ingurutik %52.4 ingurura handitzen baitira. Bestetik, suberatze prozesuaren ondoren plastifikaturiko konpositeen beira trantsizio tenperaturak konstante mantendu edo arinki txikiagotzen direla ikusi da.

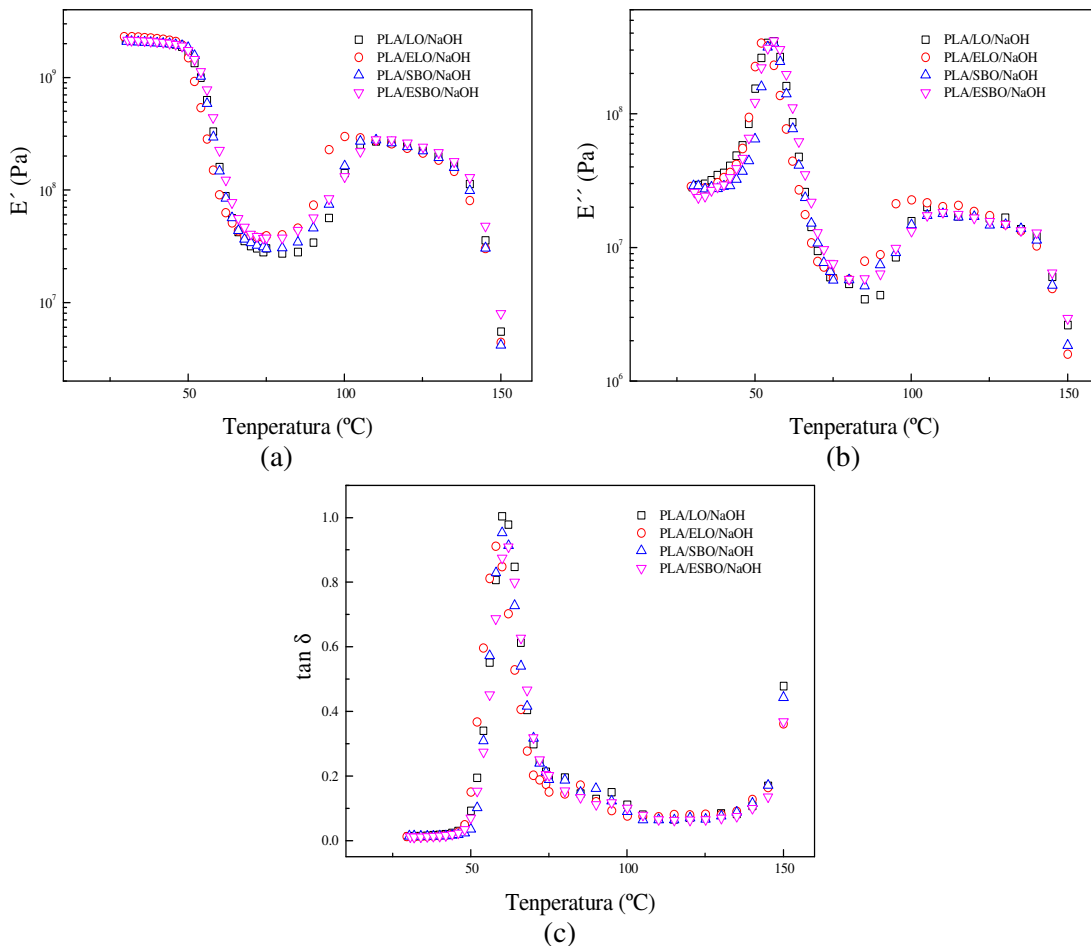
Lagina	Suberaketa aurretik							Suberaketa ondoren				
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_g (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA	60.3	121.3	---	156.1	23.6	24.0	0.4	62.2	151.9	156.8	37.2	40.0
PLA/NaOH	62.0	106.7	150.2	157.9	16.6	23.1	9.9	61.5	152.7	160.1	32.5	50.0
PLA/LO/NaOH	53.4	107.0	148.6	153.8	15.5	20.2	8.0	53.9	149.9	154.2	32.0	54.6
PLA/ELO/NaOH	49.4	104.3	148.8	153.1	15.2	20.5	9.1	47.6	147.4	152.3	29.8	50.9
PLA/SBO/NaOH	50.4	105.8	147.2	153.7	12.9	18.7	9.9	49.8	151.1	152.7	31.3	53.4
PLA/ESBO/NaOH	50.6	100.3	146.1	153.2	14.2	20.4	10.2	49.3	148.7	153.5	29.7	50.7

5.3. Taula. Suberaturiko eta suberatu gabeko plastifikaturiko konpositeen beira trantsizio, kristalizazio hotz eta fusioko tenperaturak eta entalpiak eta kristaltasun mailak.

Plastifikaturiko konpositeen fusio portamoldea aztertuz, **5.10.b Irudian**, piko bikoitzeko fusio portamoldea ikusi daiteke. **5.3. Taulan** ikusi den moduan, suberatze prozesuaren ostean, plastifikaturiko konpositeen T_{m1} balioak konstante mantendu edo arinki txikiagotu dira. Beraz, suberatze prozesuan plastifikaturiko konpositeetan sorturiko kristalek plastifikatu gabeko konpositeetan eraten diren kristalak bezain perfektuak ez direla dirudite.

5.3.3.2. Analisi dinamiko-mekanikoa

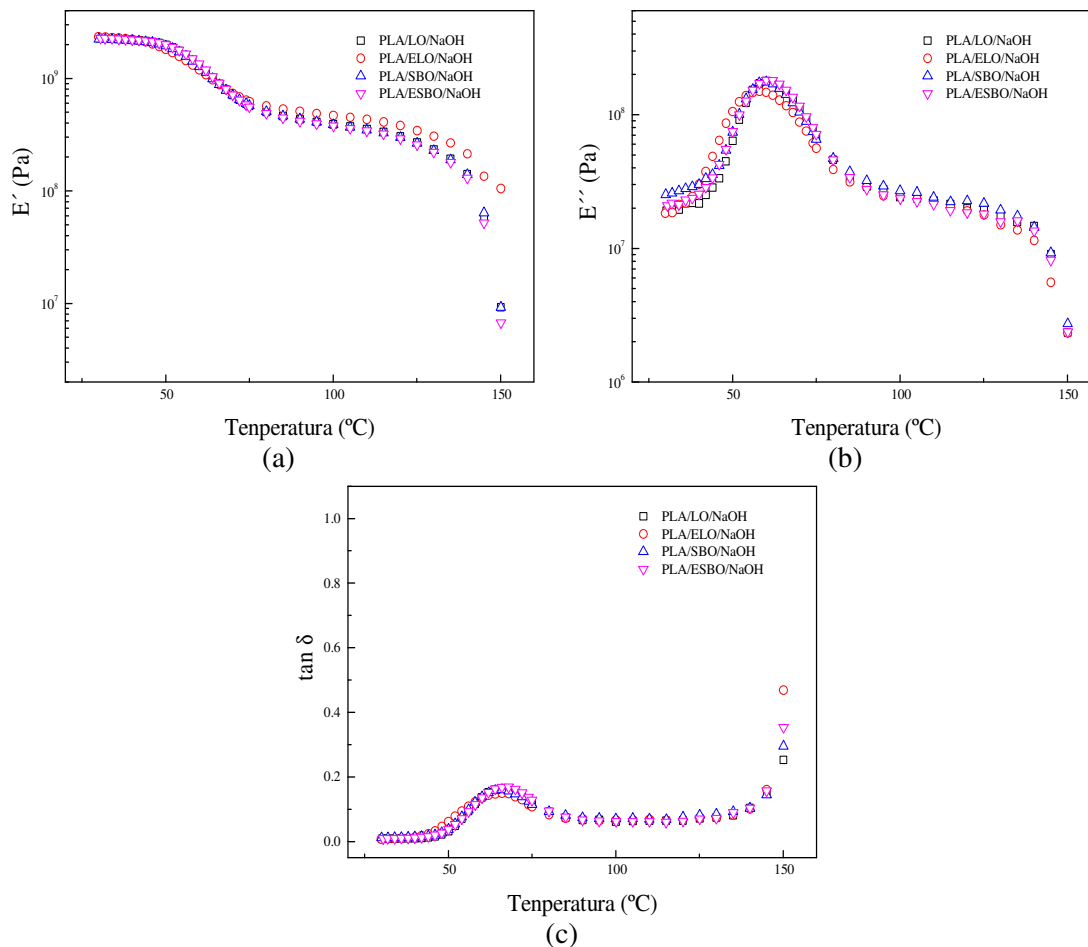
Suberatu gabeko plastifikaturiko konpositeen pilatze modulua, galera modulua eta $\tan \delta$ balioak **5.11. Irudian** ageri dira.



5.11. Irudia. Suberatu gabeko plastifikaturiko konpositeen (a) pilatze modulua, (b) galera modulua eta (c) $\tan \delta$ balioak.

5.3.1.3. Atalean lortu diren jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen E' balioak kontuan hartuz, plastifikaturiko konposite guztiek jatorrizko PLAK baino pilatze modulu balio altuagoak aurkeztu dituzte baina plastifikatu gabeko konpositeenak baino txikiagoak. Gainera, plastifikaturiko konpositeek 60 °C inguruan aurkeztu dute T_g balioa. Aldiz, **5.3.c Irudian** ikusi den moduan, jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen T_g balioak 63 °C-tan kokatu dira. Beraz, plastifikaturiko konpositeen T_g balioen beherakada landare-olio ezberdinen gehitzearen ondorioa izan liteke zeinak plastifikatzaile moduan jokatzen duten eta lorturiko datuak, DSC bidez lortu diren datuekin bat datoz. **5.11.a Irudian**, plastifikaturiko konpositeen E' balioak nabarmenki jaisten dira 50 °C inguruan matrize amorfoaren eraginez . Horrela, 80 °C-tan pilatze moduluaren balioa 30 MPa inguruan kokatzen da eta kristalizazioaren eraginez, 120 °C-tan E' balioa 260 MPa-eraino handitzen da. Horrenbestez, plastifikaturiko konpositeek, jatorrizko PLAK baino portamolde termo-mekaniko hobetua aurkezten dute eta plastifikatu gabeko konpositeen antzekoa.

5.12. Irudiak, suberatze prozesuaren ondoren plastifikaturiko konpositeen pilatze moduluak, galera moduluak eta $\tan \delta$ balioak aurkezten ditu. Suberaketaren ostean, plastifikaturiko konpositeen pilatze moduluak, T_g balioen azpitik arinki handitu diren arren, 5.3.1.3. Atalean erakutsi diren suberaturiko PLA/sisal zuntz konpositeek aurkeztu dituzten balioak baino txikiagoak dira baina suberaturiko jatorrizko PLAREN kasurako lortu diren balioen parekoak. Horrela, 40 °C-tan, suberaturiko jatorrizko PLAK 2.1 GPa-eko E' balioa aurkeztu duen bitartean, plastifikaturiko eta plastifikatu gabeko konpositeek 2.2 GPa eta 2.8 GPa-eko E' balioa erakutsi dute, hurrenez hurren. Bestalde, DSC emaitzetan ez bezala, suberatze prozesuaren ondoren plastifikaturiko konpositeen T_g balioa 60 °C-tik 66 °C-tara lekualdatu dela ikusi da.

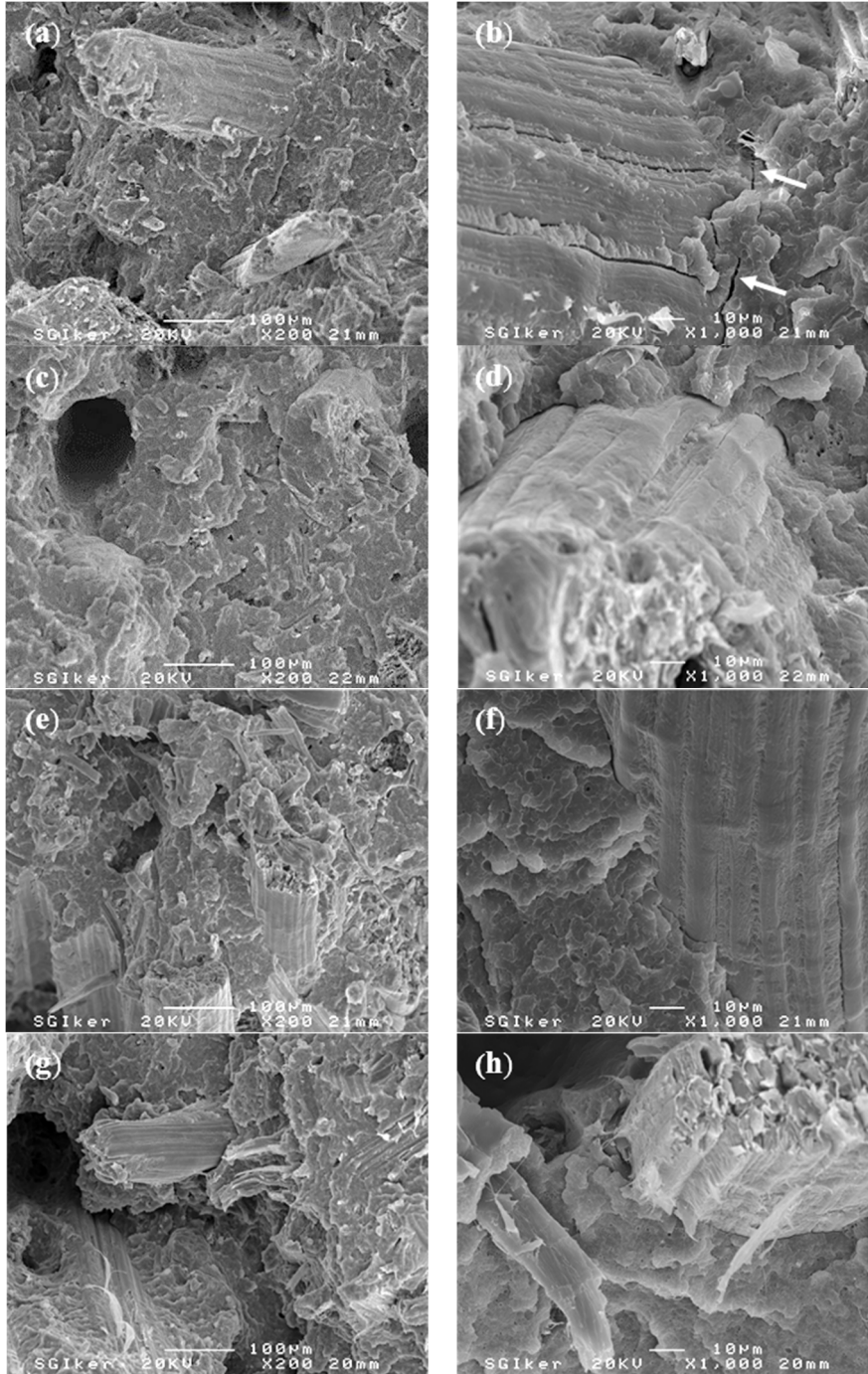


5.12. Irudia. Suberatu eta plastifikaturiko konpositeen (a) pilatze modulua, (b) galera modulua eta (c) $\tan \delta$ balioak.

Alabaina, suberaturiko laginen kasuan, plastifikaturiko konpositeen T_g balioak, plastifikatu gabeko jatorrizko PLArena baino txikiagoak dira eta suberatu ez diren plastifikatu gabeko konpositeen antzeko T_g balioak lortu dira. T_g balioen gainetik, suberaketaren ostean, plastifikaturiko konpositeen E' balioak handitu egin dira eta lorturiko balioak, 5.3.1.3. Atalean suberaturiko PLA/sisal zuntz konpositeek erakutsi dituzten E' balioen antzekoak dira. Horrela, plastifikaturiko konpositeen E' balioa, 80 °C-tan, 502 MPa inguru den bitartean, 120 °C-tan 270 MPa-eko balioa du. Gainera, suberatuak izan diren PLA/landare-olio/sisal zuntz konpositeek suberatu gabeko laginek baino portamolde termo-mekaniko hobea erakutsi dute.

5.3.3.3. Hausturako gainazalaren analisi morfologikoa

5.13. Irudiak, jotze saiaketa bitartez apurturiko, suberatu eta plastifikatuak izan diren konpositeen SEM mikrografiak erakusten ditu.

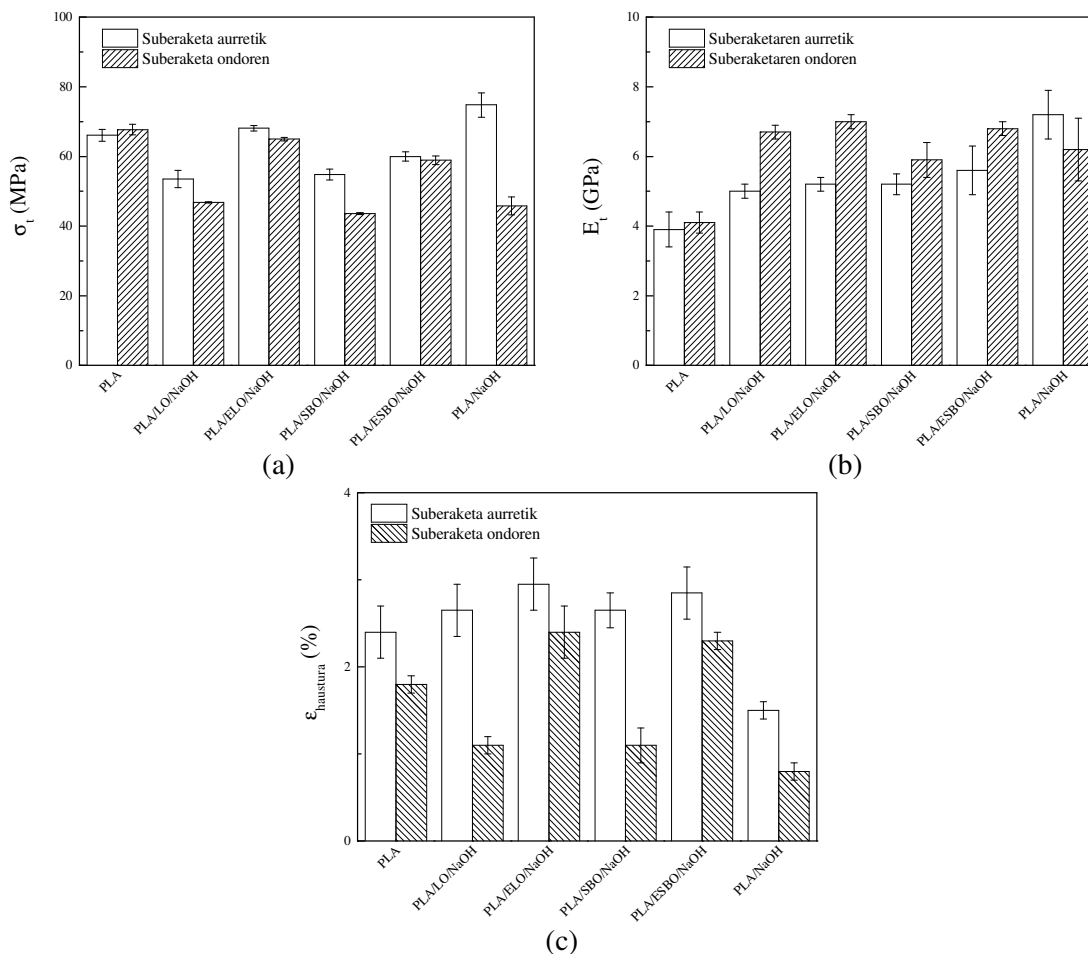


5.13. Irudia. Suberaturiko laginen hausturako gainazalaren SEM mikrografiak bi handitze ezberdinetan: (a-b) PLA/LO/sisal zuntza, (c-d) PLA/ELO/sisal zuntza, (e-f) PLA/SBO/sisal zuntza eta (g-h) PLA/ESBO/sisal zuntza.

Plastifikatu gabeko konpositeen kasuan bezala, suberaketa prozesuak ez du haustura gainazalaren morfologia modu esanguratsuan aldatzen. Alabaina, epoxidatu gabeko eta sisal zuntzez indarturiko konpositeetan, suberaketa prozesuak PLA/sisal zuntzen arteko atxikidura kaltetu lezakela dirudi. Horrela, PLA/epoxidatu gabeko olio/sisal zuntz konpositeetan, **5.13. a-b** eta **e-f Irudiak**, suberaketa prozesuak pitzadurak sor ditzakela dirudi. Aldiz, PLA/epoxidaturiko landare-olio/sisal zuntz konpositeetan, **5.13. c-d** eta **g-h Irudiak**, batez ez ESBOz plastifikaturiko sisteman pitzadura gutxiago eratu direla dirudi.

5.3.3.4. Trakzio propietateak

5.14. Irudian, suberatze prozesuaren aurretik eta ondoren, plastifikaturiko konpositeen trakzio propietateak erakusten dira eta alderatzeko asmoz, jatorrizko PLAREN eta plastifikatu gabeko konpositearen trakzio propietateak ere ageri dira. Suberatze prozesuaren ostean, **5.14.a. Irudian** ikusten den moduan, plastifikatu gabeko konpositeen trakzio erresistentzia balioak nabarmenki txikitu dira. Alabaina, epoxidaturiko olioiz plastifikaturiko PLA/sisal zuntz konpositeen trakzio erresistentzia balioak apenas txikitu dira. Horrela, PLA/epoxidaturiko olio/sisal zuntz konpositeek, suberatze prozesuaren aurretik aurkezten dituzten antzeko trakzio erresistentzia balioak erakutsi dituzte eta suberatuak izan diren plastifikatu gabeko konpositeen kasurako lortu diren trakzio erresistentzia balioak baino askotzaz ere balio handiagoak. Beraz, suberaketaren ondoren, NaOH sisal zuntzen eta epoxidaturiko landare-olioz plastifikaturiko PLA matrizearen arteko atxikidura hainbeste kaltetu ez izana iradoki lezake, plastifikatu gabeko eta epoxidatu gabeko landare-olioz plastifikaturiko konposite sistemekin alderatuaz.



5.14. Irudia. Suberaturiko eta suberatu gabeko jatorrizko PLAREN eta plastifikaturiko eta plastifikatu gabeko konpositeen trakzio propietateak: (a) trakzio erresistentzia, (b) Young modulua eta (c) hausturako deformazio balioak.

Bestalde, **5.14.b Irudian**, plastifikatu gabeko konpositeen kasuan ez bezala, suberatze prozesuaren ondoren, plastifikaturiko konpositeen modulu elastiko balioak handitu egiten dira eta lorturiko balioak, suberatuak izan ez diren plastifikatu gabeko PLA/sisal zuntz konpositeen kasuan lortu diren balioen antzekoak dira. Modulu elastiko hobekuntzarik handiena, %35 inguru, PLA/ELO/sisal zuntz konpositeen kasuan behatu da non modulu elastiko balioak, suberatzearen ostean, 5.2 GPa-etik 7.0 GPa-era handitu diren. Bestetik, **5.14.c Irudian** ikusten den bezala, suberaketa prozesuaren ondoren plastifikaturiko konpositeek hausturako deformazio balio txikiagoak egiten dira. Alabaina, PLA/epoxidaturiko olio/sisal zuntz konpositeek aurkezten dituzten haustura deformazio balioak, suberatu gabeko PLA/sisal zuntz eta epoxidatu gabeko landare-olioz

plastifikaturiko konpositeek erakusten dituzten haustura deformazio balioak baino handiagoak dira. Gainera, PLA/epoxidaturiko olio/sisal zuntz konpositeen kasuan lortu diren haustura deformazio balioak, suberatu gabeko jatorrizko PLAk aurkeztu duen haustura deformazio balioen antzekoak dira. Beraz, epoxidaturiko landare-olioek, suberatze prozesuaren ondoren, alde batetik konpositeen modulu elastiko balioak handitzen eta bestetik trakzio erresistentzia eta haustura deformazio balioak hainbeste ez kaltetzen laguntzen dutela iradokitzen dute.

5.4. Ondorioak

DSC bidez ikusi den bezala, jatorrizko PLAn sisal zuntzak gehitu ostean, PLAREN kristalizazio prozesua azkartu egin da nukleatzaile eraginagatik. POM mikrografiek, sisal zuntzen gainazalak nukleazio puntuak bailiran bezala jokatzen dutela erakusten dute zuntzen gainazal osoan zehar transkristalizazio geruza bat eratzen delarik. Alabaina, gainazal tratamendu ezberdinen artean ez dago diferentzia azpimarragarririk PLAREN kristalizazio prozesuan. Suberatze prozesuaren ostean, kristaltasun mailak nabarmenki handitu dira. Horrela, jatorrizko PLAREN kasurako, kristaltasun maila %0.4tik %40ra igo den bitartean, plastifikatu gabeko eta plastifikaturiko konpositeen kristaltasun mailak %9 ingurutik %50 ingurura handitu dira. Nahiz eta plastifikatu gabeko konpositeen kristaltasun mailak gorakada nabarmena jasan, suberaketaren ostean trakzio erresistentzia eta modulu elastiko balioek beherakada handia jasan dute zeren PLA matrizearen eta sisal zuntzen arteko aldeartetik gertu pitzadurak eratzen baitira. Alabaina, azpimarratu behar da suberaturiko PLA/ELO/sisal zuntz konpositeak, jatorrizko PLAk aurkeztu dituen antzeko trakzio erresistentzia eta haustura deformazio balioak erakutsi dituela, baina %80 handiagoa den modulu elastikoa.

5.5. Bibliografia

- [1] Karger-Kocsis J. Structure and Morphology In: *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, vol.1, Chapman & Hall, London, 1995 (Chapter 3).
- [2] Wang Y, Tong B, Hou S, Li M, Shen C. *Compos Part A-Appl Sci Manuf* (2011);**42**:66-74.
- [3] Asaithambi B, Ganesan GS, Kumar SA. *Polym Compos* (2015).
Doi:10.1002/pc.23668.
- [4] Shi YF, Huang CC, Chen PW. *Mater Sci Eng A-Struct Mater Prop Microstruc Process* (2010);**527**:1516-21.
- [5] Botev M, Betchev H, Bikiaris D, Panayiotou C. *J Appl Polym Sci* (1999);**74**:523-31.
- [6] Cho D, Yun SH, Kim J, Lim S, Park M, Lee GW, Lee SS. *Carbon Sci* (2004);**5**:1-5.
- [7] Shi YF, Huang CC. *J Polym Res* (2011);**18**:2335-40.
- [8] Sarasini F, Puglia D, Fortunati E, Kenny JM, Santulli C. *J Polym Environ* (2013);**21**:881-91.
- [9] Tawakkal ISMA, Cran MJ, Bigger SW. *Ind Crops Prod* (2014);**61**:47-83.
- [10] Tee YB, Talib RA, Abdan K, Chin NL, Basha RK, Yunus KF. *Bioresources* (2013);**8**:4468-83.
- [11] Wootthikanokkhan J, Cheachun T, Sombatsompop N, Thumsorn S, Kaabbuathong N, Wongta N, Wong-On J, Ayutthaya IN, Kositchaiyong A. *J Appl Polym Sci* (2013);**129**:215-223.
- [12] Perez-Fonseca AA, Robledo-Ortiz JR, Gonzalez-Nuñez R, Rodrigue D. *J Appl Polym Sci* (2016);**133**:43750-9.
- [13] Piekarska K, Sowinski P, Piorkowska E, Haque MM-UI, Pracella M. *Compos Part A-Appl Sci Manuf* (2016);**83**:34-41.

- [14] Arbelaiz A, Fernandez B, Ramos JA, Mondragon I. *Thermochim Acta* (2006);**440**:111-21.
- [15] Eichhorn SJ, Baillie CA, Zafeiropoulos N, Mwaikambo LY, Ansell MP, Dufresne A, Entwistle KM, Herrera-Franco PJ, Escamilla GC, Groom L, Hughes M, Hill C, Rials TG, Wild PM. *J Mater Sci* (2001);**36**:2107-31.
- [16] Lv S, Gu J, Cao J, Tan H, Zhang Y. *Int J Biol Macromol* (2015);**74**:297-303.
- [17] Dobрева T, Benavente R, Pereña JM, Perez E, Avella M, Garcia M, Bogoeva-Gaceva E. *J Appl Polym Sci* (2010);**116**:1088-98.
- [18] Carrasco F, Pages P, Gamez-Perez J, Santana OO, MasPOCH ML. *Polym Degrad Stab* (2010);**94**:116-125.
- [19] Suryanegara L, Nakagaito AN, Yano H. *Cellulose* (2010);**17**:771-8.
- [20] Srithep Y, Nealey P, Turng LS. *Polym Eng Sci* (2013);**53**:580-8.
- [21] Mathew, A. P.; Oksman, K.; Sain, M. *J Appl Polym Sci* (2006);**101**:300-10.
- [22] Shi QF, Mou HY, Li QY, Wang JK, Guo WH. *J Appl Polym Sci* (2012);**123**:2828-2836.
- [23] Du Y, Wu T, Yan N, Kortschot MT, Farnood R. *Compos Part B-Eng* (2014);**56**:717-23.
- [24] JaszkieWicz A, Meljon A, Bledzki AK. (2016). *Polym Compos*
Doi:10.1002/pc.24122.
- [25] Zafar MT, Mati SN, Ghosh AK. *RSC Adv* (2016);**6**:73373-82.
- [26] Suryanegara L, Nakagaito AN, Yano H. *Compos Sci Technol* (2009);**69**:1187-92.
- [27] Shibata M, Oyamada S, Kobayashi SI, Yaginuma D. *J Appl Polym Sci* (2004);**92**:3857-3863.
- [28] Park SD, Todo M, Arakawa K. *J Mater Sci* (2004);**39**:1113-6.
- [29] Jauzein T, Huneault MA, Heuzey MC. *J Appl Polym Sci* (2017);**134**:44677-86.

- [30] Lezak E, Kulinski Z, Masirek R, Piorkowska E, Pracella M, Gadzinowska K. *Macromol Biosci* (2008);**8**:1190-1200.
- [31] Nassiopoulos E, Njuguna J. *Mater Des* (2015);**66**:473-485.
- [32] Masirek R, Kulinski Z, Chionna D, Piorkowska E, Pracella M. *J Appl Polym Sci* (2007);**105**:255-268.
- [33] Pluta M. *Polymer* (2004);**45**:8239-8251.

6. ATALA

ALMIDOI TERMOPLASTIKOA ETA ZELULOSA NANOZUNTZETAN OINARRITUTAKO KONPOSITEAK

6.1. Sarrera

PLA/nanozelulosa konpositeak fundituan prestatzeko hainbat desabantaila aurkitzen dira. Matrize hidrofobikoetan, PLA kasu, zelulosaren dispersio onak lortzea zaila da eta gainera, nanozelulosa egoera lehorrean erabiltzen denean, nanozelulosa pilatzeak areagotzen dira. Alabaina, zelulosa nanokristalak ur dispersioetan egonkorak direnez, askotan uretan dispersagarriak edo disolbagarriak diren biopolimeroak aukeratzen dira nanokonpositeak prestatzeko garaian. Hori dela eta, atal honetan, artotik eratorritako almidoitik abiatuz almidoi termoplastikoa (TPS) lortu da eta ondoren TPS matrizean, zelulosa nanozuntzen gehitzeak duen eragina aztertu da. TPSa lortzeko, almidoi pikorrek, ura eta glizerina erlazio ezberdinekin nahastu dira eta ebakidura indar eta temperatura altuen ondorioz, almidoi pikorrek aurkezten duten kristaltasun maila galdu egin da, material amorfoa den TPSa sortuaz. Behin TPSa lortzeko glizerina/ura erlazio hoberena finkatu denean, landare zuntzetatik isolaturiko zelulosa nanozuntzak gehitu dira eta nanozuntz edukiera ezberdinek konpositeen propietate mekanikoetan duten eragina aztertu da. Azkenik, hausturako gainazalaren SEM mikrografien bidez zuntzaren eta matrizearen arteko atxikidura eta nanozuntzen dispersioa TPS matrizean aztertu da.

6.2. Alderdi esperimentalak

6.2.1. Materialak

Unilever Foods Industrial España S.L. (Leioa, Espainia) etxeak, Maizena izenpean ekoizturiko almidoia erabili da, zeina artotik eratorria izan den. Almidoia plastifikatzeko orduan, bi plastifikatzaile ezberdin erabili dira, batetik, Panreac (Castellar del Valles, Bartzelona, Espainia) etxeak ekoizturiko glizerina eta bestetik ur destilatua. Aldiz, bionanokonpositeak prestatzeko, “Materialak + Teknologiak” (GMT) ikerketa taldean

hainbat tratamendu kimikoren ostean sisal zuntzetatik isolaturiko zelulosazko nano-zuntzak erabili dira [1].

6.2.2. Almidoi termoplastikoen eta bionanokonpositeen prestaketa

6.1. Taulak, prozesatu diren TPS filmen eta bionanokonpositeen konposizio ezberdinak aurkezten ditu.

Almidoia (g)	Glizerina (g)	Glizerina/Ura (g/g)	Zelulosa nanozuntza (g)
60	10	0.25	0
60	20	0.50	0
60	30	0.75	0
60	30	1.00	0
60	30	1.50	0
60	10	0.25	0.25
60	10	0.25	0.50
60	10	0.25	1.00
60	10	0.25	3.00

6.1. Taula. Almidoi termoplastikoaren eta bionanokonpositeen konposizioa.

TPS filmen prozesaketarako, lehendabizi, almidoia, ur destilatua eta glizerina polietilenoazko poltsa batean eskuz nahastu dira. Ondoren, nahasteak HAAKE Rheomix 600 (Thermo Scientific, Karlsruhe, Alemania) barne nahasgailuan sartu dira eta bertan 40 minutuz nahasi dira 100 r.p.m. eta 90 °C-tan. Aldiz, bionanokonpositeen prestakuntzarako, zelulosazko nanozuntzak ur destilatuan nahastu eta gutxienez 12 orduz irabiatu ondoren, TPSaren prestakuntzarako erabili den prozedura berdina jarraitu da. TPS eta bionanokonpositeen filmak, konpresiozko moldeaketa erabiliz lortu dira mini-prentsa (Atlas Series Manual Hydraulic Press, Specac, Erresuma Batua) baten laguntzaz. TPS eta bionanokonpositeen filmak, 90 °C-tan eta 5 minutuaz 2 t-ko indarra

6.2.3.2. Analisi dinamiko-mekanikoa

DMA neurketak, Explexor 100N (Gabo, Ahlden, Alemania) analizatzailearen laguntzaz eta trakzio geometria erabiliz burutu dira. Pilatze modulua, galera modulua eta bien arteko erlazioa, galera faktoreko balioak $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tik hasi eta $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tara bitarteko tenperatura tartean neurtu dira, $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ berotze abiaduran. Deformazio estatikoa $\%0.005$ ean finkatu den bitartean, deformazio dinamikoa $\%0.01$ an finkatu da eta erabili den frekuentzia 1 Hz -koa izan da.

6.2.3.3. Trakzio saiakerak

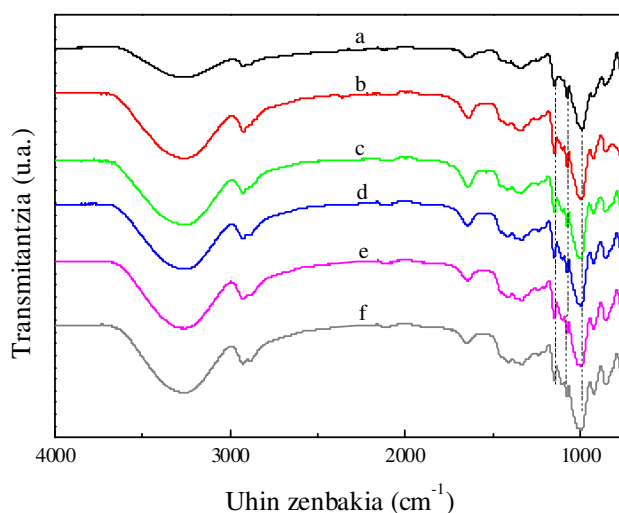
TPS eta bionanokonpositeen trakzio saiakerak, Insight 10 (MTS Company, Eden Prairie, Minnesota, AEB) ekipoaren laguntzaz burutu dira $\pm\%0.5$ zehaztasuna duen 250 N karga zelula eta $5\text{ mm}/\text{min}$ abiadura erabiliz. Laginen lodierak mikrometroaren laguntzaz neurtu dira eta laginen luzera eta zabalera neurriak 16 mm eta 4.9 mm dira, hurrenez hurren. Trakzio erresistentzia, hausturako deformazio eta Young modulua bideo-estentsometroaren laguntzaz neurtu dira eta gutxienez sistema bakoitzetik 6 lagin aztertu dira eta batezbesteko balioak erakutsi dira.

6.3. Emaitzak eta eztabaida

6.3.1. Artotik eratorritako almidoi eta almidoi termoplastikoaren ezaugarritzea

6.3.1.1. Fourier transformatuaren espektroskopia infragorria

FTIR saiaketak, plastifikatzaileen gehitzearen ondorioz almidoiaren banda esanguratsuetan gertatzen diren aldaketak aztertzeke erabili da. **6.2. Irudian** artotik eratorritako almidoiaren eta TPS filmen FTIR espektroak ikusi daitezke.

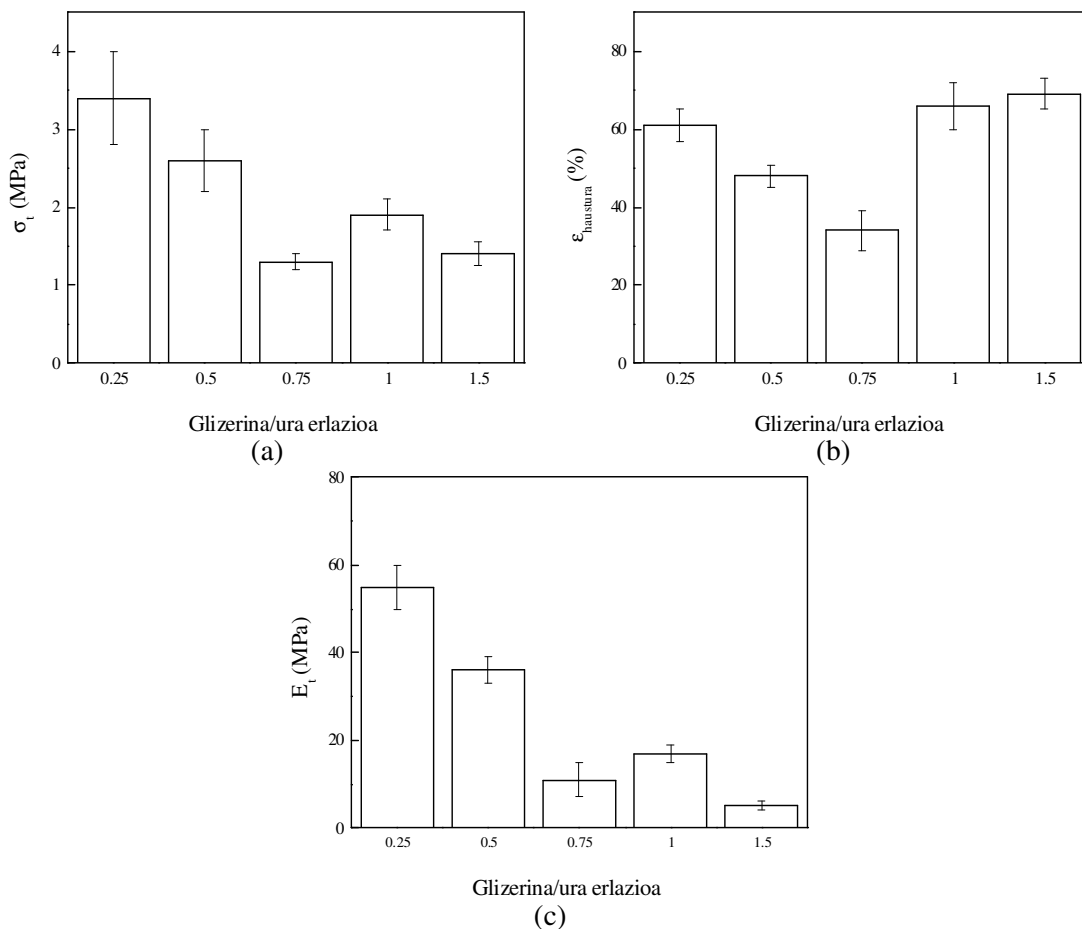


6.2. Irudia. Artotik eratorritako almidoiaren eta glizerina/ura erlazio ezberdinekin osatutako TPS nahasteen FTIR espektroak: (a) almidoia, (b) 0.25, (c) 0.50, (d) 0.75, (e) 1 eta (f) 1.5.

Almidoia, hiru absortzio banda esanguratsu erakusten ditu 1147, 1076 eta 991 cm⁻¹-etan. Aurreneko biak, C-O-H taldeko C-O loturaren luzatzearekin erlazionatu dira eta azkenekoa berriz, C-O-C taldeko C-O loturaren luzatzeari dagokio [2,3]. Alabaina, almidoiaren espektroan honako beste absortzio banda hauek ere ikus daitezke, esaterako, -CH₃ deformazio simetrikoaren ondorioz 1413 cm⁻¹-ean agertzen dena [4], 1452 eta 1641 cm⁻¹-ean metil taldearen eta uraren O-H taldearen tolestea, hurrenez hurren [4]. 2927 cm⁻¹-ean agertzen den absortzio banda C-H loturaren bibrazioarekin dago lotuta, eta 3257 cm⁻¹-ean ageri den absortzio banda zabala, hidrogeno zubien hidroxilo taldeekin du zerikusia [4]. Aldiz, TPS filmen FTIR espektroetan, aldaketa txikiak ikusi dira plastifikatzaileen gehitzearen ondoren. TPS filmen espektroetan, almidoia dituen hiru absortzio banda esanguratsuen lekualdatzea ikusi da uhin zenbaki handiagotara, izan ere plastifikatzaileek, almidoi molekula osatzen duten C-OH eta C-O-C taldeekin lotura fisiko berriak, hidrogeno zubiak, eratu baititzakete [3,4]. Bestalde, TPS filmen kasuan, 3278 cm⁻¹-ean kokatzen den absortzio banda zertxobait zabalagoa bihurtzen dela ikusi da, izan ere plastifikatzaileetatik datozen hidroxilo taldeen kopurua handiagoa baita eta ondorioz, almidoi molekularekin hidrogeno zubi berriak era ditzakete.

6.3.1.2. Trakzio propietateak

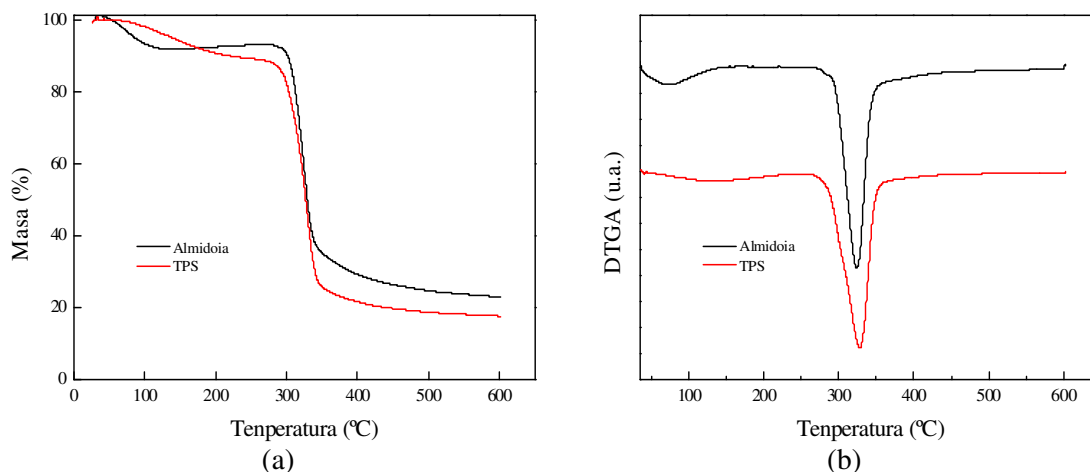
6.3. Irudiak, glizerina eta ur erlazio ezberdinek TPSaren propietate mekanikoetan duten eragina erakusten du. Lorturiko TPS polimeroaren trakzio erresistentzia, modulu elastiko eta hausturako deformazio balioak, bibliografian aurki daitezkeen oso antzekoak dira [5-7]. Trakzioko erresistentziaren balioak txikiagotu egiten dira glizerina/ura erlazioa handitu heinean. Glizerinak, almidoi kateekin loturak era ditzake almidoi molekulen artean ematen diren hidrogeno zubiak ahulduz. Ondorioz, almidoi molekuletan zehar labaintzea errazten da eta zurruntasun txikiagoko materialak ekoizten dira. Glizerina/ur erlazioa 0.25 duen TPS polimeroak aurkeztu ditu propietate mekaniko hoberenak. Beraz, TPSari dagozkion ondorengo emaitza guztiak erlazio honi dagokio, eta berau izan da bionanokonpositeak prestatzeko aukeraturiko matrizea.



6.3. Irudia. Glizerina/ura erlazio ezberdinekin osatutako TPS filmen trakzio propietateak: (a) trakzio erresistentzia, (b) hausturako deformazioa eta (c) Young modulua.

6.3.1.3. Analisi termograbitrikoa

6.4. Irudiak artotik eratorritako almidoiaren eta TPS polimeroaren TGA eta DTGA kurbak erakusten ditu zeinak 15 °C/min berotze abiaduran lortu diren.



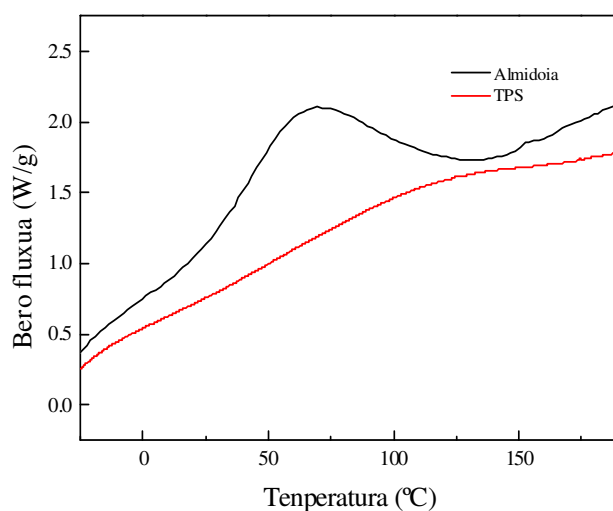
6.4. Irudia. Artotik eratorritako almidoiaren eta glizerina/ura erlazioa 0.25 duen TPS filmen (a) TGA eta (b) DTGA kurbak.

Almidoia, 40 °C eta 130 °C-ren artean hezetasunarekin zerikusia duen masa galera bat agertzen du, eta almidoia %9ko hezetasuna duela ikus daiteke. Aldiz, bigarren masa galera, 275-360 °C artean ematen dena, almidoiaren degradazioarekin du zerikusia [8-10] eta degradazio maximoko temperatura 324 °C-tan kokatu da. TPS polimeroaren kasurako, masa galera graduala antzeman daiteke 50 °C eta 240 °C artean. Masa galera gradualak, plastifikatzaileek almidoi molekulekin lotura berriak era ditzakela iradoki dezake, zeina FTIR emaitzetan ikusi denarekin bat datorren. TPSaren degradazio maximoko temperatura 328 °C-tan kokatzen da eta 275 °C-tan sorbalda txiki bat ikus daiteke, zeinak glizerinaren masa galerarekin izan dezakeen zerikusia zeren galera txiki hau ez baita ageri almidoiaren termogrametan.

6.3.1.4. Ekorketa diferentzialeko kalorimetria

6.5. Irudiak, almidoia eta TPS polimeroaren DSC termogramak erakusten ditu zeina -25 °C-tik 190 °C-tara 10 °C/min berotze abiaduran burutu den. Artotik eratorritako

almidoiak, giro tenperaturan hasi eta 135 °C-tan amaitzen den piko endotermiko zabal bat erakusten du zeina uraren lurruntzearekin eta almidoi pikorren gelatinizazio prozesuarekin egon daitekeen erlazionaturik. Almidoiaren kasurako, Mano eta kideen [4] lanean ikusi denaren arabera, piko hau laginak duen ur kantitatearen edukiaren arabera aldatu daiteke. Horrela, almidoiaren masa eta bere hezetasuna kontuan harturik, zeina TGA saiakuntzen bidez kalkulatu izan den, ura lurruntzeko behar den bero kantitatea kalkulatu da. Ura lurruntzeko behar den bero kantitatea 192 J/g-koa da eta DSC bidez kalkulaturiko pikoaren integralaren balioa 205 J/g-koa denez, bi balioen arteko diferentzia, 13 J/g, almidoi pikorren gelatinizazio prozesuarekin lotuta legoke. Bibliografian ikusi denaren arabera [11-13], gramo bat almidoi gelatinizatzeko behar den beroa 10 J eta 17 J artean koka daiteke.



6.5. Irudia. Artotik eratorritako almidoia eta glizerina/ura erlazio 0.25 duen TPS filmen DSC termogramak.

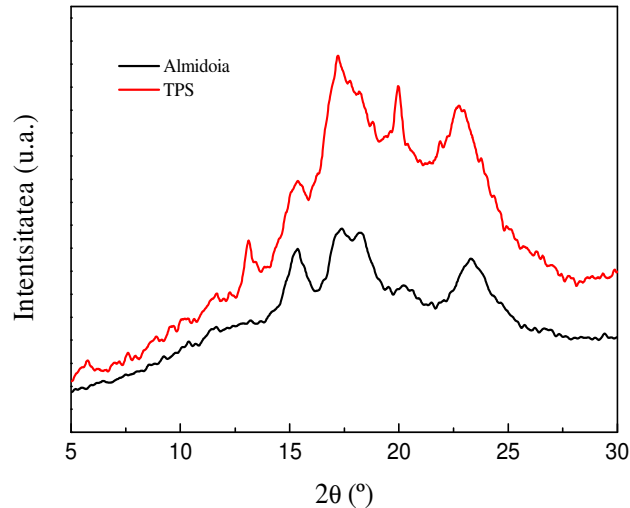
Bestalde, 155 °C-tik aurrera, piko endotermiko txikiak bereiz daitezke almidoiaren termograman. Liu eta kideek [14] amilosa/amilopektina erlazio ezberdineko hainbat almidoi aztertu zituzten eta 155 °C-tan piko endotermikoa bat ikusi zuten, zeina amilosaren fusioarekin erlazionatu zuten. Bestetik, Zhong eta Su-ek [15] ur erlazio ezberdinak zituzten artotik eratorritako almidoiaren portaera termikoa ikertu zuten.

Horrela, %11.9-ko hezetasuna zuen almidoiak, 182 eta 192 °C-tan piko endotermikoak ageri zituen eta bi piko hauek, almidoi kristalen eta amilosa-lipido konplexuen fusioarekin erlazionatu zituzten, hurrenez hurren. TPSaren kasurako, ura lurruntzeko behar den beroa 183 J/g dela kalkulatu da, eta DSC bidez kalkulaturiko pikoaren integralaren balioa 185 J/g da. Horrenbestez, ziurtatu daiteke TPSaren DSC termograman ageri den piko endotermikoa, ura lurruntzeko behar den beroaren ondorio izatea, izan ere almidoi pikorrek gelatinizazio-prozesua jasan baitute prozesaketan zehar. Gelatinizazio-prozesuaren ondorioz, almidoi pikorren barruan dauden zonalde kristalinoak apurtu dira, bai plastifikatzaileen eraginez baita ere prozesaketan zehar jasandako baldintzen ondorioz [16]. Horrela, DSCko datuek TPSa amorfo bilakatu dela ziurtatu dute. Bibliografian, hainbat egileek almidoiaren T_g balioa 55-65 °C inguru kokatzen dute [17,18]. Alabaina, **6.5. Irudian** ez da posible izan almidoiaren T_g ziurtasunez zehaztea zeren tenperatura horretan, gainazaleko uraren lurruntzea eta almidoi pikorren gelatinizazio-prozesua eman baitira. Zhong eta Su-ek [15], DSCren bitartez ur edukiera ezberdina duten almidoiaren T_g aztertu zuten. Beraien ikerkuntza lanean, lehen eta bigarren ekorketaren artean, almidoiaren T_g balioa 40 °C handitu zela ikusi zuten, hain zuren ere, 60 °C-tik 100 °C-ra. T_g balioaren handitzea, ura-almidoia-lipido amorfo fasean ur kantitate gutxiago egotearen ondorioa izan zitekeela ondorioztatu zuten. Bestetik, TPS polimeroaren T_g balioa ere DSC bidez zehaztea nahikoa zaila izan da, zeren beira trantsizio tenperaturan bero aldaketa nahikoa baxua da [19]. Horrenbestez, **6.5. Irudian** ikusi daitekenez, ez da posible izan almidoi termoplastikoaren T_g balioa zehaztea zeren uraren lurruntzea eman baita tenperatura tarte zabalean. Bibliografian ikusi denez [20,21], TPS polimeroaren T_g balioa 60 °C eta 90 °C artean kokatzen da.

6.3.1.5. X izpien difrakzioa

Artotik eratorritako almidoiaren eta TPS polimeroaren XRD espektroak **6.6. Irudian** ageri dira. Artotik eratorria den almidoia, A-motako X-izpien difraktometro bereizgarria azaltzen du, 2θ planoan hiru piko azalduaz 15, 18 eta 23° inguruan. Girones eta kideek [5], Martins eta kideek [9] eta Corradini eta kideek [22] almidoiaren kasurako antzeko pikoak behatu zituzten beraien azterketetan. Plastifikatzaileen, ebakidura indarren eta tenperaturaren ondorioz, almidoiaren kristalak deseginak izan behar dute eta horrela, TPS polimeroaren difraktograman pikoak murriztuaz edo desagertuaz. TPSaren kasurako, XRD difraktograman pikoak ez dira guztiz desagertu, zeinak lorturiko TPS ez dela guztiz amorfoa iradokitzen duen. Izan ere, TPS polimeroaren difraktograman, B-motako ($2\theta = 17.1^\circ$) eta V-motako ($2\theta = 13.1^\circ$ eta 20.1°) kristaltasunarekin zerikusia duten difraktogramak azaltzen dira. Corradini eta kideek [22] T_g balioaren gaintetik zaharkitutako TPSak aztertu ondoren, B-motako eta V-motako egituretan kristalizatzen zirela ikusi zuten. V-motako egitura kristalinoak, bi azpi taldeetan bana daiteke, V_a (anhidroa) eta V_h (hidratatua). Lehen azpi taldearekin zerikusia duten pikoak 13.2° eta 20.6° azaltzen diren bitartean, V_h -rekin loturik dauden pikoak 12.6° eta 19.4° azaltzen diren. Girones eta kideek [5] antzeko aldaketak behatu zituzten urtu egoeran prozesatutako zuntz naturalez indarturiko TPS konpositeetan. Bestalde, Corradini eta kideek [22], TPS/zeina, artotik lortzen den proteina, nahasteen kasurako antzeko pikoak ikusi zituzten XRD difraktogrametan. TPS polimeroa guztiz amorfoa ez izatearen, eta ondorioz A-motako egitura kristalinoa azaltzearen arrazoietako bat, glizerinaz plastifikaturiko TPSaren eretrogradazioa prozesua izan liteke. Ma eta kideek [23,24] eta Yu eta kideek [25] eretrogradazioaren eragina aztertu zuten plastifikatzaile eta baldintza ezberdinetan plastifikatutako TPS nahasteetan. Plastifikatzaile batzuk eretrogradazioa prozesua ekiditeko ahalmena zuten baina glizerinaz plastifikaturiko TPSak, ezin zezakeen

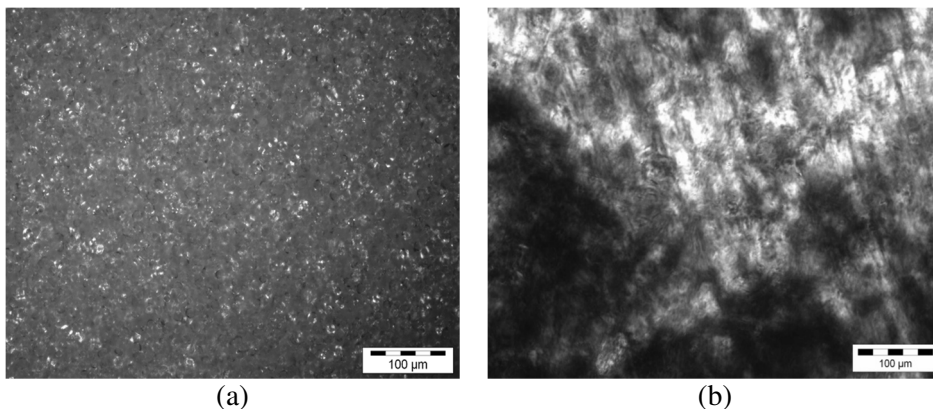
eretrogradazioa prozesua ekidin eta denbora tarte baten ostean, eretrogradazio prozesua eman zezakela iradoki zuten. Beraz, TPSak aurkezten duen kristaltasun maila, eretrogradazioaren ondorio izan liteke, zeren denbora tarte luzea igaro baitzen TPS polimero filma lortu eta XRD teknika bidez ezaugarritu zen artean.



6.6. Irudia. Artorik eratorritako almidoia eta glizerina/ura erlazioa 0.25 duen TPS filmen XRD termogramak.

6.3.1.6. Analisi morfologikoa

6.7. Irudian almidoia eta TPS polimeroaren mikroskopio optikoko irudiak azaltzen dira. Almidoia pikorren tamaina eta morfologia aztertzeko, Eclipse E600 (Nikon, Tokio, Japonia) polarizaturiko mikroskopio optikoa erabili da. **6.7.a Irudian** ikusi den moduan,

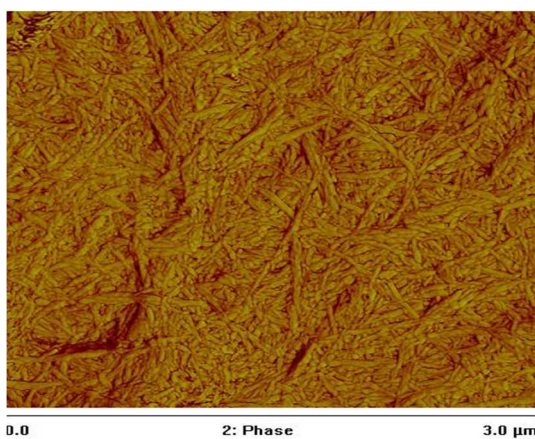


6.7. Irudia. (a) Artorik eratorritako almidoia eta (b) glizerina/ura erlazioa 0.25 duen TPS polimeroaren irudi optikoak.

almidoi pikorrek forma esferikoa eta 10.5 μm -ko batezbesteko diametroa dute, zeina bibliografian lortu diren diametro balioen, 7-15 μm , barruan aurkitzen den [26]. Argi polarizatuaz aztertzean, almidoi pikorren barnean “*Maltiar gurutze*” egitura ikusi daiteke, zeinak almidoiak kristaltasuna duela adierazten duen. Antzeko irudiak lortu zituzten Chaudhary eta kideek [27] beraien lanean. Bestalde, TPS polimeroaren irudi optikoetan, **6.7.b Irudia**, almidoi pikorrek plastifikatzaileen eta prozesaketan erabilitako baldintzen ondorioz, gelatinizazio-prozesua jasan dutela ikus daiteke. Hala ere, TPS polimeroaren irudi optikoetan argi intentsitate ezberdineko zonaldeak ikusi daitezke, almidoian aberatsak eta pobreak diren zonalde heterogeneoei egotziak izan daitezkeenak [9].

6.3.2. Bionanokonpositeen ezaugarritzea

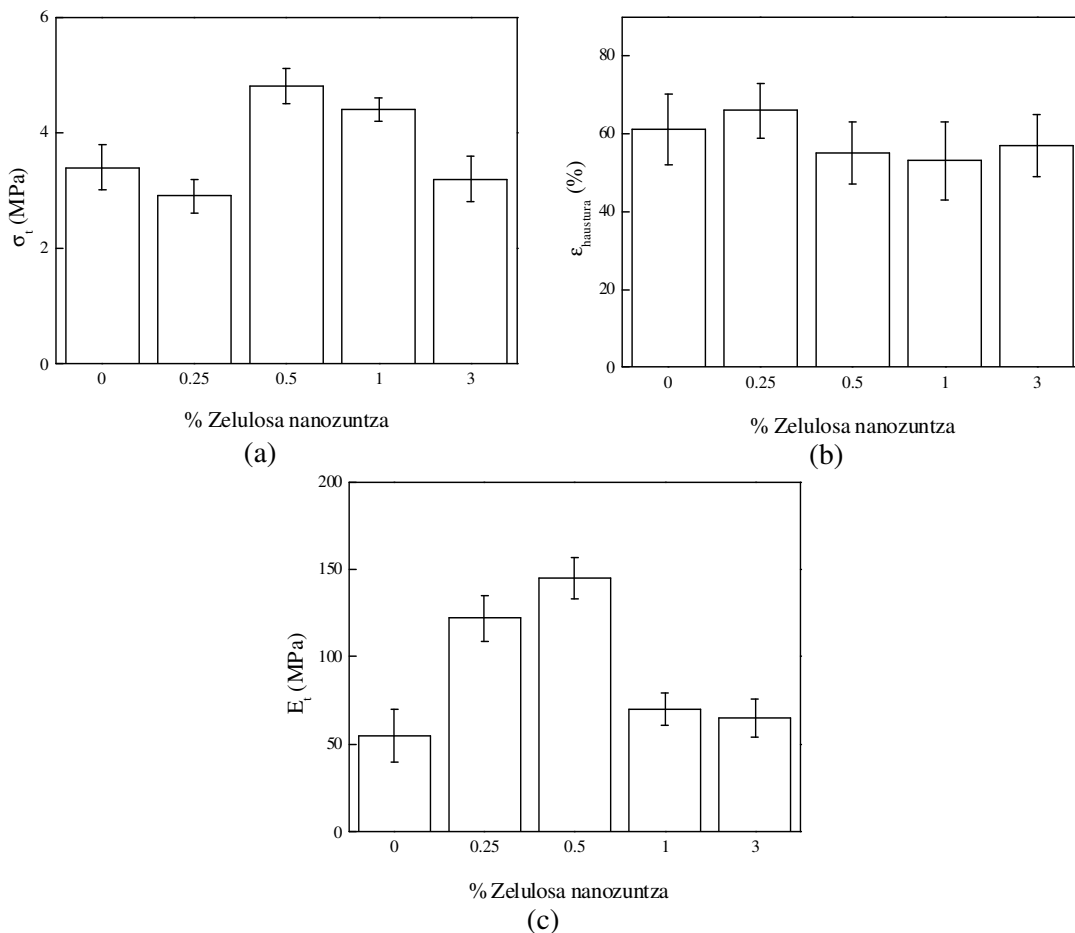
TPS polimeroa indartzeko, landare zuntzetatik tratamendu kimiko ezberdinak erabiliz isolaturiko zelulosazko nanozuntzak erabili dira [1]. **6.8. Irudian**, zelulosazko nanozuntzen AFM mikrografia azaltzen da non zelulosazko nanozuntzek, 20-50 nm inguruko diametroa eta hainbat mikrometroko luzera erakutsi duten [1].



6.8. Irudia. Zelulosa nanozuntzen AFM mikrografia.

6.9. Irudian, zelulosa nanozuntz eduki ezberdinez indarturiko bionanokonpositeen propietate mekanikoak azaltzen dira. Trakzio erresistentzia eta Young modulu balioetan, gorakada bat ikusi daiteke zelulosazko nanozuntzen edukia %0.5 izan arte. Eduki honen

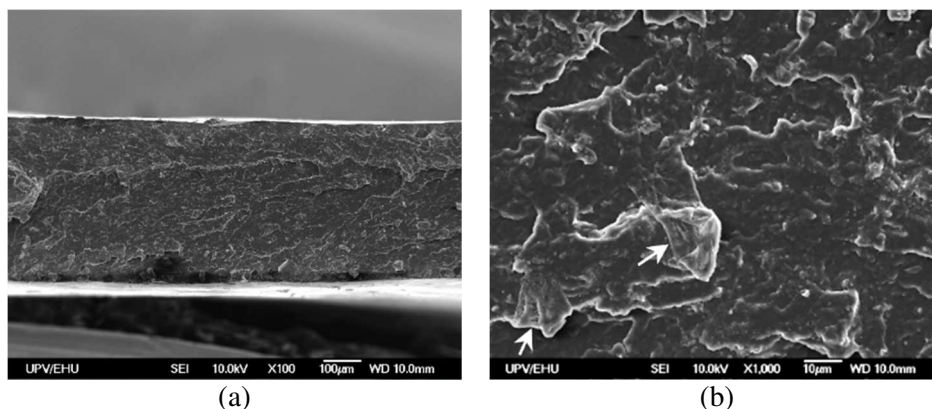
gainetik, erresistentziaren eta moduluaren behakada behatu da, zeina nanozuntzen pilaketen eta sakabanatze urriarekin lotu den. Pareko behaketak egin zituzten Savadekar eta Mhaske-k [28] zelulosazko nanozuntzez indarturiko TPS nanokonpositeentzat. Beraien azterketetan, trakzio erresistentzia balioen gorakada ikusi zuten zelulosazko nanozuntzen edukia handitu ahala, baina propietate hoberenak %0.4 zelulosazko nanozuntzen edukiaren kasurako ikusi zuten. Horrela, eduki handiagotara, trakzio erresistentziaren balioak beherakada jasaten zutela ikusi zuten. Erresistentzia balioen beherakada, tamainen banaketa heterogeneo eta TPSa matrizean sortutako nanozuntzen pilatzeei egotzi zitzairen. Gainera, beraien lanean, nanokonpositeen hausturako gainazala ere aztertu zuten. Azterketa hauetan, TPS eta nanozuntzen artean atxikidura indartsua antzemateaz gain, nanozuntzen sakabanatze homogeneoa ikusi zuten %0.4 indartzaile



6.9. Irudia. TPS matrizean oinarritutako bionanokonpositeen trakzio propietateak: (a) trakzio erresistentzia, (b) hausturako deformazioa eta (c) Young modulua.

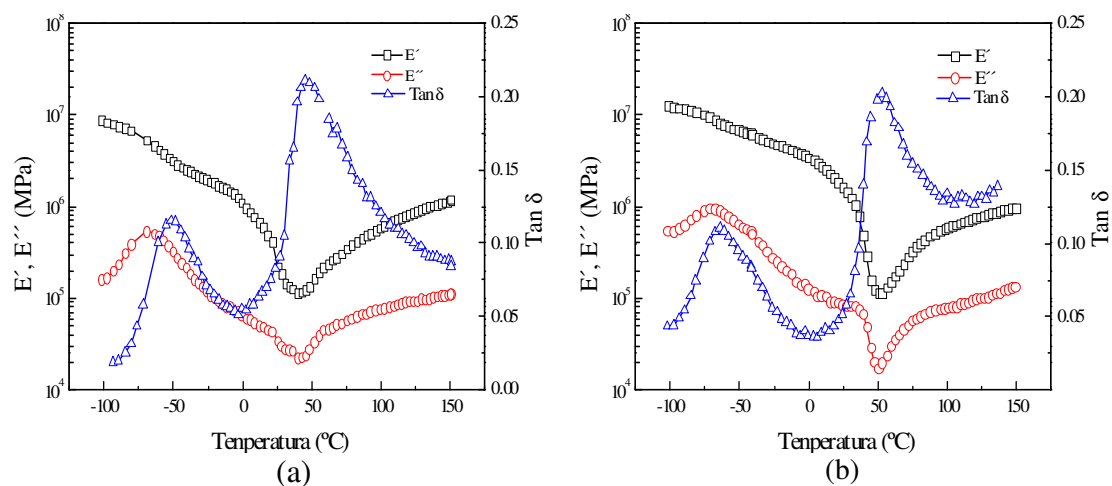
edukiarentzako. Hala ere, %1.0eko indartzaile edukiarentzat, nanozuntz pilaketak sortzen zirela ikusi zuten. Teixeira eta kideek [7] zelulosazko nanozuntzak erabili zituzten maniokatik eratorritako TPSa indartzeko, zeina glizerina/sorbitola nahasteaz plastifikatua izan zen. Beraien lanetan, modulu elastikoaren handitzea antzeman zuten %5 zelulosazko nanozuntz edukiarentzat. Halaber, %10 eta %20 edukientzako, modulu balioak behera egiten zutela ikusi zuten, plastifikatzaileek nanozuntza/matrizea aldeartean gertatzen ziren tentsio transferentziak zaildu egiten zituztela iradokiaz.

6.10. Irudiak %3 zelulosazko nanozuntzez indarturiko TPS bionanokonpositearen hausturako gainazalaren SEM mikrografiak erakusten dituzte. SEM mikrografietan, matrize eta zuntzaren arteko atxikidura ona behatu da, izan ere ez baita zuntzen kanporatzerik ikusi. Nahiz eta zelulosa nanozuntzak ez diren oso nabarmen bereizten, SEM mikrografietan nanozuntzen hainbat pilatze ikusi dira (ikus geziak), non pilatze hauetatik laginak apurtuak izan daitezkeen. Lan honetan azaldu den bezala, nanokonpositeen propietate mekanikoak, beste hainbat parametroen artean, matrizearen propietate, indartzailearen propietate eta bi osagaien arteko atxikiduraren funtzio dira. Horrenbestez, TPSaren prozesaketan, glizerina edukia urrituko balitz, trakzio erresistentziaren eta modulu balioak areagotuko lirateke. Gainera, almidoi molekularren eta zelulosazko nanozuntzen artean sortzen diren interakzioak are eta indartsuagoak bihurtuko lirateke baina lorturiko bionanokonposita, oso hauskorra izango litzateke. Aipatzeko da, lan honetan, glizerinarik gabeko TPS polimeroa lortzen saiatu dela, baina ezinezkoa izan dela trakzioko laginak lortzea izan ere lorturiko filmak oso hauskorra baitziren.



6.10. Irudia. %3 zelulosa nanozuntzez indarturiko bionanokonpositeen hausturako azaleraren SEM mikrografiak: (a) x100 eta (b) x1000 handitzearekin.

6.11. Irudian, zelulosazko nanozuntzen gehitzearen eragina aztertu da propietate dinamiko-mekanikoetan. TPS polimeroak portaera bifasikoa azaltzen du, bi trantsizioa desberdin azalduaz tan δ kurbetan. Lehen trantsizioa, $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan azaltzen dena, glizerinan aberatsa den zonaldeari dagokio bitartean, bigarren trantsizioa, $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan kokatzen dena, almidoian aberatsa den zonaldeari dagokio [19]. $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eta $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatura tartean, pilatze eta galera moduluen gorakada ikusi daiteke, zeren eta TPS polimeroa zurrunagoa bilakatu da uraren lurruntzearen ondorioz. Bionanokonpositearen kasurako (**6.11.b Irudia**), pilatze modulu balioak handitu egin dira TPS matrizean zelulosazko nanozuntzak gehitzean, materialen zurruntasuna handituz. Nanokonpositeen tan δ kurbetan almidoian aberatsa den zonaldeari dagokion trantsizioa, temperatura handiagotan gertatzen da TPS polimeroarekin konparatuz gero. Portaera hau, almidoi molekulen mugikortasuna txikiagotzearen emaitza izan liteke, zeina aurretik egindako hainbat lanekin ados datorren [5,9,29]. Girones eta kideek [5] tan δ kurbetan antzeko trantsizioak behatu zituzten kalamu eduki ezberdinez indarturiko TPS kasurako. Zelulosako nanozuntzez indarturiko TPS bionanokonpositearentzako ere, Teixeira eta kideek [7] portaera bifasiko eta trantsizioa temperatura antzekoak ikusi zituzten, beraien azterketetan lorturiko emaitzak lan honetan lorturiko emaitzen parekoak izanik.



6.11. Irudia. Propietate dinamiko-mekanikoak (a) glizerina/ura erlazioa 0.25 duen TPS matrizea eta (b) %0.5 zelulosa nanozuntzaz indarturiko bionanokonpositea.

6.4. Ondorioak

Plastifikatzaileen laguntzaz, ura eta glizerina, eta baita prozesaketa baldintza egokiak erabiliz ere, 90 °C 40 minutuz 100 r.p.m.-tan, TPS polimeroa lortu da. Glizerina edukia handitu ahala, TPSaren propietate mekanikoak okertu egin dira, baina almidoia plastifikatzeko orduan, glizerina eduki txiki bat beharrezkoa da, zeren bestela lorturiko filmak oso hauskorrak baitira. Ondorioz, propietate mekaniko hoberenak eman dituen TPS polimeroa, 60 g almidoi eta glizerina/ura erlazioa 0.25 den kasurako lortu da. Zelulosazko nanozuntzak gehitzean, TPS matrizearen propietate mekanikoak hobetu dira. Hobetze maximoa %0.5 zelulosazko nanozuntz edukia duen sisteman behatu da. Zelulosa nanozuntz eduki handiagoak gehitu direnean, nanozuntzen pilatzeak ikusi dira zeinetatik, ziurrenik, nanokonpositeak apurtzen diren.

6.5. Bibliografia

- [1] Mondragon G, Fernandes S, Retegi A, Peña C, Algar I, Eceiza A, Arbelaiz A. *Ind Crops Prod* (2014);**55**:140-8.
- [2] Majdzabeh-Ardakani K, Navarchian AH, Sadeghi F. *Carbohydr Polym* (2010);**79**:547-54.
- [3] Yu J, Wang N, Ma X. *Starch-Starke* (2005);**57**:494-504.
- [4] Mano JF, Koniarova D, Reis RL. *J Mater Sci-Mater Med* (2003);**14**:127-35.
- [5] Girones J, Lopez JP, Mutje P, eta kideek *Compos Sci Technol* (2012);**72**: 858-63.
- [6] Teixeira EM, Curvelo AAS, Correa AC, eta kideek *Ind Crops Prod* (2012);**37**:61-8.
- [7] Teixeira EM, Pasquini D, Curvelo AAS, eta kideek *Carbohydr Polym* (2009);**78**:422-31.
- [8] Kaushik A, Singh M, Verma G. *Carbohydr Polym* (2010);**82**:337-45.
- [9] Martins MG, Magina SP, Oliveira L, eta kideek *Compos Sci Technol* (2009);**69**: 2163-8.
- [10] Teixeira EM, Lotti C, Correa AC, eta kideek *J Appl Polym Sci* (2011);**120**: 2428-33.
- [11] Nakazawa Y, Wang YJ. *Carbohydr Polym* (2004);**57**:327-35.
- [12] Franco CML, Ogawa C, Rabachini T, eta kideek *Braz Arch Biol Techn* (2010);**53**:443-54.
- [13] Motwani T, Seetharaman K, Anantheswaran RC. *Carbohydr Polym* (2006);**67**:73-9.
- [14] Liu H, Yu L, Xie F, eta kideek *Carbohydr Polym* (2006);**65**:357-63.
- [15] Zhong Z, Susan Su X. *J Food Eng* (2005);**69**:453-9.
- [16] Averous L. *J Macromol Sci, Polym Rev* (2004);**44**:231-62.
- [17] Chung HJ, Lim ST. *Carbohydr Polym* (2004);**57**:5-21.
- [18] Chung HJ, Woo KS, Lim ST. *Carbohydr Polym* (2004);**55**:9-15.
- [19] Averous L, Boquillon N. *Carbohydr Polym* (2004);**56**:111-22.

- [20] Mitrus M. *Int Agrophys* (2005);**19**:237-41.
- [21] Mitrus M, Moscicki L. *Int Agrophys* (2009);**23**:305-8.
- [22] Corradini E, De Carvalho AJF, Curvelo AAS, eta kideek *Mater Res* (2007);**10**:227-31.
- [23] Ma XF, Yu JG. *Starch-Starke* (2004);**56**:545-51.
- [24] Ma XF, Yu JG, Wan JJ. *Carbohydr Polym* (2006);**64**:267-73.
- [25] Yu JG, Wang N, Ma XF. *Starch-Starke* (2005);**57**:494-504.
- [26] Hernandez-Medina M, Torruco-Uco JG, Chel-Guerrero L, eta kideek *Cienc Tecnol Aliment* (2008);**28**:718-26.
- [27] Chaudhary AL, Torley PJ, Halley PJ, eta kideek *Carbohydr Polym* (2009);**78**:917-25.
- [28] Savadekar NR, Mshake ST. *Carbohydr Polym* (2012);**89**:146-51.
- [29] Averous L, Fringant C, Moro L. *Polymer* (2001);**42**:6565-72.

7. ATALA

HONDAKIN PAPERATIK ISOLATURIKO NANOKRISTALAK

7.1. Sarrera

Zelulosa nanokristalak isolatzeko iturri ezberdinak erabiltzen dira, hala nola, landare zuntzak, iragazi papera, egunkari papera, etab. Alabaina, ez da erreferentziarik aurkitu literaturan non paper hondakina erabiltzen den zelulosa nanokristalak isolatzeko iturri moduan. Urtero milaka tona paper hondakin sortzen dira eta hondakin hauek zelulosa nanokristalen iturri bezala erabiltzeak negozio aukera berriak sor ditzake paper birziklatuaren industrian. Atal honetan, paper birziklatutik abiatuz zelulosazko nanokristalak (ZNK) isolatu dira. Sarritan, paper hondakinak tinta edota paper industrian erabiltzen diren gehigarri ezberdinak ditu, esaterako kaltzita, kaolina, TiO_2 , etab. Osagai guzti hauek kanporatzeko, lehenik eta behin, paper hondakinak, ur beroaz garbitu dira eta ondoren, bi alkali tratamendu ezberdin burutu dira, %2 edo %7.5 aberats diren NaOH disoluzioak erabiliaz. Ondoren, lorturiko zelulosa laginak hidrolisi azidoaz (%64 H_2SO_4) tratatu dira eta zelulosa nanokristalak lortu dira. Lorturiko zelulosa nanokristalen egitura eta morfologia, X izpien difrakzio (XRD) eta indar atomikozko mikroskopio (AFM) bidez aztertu dira, hurrenez hurren. Gainera, tratamendu baldintza ezberdinek laginen egonkortasun termikoan eta konposizio kimikoan duten eragina analisi termograbitrikoaz eta Fourier transformatuaren espektroskopia infragorriaz aztertu da.

7.2. Alderdi esperimentalak

7.2.1. Materialak

Lan honetan, Gipuzkoako Ingeniaritza Eskolan bildutako paper hondakinak erabili dira, zeinak inprimatu gabeko zonaldeak, hots, zonalde zuriak, edo inprimaturiko zonaldeak dituen. Paper hondakinez aparte, Panreac (Castellar del Vallés, Bartzelona, Espainia) etxeko sodio hidroxido aleak eta %96 aberatsa den azido sulfuriko disoluzioa erabili dira.

7.2.2. Zelulosa nanokristalen isolamendua

Paper hondakinak zati txikietan zatitu dira eta ahalik eta tinta gehien kanporatzeko asmoz, ur beroarekin 4-5 aldiz garbitu dira, 2 orduz behin ura aldatuaz. Ondoren, paper hondakinetan dauden tinta, gehigarriak edota zelulosa kate ezberdinen artean sortzen diren hidrogeno zubiak gutxitzeko asmoz, paper hondakinak alkali disoluzio batekin tratatu dira. Hartaz, paper hondakinak, %2 edo %7.5 aberatsa den NaOH disoluzioan 90 minutuz errefluxuan, hots irakite tenperaturan, tratatu dira eta erabili den paper hondakin/NaOH disoluzioa erlazioa, 1:20 (masa/bolumena) izan da. Alkali tratamenduaren ostean, paper hondakinak iragazi eta pH-a neutroa izan arte ur desionizatuaz garbitu dira. Ondoren, zelulosa nanokristalak hidrolisi azido bidez isolatu dira zelulosaren alderdi amorfoak kanporatuaz. Gray-ren ikerketak taldeak [1,2], landuriko protokolo berbera, zeina Mukherjee eta Woods-en [3] jatorrizko lanean oinarritzen dena, erabili da ZNK isolatzeko orduan. Laburbilduz, erauzitako zelulosa %64 aberatsa den azido sulfuriko disoluzio batekin tratatu da eta hidrolisia azidoa 45 °C-tan eta 30 minutuz eman da, paper hondakina eta disoluzio azidoaren arteko erlazioa, 1:14 (masa/bolumena) izan delarik. Behin erreakzio denbora igaro denean, zelulosa nanoentitateen suspentsioari ur desionizatu, kantitate handitan, gehitu zaio. Ondoren, suspentsio honen azidotasun maila txikiagotzeko asmoz, hainbat zentrifugazioa etapa (10 min 4500 r.p.m.) burutu dira, hauspeatu gainera suspentsioa, “*supernatant*”, uherra bilakatu arte. Suspentsioaren zentrifugazio osteko hauspeatua, 24 orduz behin ura aldatuaz pH-a 4-5 izan arte dializatu da eta ~%0.4 solido edukia duen zelulosa nanokristalen suspentsioak lortu dira. %2 NaOH disoluzioa eta ondorengo hidrolisi azidoaren bidez lorturiko zelulosa nanokristalak ZNK1 bezala izendatu diren bitartean, %7.5 NaOH disoluzioa eta ondorengo hidrolisi azidoaren bidez lorturiko zelulosa nanokristalak ZNK2 bezala izendatu dira.

7.2.3. Ezaugarritzea

Fourier transformatuaren espektroskopia infragorria eta analisi termograbitmetriko saiaketak 2. Atalean adierazi diren moduan burutu dira. Bestalde, X izpien difrakzio saiakerak 6. Atalean azaldu den bezala burutu da.

7.2.3.1. ^{13}C egoera solidoan burututako polarizazio gurutzaturiko erresonantzia magnetiko nuklearra

^{13}C egoera solidoan burututako polarizazio gurutzaturiko erresonantzia magnetiko nuklearraren (egoera solidoko ^{13}C CP-MAS NMR) neurketak giro tenperaturan burutu dira 400 WB Plus espektrometroa (Bruker, Billerica, Massachusetts, AEB) ekipoaren laguntzaz. Espektroak 4 mm-ko CP/MAS zunda bat erabiliz lortu dira 10 kHz-ko maiztasun birakarian. Laginen ^{13}C CP-MAS solido egoerako NMR espektroak 12 orduz erregistratu dira 100.6 MHz-ko pultsu sekuentzia estandarra, 2K-ko denbora domeinua, 29 kHz-ko zabalera espektrala, 1.5 ms-ukipen denbora, eta 5 s-ko atzerapen inter-pultsua erabiliz.

7.2.3.2. Ezaugarritze morfologikoa

Hidrolisi azidoaren ostean, tratamendu kimiko ezberdinek laginen morfologian eragin dituzten aldaketak aztertzeke asmoz, mikroskopia optikoa (MO) eta indar atomikozko mikroskopia (AFM) erabili dira. Mikroskopia optikoko irudiak, Eclipse E600 (Nikon, Tokio, Japonia) mikroskopia erabiliz burutu dira eta laginak, masan $\sim\%0.4$ -eko suspentsioa etengabe irabiatu ostean, bertatik pipeta batekin beirazko porta batean hainbat tanta isuriz prestatu dira. Laginak airean lehortu ondoren, irudi guztiak transmisio moduan lortu dira.

AFM ezaugarritze teknika, isolaturiko zelulosa nanokristalen morfologia aztertzeko erabili da. Lorturiko nanokristal suspentsio diluituak, $\sim\%0.4$ -an aberatsak direnak, 15 minutuz sonikatu dira eta zelulosazko nanokristalen disoluzio tanta bat beira baten gainean isuri da. Ondoren, “*spin-coating*” teknikaren bidez 2 minutuz eta 2000 r.p.m.-ko biratze abiadurarekin nanokristalak sakabanatu dira eta azkenik, 24 orduz laginak hutsuneko kanpai batean lehortu dira. Lorturiko AFM mikrografiak giro tenperaturan, 180 kHz erresonantzia-maiztasunean, 5-10 nm bitarteko erradioa eta 125 μm -ko luzera duen fosforoz dopatutako siliziozko punta/kantileberdun NanoScope IIIa multimode (Digital Instruments) mikroskopiaoren bitartez eta “*tapping*” edo aldizkako moduan lan eginez lortu dira. Mikroskopia puntaren erradioak nanokristalen dimentsioen, batez ere zabalera eta altuerako neurketan kalkuluan izan dezakeen eragina ezabatu asmoz [4,5], nanokristalen zabalera (W) eta altuera (H) neurriak altuera profiletatik kalkulatu dira, NanoScope V analisi software erabiliz. Aldiz, luzera (L) neurriak AFM altuera irudietatik kalkulatu dira.

7.2.3.3. Oinarrizko analisi kimikoa

Laginen oinarrizko analisi kimikoa, EA 3000 analizatzailea (Eurovector, Redavalle, Italia) erabiliz burutu da. Lagin bakoitza, 5 mg inguru, oinarrizko analizatzailearen barnean ezta inu kapsula batean kokatzen da eta ondoren, modu automatikoan erretzen da. Errekuntzako produktuak, gas eramailearen bidez garraitzen dira zutabe kromatografiko bateraino eta bertan, bereizketa egiten da. Eroankortasun termikoko detektagailu batek seinale bat igortzen du elementu bakoitzeko. Ondoren, seinale hori, edukiaren ehunekotan adierazten da. Teknika honen bidez, laginen karbono (C), hidrogeno (H), nitrogeno (N) eta sufre (S) edukiak determinatu dira.

Zelulosa nanokristalen gainazalean dauden hidroxilo taldeen ordezkapen maila, zeinak talde sulfatoengatik ordezkutzen diren, **7.1. Ekuazioa** erabiliz kalkulatu daiteke:

$$DS = \frac{n_{SO_3^-}}{n_{ZNK \text{ gainazaleko } OH}} \quad (7.1.)$$

Non $n_{SO_3^-}$ sulfato taldeen mol frakzioa adierazten duen, zeina analisi elementaleko emaitzen bidez kalkulatu den, eta $n_{ZNK \text{ gainazaleko } OH}$ nanokristalen gainazalean dauden hidroxilo taldeen kopurua den, zeina **7.2. Ekuazioaren** bitartez kalkulatu daitekeen [6,7]:

$$n_{ZNK \text{ gainazaleko } OH} = N_o A_{totala (ZNK)} \quad (7.2.)$$

Zelulosa kate baten sekzio mehe bat zelobiosa unitate bat dela kontuan hartuz, sekzio mehearen luzera zelda unitario batean c aldeak duen balioaren berdina dela kontsideratu daiteke [7] eta ondorioz, zelulosa nanokristaletan dauden gainazal azalera unitateko hidroxilo taldeen kopurua (N_o) **7.3. Ekuazioaren** bitartez kalkulatu daiteke [6,7]:

$$N_o = \frac{(-OH)}{N_A ((D_{110} + D_{1\bar{1}0}) \times 2 \times 1.038)} \quad (7.3.)$$

non $(-OH)$ ZNK lagin bakoitzaren zelobiosa unitateetan eskuragarri dauden hidroxilo taldeen zenbakia den, N_A Avogadroren zenbakia den, D_{110} eta $D_{1\bar{1}0}$ Scherrerren espresio erabiliz kalkulatu diren (110) eta (1 $\bar{1}$ 0) plano kristalografikoen dimentsioak diren, hurrenez hurren.

Aldiz, zelulosa nanokristalen gainazal azalera espezifikoko totala, $A_{totala (ZNK)}$, **7.4. Ekuazioa** erabiliz kalkulatu daiteke [6,7]:

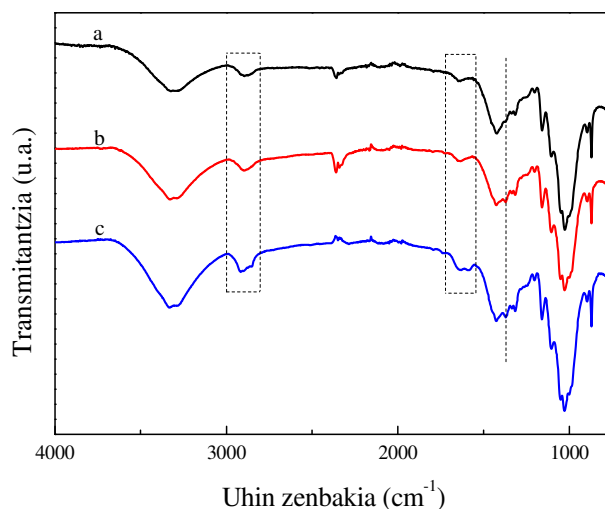
$$A_{totala (ZNK)} = \frac{m_{ZNK} A_{bakuna(ZNK)}}{\rho_{zelulosa} V_{bakuna (ZNK)}} \quad (7.4.)$$

Non $\rho_{zelulosa}$ zelulosaren dentsitatea den (1.50 g/cm^3); $A_{bakuna (ZNK)}$ eta $V_{bakuna (ZNK)}$ zelulosa nanokristalen bakar baten azalera eta bolumena diren, hurrenez hurren.

7.3. Emaitzak eta eztabaida

7.3.1. Espektroskopiako emaitzak

7.1. Irudiak, tintarik gabeko eta tintaturiko paper hondakinen zonaldeen FTIR espektroak aurkezten ditu.



7.1. Irudia. Tintatu gabeko eta tintaturiko hondakin paperen FTIR espektroak: (a) tintatu gabeko, (b) partzialki tintaturiko eta (c) guztiz tintaturiko zonaldeak.

3000-2800 cm^{-1} artean ageri diren absorzio bandak, lotura alifatikoetan aurkitzen diren alkilo taldeen C-H luzatze bibrazioarekin daude loturik. Absorzio banda hauek, tintaturiko zonaldeen espektroetan ageriagoak dira zeren seguraski, tintak osatzen dituzten osagaiek, talde alifatiko gehiago baitituzte. Tintatu gabeko eta tintaturiko zonaldeen artean ikusi daitekeen beste ezberdintasun bat 1371 cm^{-1} -eko uhin zenbakian ematen da, non tintaturiko paperen espektroak absorzio banda bat erakusten duen zeina tinten osagaien artean aurki daitekeen sulfona taldearekin erlazionaturik dagoen. Gainera, 1700-1540 cm^{-1} artean absorzio banda berriak bereiz daitezke tintaturiko paper hondakinetan, zeinak tinten hainbat osagaiekin, hala nola, osagai aromatikoekin, heteroziklo ez-saturatuekin, amidekin, aminekin, amino azidoekin, etab. lotu daitezkeen. Yuen eta kideek [8] beltz, magenta, zian eta hori koloreko tintetan aurki daitezkeen talde funtzionalak determinatu zituzten FTIR espektroskopiaren laguntzaz. Beraien lanean,

1370-1290 cm^{-1} artean aurki daitezkeen bandak, sulfona taldearen S=O luzatze bibrazioekin lotu zituzten. Gainera, 1650-1550 cm^{-1} artean ikusi zituzten absortzio bandak, amina taldeen toleste bibrazioarekin eta eraztun aromatikoetan dauden C=C luzatze bibrazioarekin lotu zituzten [8]. **7.1. Taulan**, tinten osagaietan aurki daitezkeen talde funtzional ezberdinen infragorri tarreak ikusi daitezke [8,9].

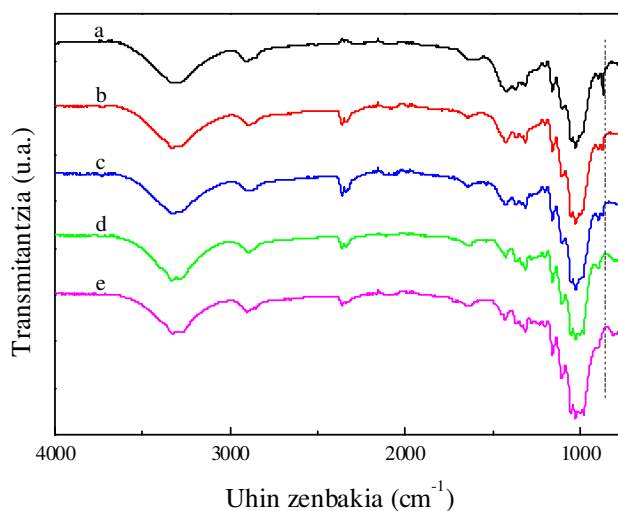
Tartea (cm^{-1})	Taldea	Osagai posibleak
3700–3100	–OH	Alkohol, aldehido eta azido karboxilikoak
	–NH	Amidak eta aminak
	$\equiv\text{C–H}$	Alkinoak
3100–3000	$=\text{C–H}$	Osagai aromatikoak
	–CH ₂ edo –CH=CH–	Alkenoak edo eraztun asegabeak
3000–2800	CH, –CH ₂ –, –CH ₃	Talde alifatikoak
2400–2000	–C \equiv N	Nitriloak
	–N=N ⁺ =N [–]	Azidak
	–C \equiv C–	Alkinoak
1870–1650	C=O	Halogenuro azidoak, aldehidoak, amidak, amino azidoak, anhidridoak, azido karboxilikoak, esterrak, ketonak, laktamak, laktonak, kininak
1700–1550	C=C, C=N, NH	Alifatiko asegabeak, osagai aromatikoak, heteroziklo asegabeak, amidak, aminak, amino azidoak
1550–1300	NO ₂	Nitro osagaiak
	CH ₃ eta CH ₂	Alkanoak, Alkenoak, etab.
1300–1000	C–O–C eta C–OH	Eterrak, alkoholak, azukreak
	S=O	Sufre osagaiak
1000–750	$=\text{C–H}$	Alkenoak eta osagai aromatikoak
	–NH	Amina alifatikoak

7.1. Taula. Tinten osagaietan aurki daitezkeen talde funtzional ezberdinen infragorri tarreak.

Alabaina, paper hondakinen FTIR espektroetan ageriko banda bat ikusi daiteke 870 cm^{-1} -ean, zeina kaltzita osagaiaren C-O luzatze bibrazioarekin lotzen den [10-12]. Udristiou eta kideek [12], kaltzio karbonatoak 871 cm^{-1} eta 712 cm^{-1} -ean bi banda ezberdin aurkezten dituela behatu zuten, zeinak kaltzitararen C-O luzatze eta O-C-O toleste bibrazioarekin erlazionatzen ziren, hurrenez hurren. Halaber, lan honetan, FTIR espektroak 4000-750 cm^{-1} artean burutu direnez, ezinezkoa da 712 cm^{-1} -ean ageri den kaltzitararen banda ikustea.

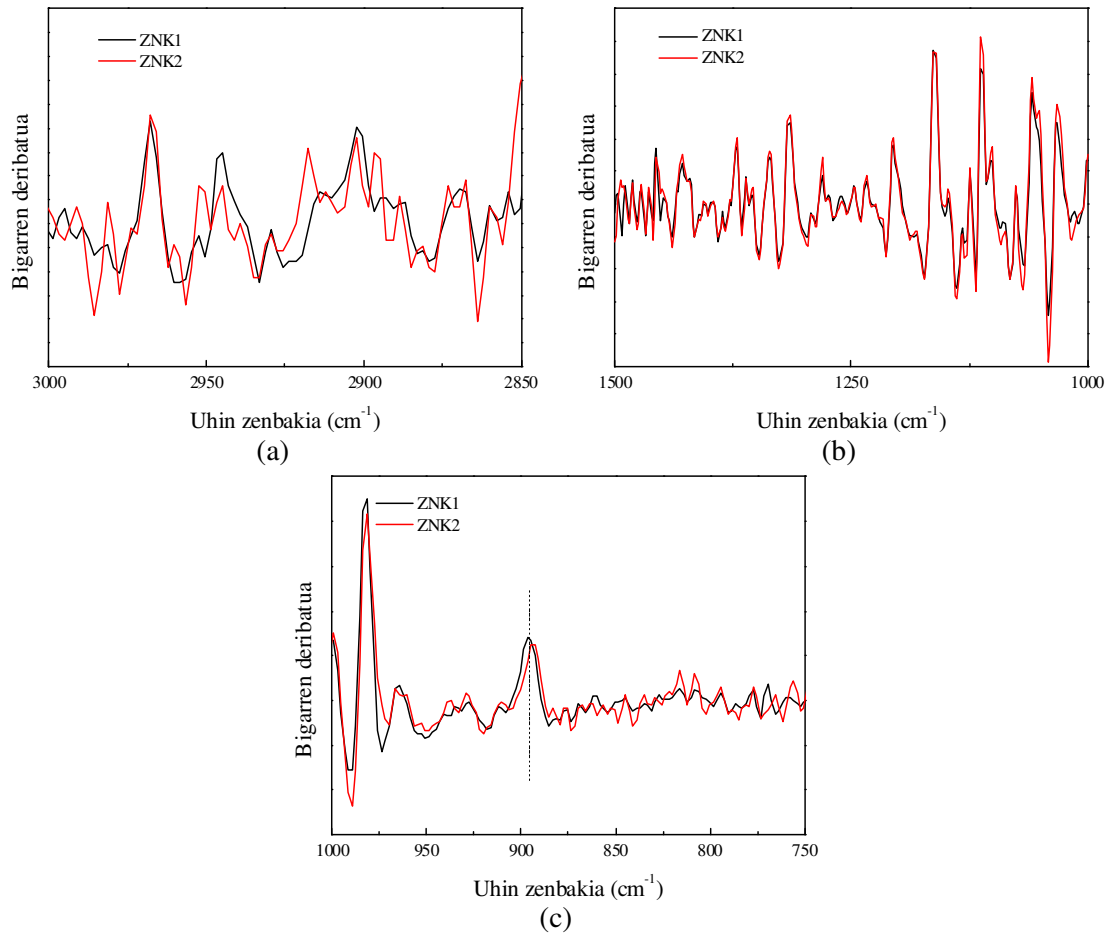
7.2. Irudiak, tratamendu alkalino ezberdinen ondoren eta lorturiko nanokristalen FTIR espektroak aurkezten ditu. Tratamendu alkalinoaren ondoren, tinten osagaiekin

erlazionaturik dauden banden intentsitatea txikiagotu egiten dela ikusi daiteke. Beraz, alkali tratamenduek tinten osagaiak partzialki kanporatzen dituztela iradoki daiteke. Gainera, alkali tratamenduaz trataturiko paper hondakinen espektroetan, 870 cm^{-1} -ean aurkitzen den absortzio banda txikiagotu egin dela ikusi da. Horrela, alkali tratamenduek, kaltzita, paper industrian erabiltzen den gehigarria nagusia, kanporatzen dutela baieztatu daiteke.



7.2. Irudia. Hondakin paperaren eta lorturiko laginen FTIR espektroak: (a) hondakin papera, (b) %2 NaOH, (c) %7.5 NaOH, (d) ZNK1 eta (e) ZNK2.

Alkali tratamendu ezberdin eta ondorengoko hidrolisi azidoaren bitartez lorturiko zelulosazko nanokristalen FTIR espektroak oso antzekoak direnez, bigarren deribatuaren espektroskopia teknika erabili da, zelulosazko nanokristalen espektroen arteko diferentzia txikiak behatzeko. **7.3. Irudiak,** uhin zenbaki tarte ezberdinetan lorturiko ZNK1 eta ZNK2 laginen bigarren deribatuaren espektroak erakusten ditu.

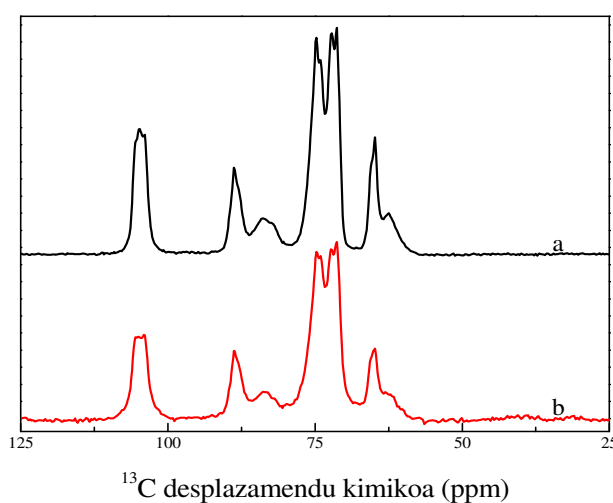


7.3. Irudia. Zelulosazko nanokristalen bigarren deribatuaren espektroak hiru uhin luzera tarte ezberdinetan: (a) 3000-2850 cm⁻¹, (b) 1500-1000 cm⁻¹ eta (c) 1000-750 cm⁻¹.

Laginen bigarren deribatuaren espektroak konparatuz gero, bi laginek espektro ia berbera erakusten dute 1500-1000 cm⁻¹ tartean (**7.3.b Irudia**). Alabaina, 3000-2850 cm⁻¹ eta 1000-750 cm⁻¹ tartean, zenbait diferentzia aurki daitezke lakin ezberdinen espektroen artean. Esaterako, ZNK1 laginaren kasuan, 897 cm⁻¹-ean agertzen den absortzio banda zeina β-glikosidiko loturaren inguruan zelulosa errotazioarekin erlazionaturik dagoena, 894 cm⁻¹-era lekualdatzen da ZNK2 laginaren kasuan. Zenbait egileek, banda honen lekualdatzea zelulosa I→zelulosa II eraldatzearekin lotu dute [13-15]. Yue eta kideek [15], %10 baino kontzentrazioa handiagoko NaOH disoluzioak erabiliz, kotoi zuntzen kristal egituraren gertatzen den zelulosa I→zelulosa II transformazioa ikusi zuten. Beraien lanean, 897 cm⁻¹-ean agertzen zen absortzio banda, zelulosaren β-glikosidiko loturarekin

erlazionaturik dagoena, 894 cm^{-1} -era lekualdatu zela ikusi zuten, zelulosa I egitura kristalinoa zelulosa II egiturara eraldatu zenean. Gainera, aipaturiko lekualdatzeaz gain, Gwon eta kideek [14] eta Yue eta kideek [15] beste zenbait banden lekualdatzea ere gertatzen zirela ikusi zuten.

7.4. Irudian, tratamendu kimiko eta baldintza ezberdinen ostean lortu diren zelulosazko nanokristalen egoera solidoko ^{13}C CP-MAS NMR espektroak ageri dira. Lorturiko bi nanokristalen espektroek, zelulosa I polimorfismo kristalinoak aurkezten dituen seinale bereizgarriak erakutsi dituzte. 60 eta 70 ppm bitartean aurkitzen den zonaldea, alkohol primarioan aurkitzen den C6 karbonoarekin lotu den bitartean, 70 eta 80 ppm bitartean ageri den ondorengo zonaldea C2, C3 eta C5 karbonoei egotzi zaie. Bestalde, 80 eta 95 ppm bitartean ageri den zonaldea C4 karbonoarekin lotu da eta azkenik, 100 eta 110 ppm artean ageri den zonaldea C1 karbono anomerikoarekin erlazionatu da [16,17].



7.4. Irudia. Tratamendu baldintza ezberdinen ondorioz lorturiko zelulosa nanokristalen egoera solidoko ^{13}C CP-MAS NMR espektroak: (a) ZNK1 eta (b) ZNK2.

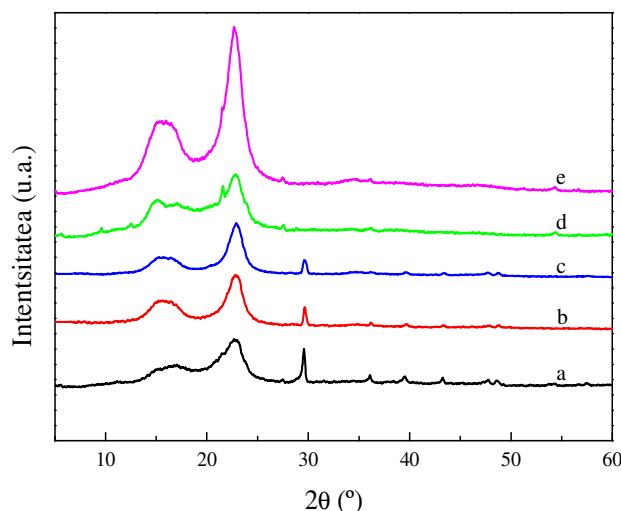
Nahiz eta ZNK1 laginaren espektroan, 64.8 ppm-tan ageri den erresonantzia izan erresonantzia nagusia, 62.5 ppm-tan ere sorbalda txiki bat ikusi daiteke zeina ZNK2 espektroan ez den hain agerikoa. Gainera, ZNK1 laginak 104.9 ppm inguruan bi piko erakusten dituen bitartean, non piko baten intentsitatea bestea baino zertxobait handiago

den, ZNK2 laginaren espektroan antzeko intentsitatea duten bi piko ezberdin ikusi daitezke. Yue eta kideek [18] zelulosa I eta zelulosa II polimorfismoen nahastea aurkitu zuten azukre kanaberaren patsa, %20 NaOH disoluzio batez 98 °C-tan eta 90 min tratamendu ondoren. Zelulosa I egitura kristalinoak 64.9 ppm-tan piko bat eta 62.8 ppm-tan sorbalda txiki bat erakusten zuten bitartean, zelulosa II egiturak 63 ppm-tan piko zabal bat erakusten zutela argitaratu zuten. Horrez gain, Yue eta kideen [18] lanaren arabera, zelulosa I egitura kristalinoak 105.2 ppm-tan piko zorrotz bat erakusten zuen bitartean, zelulosa II egitura kristalinoak piko bikoitzak erakusten zituela argitaratu zuten. Horrela, egoera solidoko ¹³C CP-MAS NMR espektroskopian C1 eta C6 karbonoen emaitzak kontuan hartuz, badirudi ZNK1 laginak zelulosa I polimorfismo kristalinoa erakusten duen bitartean, ZNK2 laginak zelulosa I eta zelulosa II-ren polimorfismo kristalinoak ditu. Gertakari honek, ZNK2 laginean agertzen den zelulosa I-en frakzio txiki bat, zelulosa II polimorfismo kristalinoan eraldatu dela iradoki lezake, FTIR espektroskopia teknikaren bitartez ikusi diren emaitzekin bat etorriaz.

7.3.2. X-izpien difrakzioa

7.5. Irudian, NaOH tratamendu ezberdinez trataturiko paper hondakinen eta lorturiko nanokristalen difraktogramak agertzen dira. Paper hondakinak, zelulosa I egitura kristalinoaren ohiko difraktograma erakutsi du, $2\theta = 15.0, 16.7$ eta 23.0° -tan difrakzioa pikoak ikusten direlarik, zeinak $(1\bar{1}0)$, (110) eta (200) plano kristalografikoei dagozkien, hurrenez hurren [13,16,19]. Gainera, paper hondakinen XRD difraktogrametan, kaltzitzen egitura kristalinoarekin zerikusia duten pikoak bereiz daitezke $2\theta = 29.6, 36.1, 39.5, 43.3, 47.7, 48.5$ eta 57.5° -tan. Piko hauek (104) , (110) , $(11\bar{3})$, (202) , (018) , $(11\bar{6})$ eta (1010) plano kristalografikoekin erlazionaturik daude, hurrenez hurren [20]. Alkali tratamenduaren ondoren, laginek zelulosa I egitura kristalinoa izaten jarraitzen dute.

Alabaina, kaltzitarekin erlazionaturik dauden pikoen intentsitatea txikiagotu egiten direla ikusi daiteke, NaOH tratamenduek kaltzita kanporatzen dutela iradokiaz. Izan ere, lorturiko difraktogramen kurbapeko azalerak erabiliz, NaOH tratamenduaren ondoren, kaltzita edukia %16tik %6ra txikiagotzen dela ikusi da. Emaitza guzti hauek bat datoz aurrez FTIR atalean lortu diren emaitzekin.



7.5. Irudia. Hondakin paperen eta tratamendu baldintza ezberdinen ondorioz lorturiko ZNKen difraktogramak: (a) hondakin papera, (b) %2 NaOH, (c) %7.5 NaOH, (d) ZNK2 eta (e) ZNK1.

7.5. Irudian, zelulosazko nanokristalen XRD difraktogramak ere ageri dira. ZNK1 laginak zelulosa I egitura kristalinoaren ohiko difraktograma erakutsi du. $2\theta = 23^\circ$ aurkitzen den piko zorroztagoa eta estuagoa bilakatu dela ikusi daiteke zeinak (200) plano kristalografikoan sare kristalinoaren perfekzio handiagoa iradokitzen duen [21]. Halaber, ZNK2 laginaren difraktogramak, zelulosa I eta zelulosa II polimorfismoen nahastea dagoela erakusten du, non $2\theta = 12.5$ eta 21.6° -tan piko berriak ageri diren zeinak zelulosa II polimorfismoaren ($1\bar{1}0$) eta (020) plano kristalografikoekin erlazionaturik dauden [19]. Zelulosa I eta zelulosa II-ren frakzioak lorturiko difraktogramen kurbapeko azalerak kontuan hartuta estimatu daiteke [22]. Aukeraturiko pikoen itxura zehazteko Lorentz banaketa funtzioa erabiliz, zelulosa I eta zelulosa II osagaiak hiru eta bi difrakzio ezberdinetan ebatzi dira, hurrenez hurren [23]. Horrela, ZNK2 laginetan, zelulosa I-en

frakzioa %76 dela kalkulatu da eta ondorioz, zelulosa II-ren frakzioa %24 da. Jin eta kideek [22], bi gradu ezberdinetako zelulosa mikrokrystalinotik abiatuz, hidrolisi azidoren bitartez zelulosa nanokristalak isolatu zituzten, non %64 H₂SO₄ disoluzioa erabili zuten 45 °C-tan 60 minutuz. Jarraian, lorturiko zelulosa nanokristal laginak mertzerizatu egin zituzten kontzentrazio ezberdinetako (%1, 2, 5, 8, 10, 12.5, 15 eta 17.5) NaOH disoluzioak erabiliz eta nanokristal lagin bakoitzaren zelulosa I eta zelulosa II frakzioak kalkulatu zituzten. Avicel™ PH-101 izen komertziala duen zelulosa mikrokrystalinotik isolatutako eta %8 NaOH disoluzioaz mertzerizatu ziren nanokristalaren kasurako, zelulosa I eta zelulosa II-ren frakzioak %68 eta %32 zirela kalkulatu zituzten, hurrenez hurren. Bestetik, Jin eta kideek [22] nanokristalak isolatzeko beste gradu bateko zelulosa mikrokrystalinoa erabili zutenean, zelulosa I eta zelulosa II-ren frakzioak %84 eta %16 zirela behatu zuten, hurrenez hurren, zelulosazko nanokristalak %8 NaOH disoluzioaz mertzerizatu ostean. Ondorioz, lorturiko emaitzen arabera, ZNK2 laginetan dagoen zelulosa I-en frakzio txikia, zelulosa II egitura kristalinoan bilakatu dela ikusi da eta gertakari honek, FTIR eta egoera solidoko ¹³C CP-MAS NMR espektroskopia tekniketan lortu diren emaitzetan ikusi diren aldaketa txikiak baieztatu ditu.

Laginen kristaltasun indizea (CrI), pikoen dekonboluzioa eginez kalkulatu da. Banakako piko bakoitza Origin 9 software erabiliz aukeratu da eta piko kristalino nagusien ekarpen kristalinoak, XRD difraktogrametan ikusi diren ohiko piko kristalinoen (1 $\bar{1}$ 0, 110, 200) intentsitatearekin zehaztu diren bitartean [24], alderdi amorfoaren ekarpena 21.5°-tan kokatu den piko zabal baten bitartez lortu da [25]. Pikoen dekonboluzioa egiteko orduan, *Lorentz* banaketa funtzioa aukeratu da eta aukeraturiko pikoen kurbapeko azalera, integralen bitartez kalkulatu da. Ondoren, laginen kristaltasun indizea Hermans eta kideek [26] proposaturiko metodoa jarraituz kalkulatu da, **7.5. Ekuazioa** erabiliz:

$$CrI = \left(\frac{A_c}{A_c + A_a} \right) \quad (7.5.)$$

non A_c eta A_a piko kristalinoen eta halo amorfoaren azpian aurkitzen diren azalerak diren, hurrenez hurren, zeinak dekonboluzio metodoaren bidez kalkulatu diren [24]. NaOH tratamenduen ondoren laginen kristaltasun indizea handitu egin da. Horrela, paper hondakinak %59ko kristaltasun indizea aurkezten duen bitartean, %2 eta %7.5 NaOH disoluzioaz tratatu diren paper hondakinek, %67 eta %64 kristaltasun indizea aurkeztu dute, hurrenez hurren. Zelulosazko nanokristalen kristaltasun indizea behatuaz, ZNK1 eta ZNK2 laginen kasurako, kristaltasun indizearen gorakada ikusi daiteke lehengai bezala erabili den paper hondakinekin konparatuaz. Horrela, ZNK1 laginen kristaltasun indizea %84raino handitu dela ikusi da, hidrolisi azido prozesuan gertatzen den zelulosa amorfoaren kanporatzearen ondorioz [21]. Alabaina, ZNK2 laginen kristaltasun indizea %73 dela ikusi da, hots ZNK1 laginena baino txikiagoa, eta CrI balioen beherakada honek, ZNK2 laginak isolatzeko erabili diren tratamendu baldintzek zelulosaren zonalde kristalinoak partzialki kaltetu ditzakela iradoki lezake [27]. Teixeira eta kideek [27] zelulosa nanokristalak azukre kanaberaren patsetik isolatu zituzten hidrolisi azido prozesuaren bitartez. Hidrogeno peroxidoaz eta NaOH disoluzioaren laguntzaz zurituri 5 g azukre kanaberaren patsa, 6 M den 100 ml H_2SO_4 erabiliz tratatu ziren 45 °C-tan eta 30 edo 75 minutuz irabiatuz. 75 minutuz irabiatu ziren zelulosa nanokristal laginak kristaltasun indizea txikiagoa aurkeztu zuen, zelulosaren zonalde kristalinoak partzialki kaltetuak izan zirela iradokiaz.

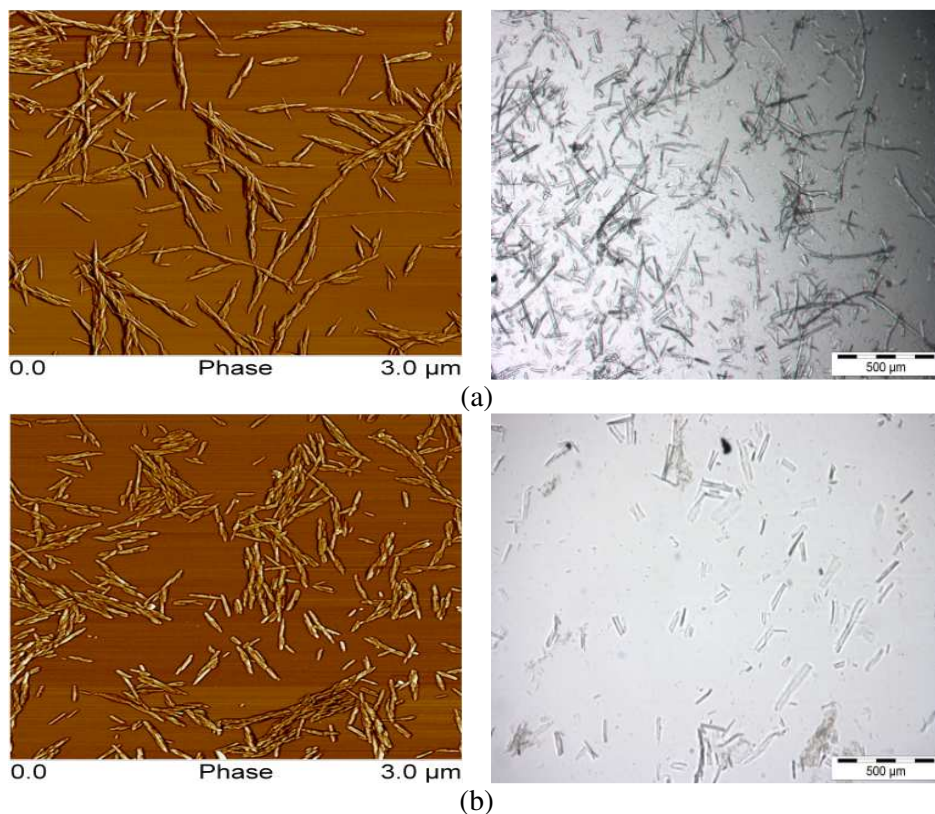
ZNK lagin ezberdinen dimentsio kristalinoak Scherrer-ren espresioa [28], **7.6. Ekuazioa**, erabiliz kalkulatu dira eta kasu honetan ere, XRD difraktogrametan aurki daitezkeen pikoen doitzea Origin 9 softwarearen laguntzaz burutu da, zehaztu diren piko nagusiekin *Lorentz* banaketa funtzioa erabiliaz [29]:

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad (7.6.)$$

non D_{hkl} hkl difrakzio planoarekiko elkarzuta den kristalaren dimentsioa den, λ X-izpien erradiazioren uhin zenbakia den ($\lambda = 015418$ nm); θ difrakzio angelua den; eta $\beta_{1/2}$ erreflexio pikoaren maximoaren erdiko balioan duen zabalera (FWHM) irudikatzen duen. Beraz, Scherrer-en espresioa erabiliz, zelulosazko nanokristal lagin bakoitzaren plano kristalografiko ezberdinen dimentsioak (D_{200} , $D_{1\bar{1}0}$ eta D_{110}) kalkulatu dira. ZNK1 laginak aurkezten duen (200), ($1\bar{1}0$) eta (110) plano kristalografikoen dimentsioak 5.4 nm, 4.3 nm eta 3.2 nm diren bitartean, hurrenez hurren, ZNK2 laginaren plano kristalografikoen dimentsioak 5.7 nm 5.2 nm eta 3.6 nm dira, hurrenez hurren.

7.3.3. Azterketa morfologikoa

Tratamendu ezberdinen ondoren lorturiko zelulosazko nanokristalen indar atomikoko mikroskopia (AFM) eta mikroskopia optikoko (MO) mikrografiak, **7.6. Irudian** azaltzen dira. AFM mikrografiek, tratamendu kimiko ezberdinen ostean zelulosa nanokristalen lorpena baieztatu dute. ZNK1 laginak aurkeztu duen luzera, zabalera eta altuera neurriak 238 ± 72 nm, 33 ± 5 nm eta 5 ± 2 nm izan dira, hurrenez hurren. Bestalde, ZNK2 laginak 196 ± 61 nm-ko luzera, 32 ± 5 nm-ko zabalera eta 5 ± 2 nm-ko altuera neurriak erakutsi ditu. AFM bidez lortu diren emaitzak kontuan hartuaz, ZNK laginen zabalera eta altuera neurriak ezberdinak direnez, lan honetan lorturiko zelulosazko nanokristalek, kuboide edo zilindro itxura izango dute. Kuboide itxurako nanokristalek lauki zuzen bat izango dute zeharkako azalera bezala eta aldiz, zilindro itxurako nanokristalaren zeharkako azalera, elipsoide bat izango da.



7.6. Irudia. Tratamendu baldintza ezberdinen ondorioz lorturiko nanokristalen AFMak ezkerretan eta mikroskopia optikoko irudiak eskuinetan: (a) ZNK1 eta (b) ZNK2.

Lorturiko luzera neurriak hauek bat datoz egunkari paperatik [21,30], *Eucalyptus urograndis* zuhatzetik zurituriko Kraft pulpatik [31,32], eta zuhaitz bigunetatik lorturiko Kraft pulpatik [31,33,34] isolaturiko nanokristalen luzera eta diametro balioekin. Hala eta guztiz ere azpimarratu behar da zelulosazko nanokristalak lortzeko erabili diren tratamenduez gain, zelulosa nanokristalak isolatzeko erabili den zelulosa iturriak ere zelulosa nanokristalen luzeran eragiten duela. Gainera, AFM laginak prestatzeko erabiltzen diren metodo ezberdinek ere nanokristalen luzera neurketetan eragin dezakete. Horrela, Kontturi eta Vuorinen-en [34] lanean iradoki zen bezala, AFM prestatzeko erabiltzen diren substratu ezberdinek (titanio, mika edota beira) nanokristalen luzera neurketetan eragin lezakete. Danial eta kideek [30] egunkari paperatik abiatuz isolatu zituzten zelulosazko nanokristalak, %60 H₂SO₄ disoluzioa erabiliz 45 °C-tan eta 60 minutuz. Hidrolisi azidoaren aurretik, egunkari papera %5 NaOH eta %2 NaClO

disoluzioez tratatu zuten. Transmisioko mikroskopia elektronikoaren (TEM) laguntzaz, nanokristalen morfologia aztertu zuten eta 3-10 nm diametroa eta 100-300 nm bitarteko luzerako nanokristalak lortu zituzten. Mohamed eta kideek [21], zelulosazko nanokristalak ere egunkari paperatik abiatuz isolatzea lortu zuten. Lehendabizi, egunkari papera %5 NaOH disoluzioz tratatu zuten eta ondoren NaClO₂ disoluzioaren laguntzaz egunkari papera zuritu egin zuten. TEM teknikaren laguntzaz, isolaturiko nanokristalen batezbesteko neurrien banaketa aztertu zuten eta nanokristalen zabalera, 5.78 ± 2.14 nm eta luzera aldiz, 121.42 ± 32.51 nm zirela argitaratu zuten, l/d erlazioa 21 izanik.

Zelulosa nanokristalen mikrografia optikoak aztertuz gero, zelulosa mikrozuntzak agertzen direla ikusi da zeinak tratamendu kimiko segidaren ostean, hainbat mikrozuntzek beraien egitura mantentzen dutela iradokitzen duen, batez ere ZNK1 laginaren kasuan. Bestalde, ZNK2 laginaren irudi optikoak, ia mikrozuntz guztien egitura apurtu egin dela erakusten du. Horrenbestez, zelulosazko lagin guztiek mikro eta nano tamainako zuntzak erakutsi dituzte.

Literaturan, zelulosazko nanokristalen lorpen etekin balio tarte zabala argitaratu izan da. Halaber, azpimarratu behar da, beste zenbait aldagaien artean, erabilitako hidrolisi azido baldintzak (tenperatura, denbora, kontzentrazioa...) eta nanokristalen lorpen etekin balioak kalkulatzeko erabilitako moduak, zelulosazko nanokristalen lorpen etekin balioen emaitzetan eragina duela. Horrela, lorturiko nanokristalen edo frakzio fina kalkulatzeko asmoz, Peyre eta kideek [35] deskribaturiko metodoa erabili da. Ondorioz, ZNK1 eta ZNK2 laginean lortu den zelulosazko nanokristalen lorpen etekin balioak %9 eta %17 inguru izan dira, hurrenez hurren, zeina alkali tratamenduaz trataturiko paper hondakinen masa lehorrarekiko kalkulatu den.

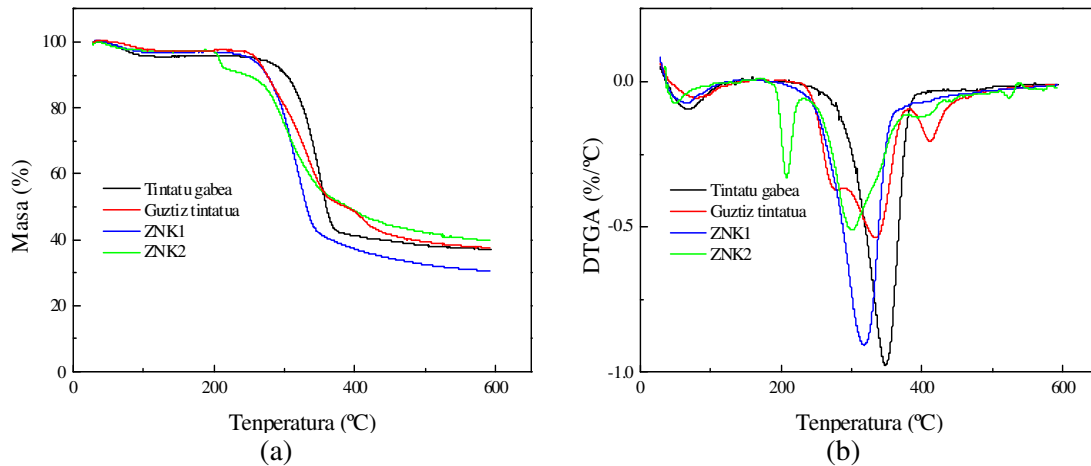
Hamad eta Hu-en [36] lanean zelulosako nanokristalak zurituriko Kraft paper pulpatik isolatu zituzten, %64 H₂SO₄ disoluzioa erabiliz 25 minutuz 45 °C-tan eta %22.4 ZNK

lorpen etekin balioa lortu zuten. Guo eta kideek [37] hidrolisi azidoan zehar ultrasonikazioak zelulosazko nanokristalen lorpen etekin balioetan zuen eragina aztertu zuten. Zelulosazko nanokristalak egur bigunetik eratorritako sulfito pulpatik isolatu zituzten, %64 H₂SO₄ disoluzioa erabiliz 45 °C-tan 45, 90 eta 120 minutuz. Ultrasonikaziorik gabeko hidrolisi azidoz lorturiko nanokristal lorpen etekin balioak %18.3, %59.7 eta %62.5 izan ziren 45, 90 eta 120 minutuz trataturiko kasuan, hurrenez hurren, eta ultrasonikazio tratamenduak nanokristalen lorpen etekin balioak nabarmen handitzen zituela ikusi zuten. Kontturi eta kideek [38] zelulosazko nanokristalak Whatman 1 iragazi paperatik isolatu zituzten, 4 M zen HCl disoluzioa erabiliz 80 °C-tan 225 minutuz eta nanokristalen lorpen etekin balioa %11.6 inguru zela erakutsi zuten.

Alabaina, nahiz eta ZNK2 izendaturiko zelulosazko laginak nanokristal lorpen etekin balio altuenak erakutsi, arestian XRD analisisian ikusi den moduan, ZNK2 laginean erabili diren tratamendu kimikoko baldintzek, zelulosa I polimorfismo kristalinoaren egitura zelulosa II polimorfismoan bilakatzeaz gain, zelulosaren egitura kristalinoa ere partzialki kaltetu lezakete eta ondorioz, erabilitako tratamendu kimikoak optimizatu egin behar direla iradoki da.

7.3.4. Analisi termograbitmetrikoa

Analisi termograbitmetrikoak, paper hondakinen eta lorturiko zelulosazko nanokristalen propietate termikoak aztertzeko burutu dira. **7.7. Irudiak**, paper hondakinen eta tratamendu baldintza ezberdinen ostean lortu diren zelulosazko nanokristalen analisi termograbitmetrikoaren (TGA) eta beraien deribatuen (DTGA) kurbak irudikatzen ditu.



7.7. Irudia. Hondakin paperen eta tratamendu baldintza ezberdinen ostean lortu diren zelulosazko nanokristalen (a) TGA eta (b) DTGA kurbak.

Termograma guztiek, masa galera bat erakusten dute 130 °C baino temperatura baxuagotan zeina uraren lurruntzearen erlazionaturik dagoen. Tintatu gabeko paper hondakinen termogramak behatuz gero, masa galera garrantzitsu bat ikusi daiteke 348 °C-tan zeina zelulosaren deskonposizioarekin erlazionaturik dagoen. Tintaturiko paper hondakinen termogramak, zelulosaren degradazioarekin erlazionaturiko masa galera 335 °C-tan ikusteaz gain, beste bi deskonposizio piko erakusten ditu 280 °C eta 410 °C-tan. Litekeena da bi piko hauek, tinten osagaien deskonposizioarekin erlazionaturik egotea, izan ere, tintatu gabeko paper hondakinen termogrametan ez baitira ikusten.

Tintatu gabeko eta tintaturiko paper hondakinaren, ZNK1 eta ZNK2 laginen hasierako degradazio tenperaturak (T_{onset}) ondorengoak dira: 301, 259, 277 eta 200 °C, hurrenez hurren. Lorturiko emaitzek, tintek paper hondakinaren egonkortasun termikoa txikiagotzen dutela iradokitzen dute. ZNK1 laginak, tintatu gabeko paper hondakinak aurkeztu duen antzeko TGA eta DTGA termogramak erakusten du. Hala eta guztiz ere, ZNK1 laginaren kasuan, T_{onset} balioak txikiagoak dira. Kumar eta kideek [39] azukre kanaberaren patsetik zelulosa isolatu eta ondoren, hidrolisi azido bitartez zelulosazko nanokristalak lortu zituzten, zelulosa %64 H_2SO_4 disoluzioarekin tratatuaz 45 °C-tan eta

60 minutuz. Analisi termograbitrikoari esker, nanokristalek egonkortasun txikiena aurkezten zutela ikusi zuten eta egonkortasun termiko honen erorketa nanokristalen nano tamaina eta muturreko kate libreen kopuru handitzearekin erlazionatu zuten. Alabaina, hasierako degradazio tenperatura txikiagoak lortzearen beste arrazoietakoa bat, hidrolisi azido prozesuaren ondoren zelulosa kateetan txertatzen diren sulfato taldeak izan litezke. Izan ere, sulfato taldeetan aberats diren zelulosa zonaldeak tenperatura baxuetan degradatzen diren bitartean, sulfato talde gutxiago txertaturik dauden zelulosa zonaldeak, termikoki egonkorragoak dira [27,39-41].

ZNK2 laginaren egonkortasun termikoa ZNK1 laginarena baino txikiagoa dela ikusi da. Gainera, ZNK2 laginaren termogramak degradazio prozesu berri bat aurkezten du 190-230 °C tartean, zeina pisu molekular txikiko azukre konposatuaren degradazioarekin erlazionatu den. Beraz, ZNK2 laginak lortzeko erabiltzen diren tratamendu baldintza ezberdinek, zelulosa kateak azukreetan depolimerizatu dutela iradokitzen du. Horrela, bibliografian ikusi denaren arabera, glukosaren degradazio maximoko tenperatura (T_{max}) 215-224 °C inguruan kokatzen da [42,43]. Mandal eta Chakrabarty [41] zelulosazko nanokristalak azukre kanaberaren patsetik abiatuz isolatu zituzten, %60 H_2SO_4 -tan zelulosa tratatuaz 5 h eta 50 °C-tan. Analisi termograbitrikoari esker, nanokristalak 249 °C-tan degradatzen hasi zirela ikusi zuten eta egonkortasun termikoaren erorketa, pisu molekularren murrizketarekin erlazionatu zuten. Kumar eta kideek [39] ere zelulosa nanokristalak 220-270 °C tenperatura tartean deskonposatzen hasten zirela ikusi zuten eta egonkortasun termikoaren beherakada hau, zelulosa kateen pisu molekularren murrizketarekin lotu zuten.

Bigarren degradazio prozesua, hots 300 °C inguruan ikusten dena, zelulosa kateen degradazioarekin lotu da. ZNK2 laginak aurkezten duen degradazio maximoko tenperatura, ZNK1 laginak aurkezten duen tenperatura baino zertxobait txikiagoa dela

ikusi da. 600 °C-tako hondakin kantitatea konparatuz gero, ZNK2 laginak ZNK1 laginak baino hondakin portzentaia handiagoa duela ikusi da. Gertakari honek, hidrolisi azidoaren ondoren ZNK2 laginean sulfato talde gehiago txertatu izana iradokitzen du [21,44,45]. ZNK2 laginaren antzeko TGA termogramak aurkitu dira beste zenbait zelulosa iturri eta hidrolisi azido baldintza ezberdinak erabiliz lortu diren zelulosazko nanokristalen kasurako [21,27,39-41].

7.3.5. Oinarrizko analisi kimikoa

7.2. Taulak paper hondakinen, alkali tratamendu ezberdinen ondoren eta zelulosazko nanokristalen kasurako lortu diren oinarrizko analisi kimiko emaitzak aurkezten ditu. Bestalde, konparaketa moduan, **7.2. Taulak** zelulosa puruak teorikoki edukiko lukeen balioak ere erakusten ditu.

Lagina	(N) %	(C) %	(H) %	(S) %	H/C (ratio atomikoa)
Zelulosa	0	44.44	6.17	0	1.67
Tintatu gabea	<0.1	34.78 ± 0.07	4.63 ± 0.01	<0.1	1.60
Gutziz tintatua	0.34	38.10 ± 0.10	5.40 ± 0.05	<0.1	1.70
%2 NaOH	<0.1	39.75 ± 0.21	5.73 ± 0.04	<0.1	1.73
%7.5 NaOH	<0.1	39.75 ± 0.53	5.67 ± 0.21	<0.1	1.71
ZNK1	<0.1	39.71 ± 0.79	5.64 ± 0.29	0.47 ± 0.03	1.70
ZNK2	<0.1	38.43 ± 0.71	5.35 ± 0.04	1.02 ± 0.20	1.67

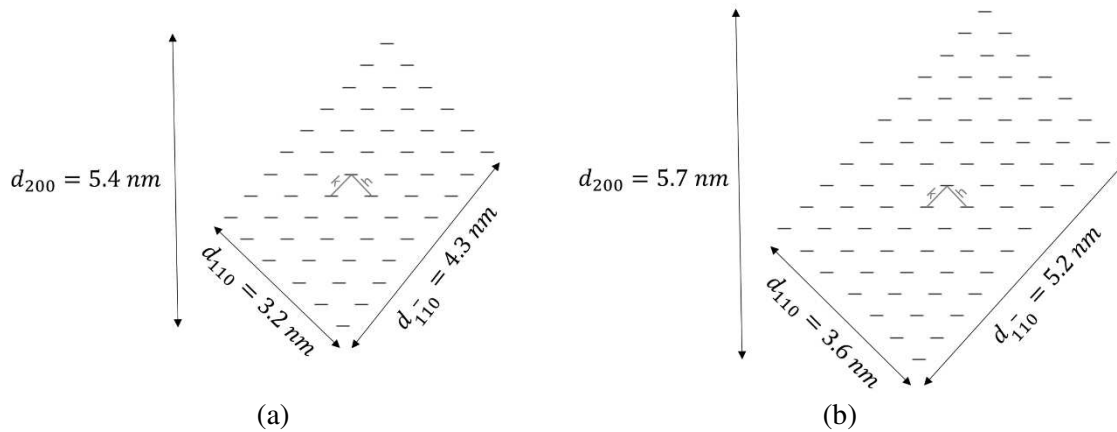
7.2. Taula. Zelulosa, hondakin papera eta zelulosazko nanokristal laginen oinarrizko analisi kimikoa.

Ikusi denaren arabera, alkali tratamenduaren osteko laginek aurkezten duten karbono eta hidrogeno portzentaiak areagotu egin dira, kaltzita eta tinten osagaiak partzialki kanporatuak izan direla iradokiaz, zeinak FTIR eta XRD emaitzetan ikusi denarekin bat datorren. Gutziz tintaturiko paper hondakinaren emaitzak erreparatuz, lagin

honek %0.34ko nitrogenu edukia aurkezten du eta baliteke, nitrogenu eduki hori tinten osagaietan aurkitzen diren konposatu nitrogenatuen ondorioz izatea. Lagin ezberdinen H eta C edukiak behatuz, lagin guztiek aurkezten dituzten karbono eta hidrogeno edukiak, zelulosak teorikoki aurkezten dituenak baino arinki txikiagoak direla ikusi da.

Zelulosazko nanokristalen kasurako izan ezik, beste laginek aurkezten duten sufre edukia mespretxagarria (< %0.1) dela baieztatu da. Horrela, ZNK1 laginak %0.47ko S edukia erakutsi duen bitartean, ZNK2 laginaren S edukia %1.02koa da. Oinarrizko analisi kimikoaren bitartez, ZNK2 laginean ikusi daitekeen S edukiaren gorakada, bat dator TGA emaitzetan lortu den hondakin kopurua handitzearekin, zeinak hidrolisi azidoaren ondoren, zelulosazko nanokristal laginetan sulfato erdi-ester taldeen txertatzea baieztatzen duen.

Scherrer espresioaren, **7.6. Ekuazioa**, bitartez kalkulaturiko zelulosazko nanokristal bakoitzaren $D_{1\bar{1}0}$ eta D_{110} plano kristalografiko ezberdinen dimentsioak kontuan hartuaz eta lorturiko ZNK laginek zelulosa I-en zelda unitarioa dutela onartuaz, nanokristal bakoitzaren barruan dauden glukosa kateen kopurua kalkulatu daiteke. Zelulosa I β monoklinikoaren egitura kristalino eta molekularra Nishiyama eta kideek [46] ikertu zuten eta beraien lanean, zelulosa I β zelda unitarioak $a = 0.7784$ nm, $b = 0.8201$ nm, $c = 1.038$ nm eta $\gamma = 96.5^\circ$ -ko dimentsioak aurkezten dituela ikusi daiteke. Lehendabizi, zelda unitarioaren h eta k luzerak (**7.8 Irudia**) kalkulatu behar dira eta horretarako, Al Kashi-ren formula erabili behar da Labet eta Thielemenas-en [47] lanean ikusi daitekeen moduan. Ondorioz, ZNK1 laginak 9x6 glukosa unitate dituen bitartean, ZNK2 laginak 11x7 glukosa unitate dituela iradoki da (110), (1 $\bar{1}$ 0) eta (200) plano espazioan, **7.8 Irudian** ikusi daitekeen moduan.



7.8. Irudia. XRD analisisiko datuak aintzat hartuaz zelulosa nanokristalenzako proposaturiko oinarritzko eskualde kristalinoaren eredu eskematikoa. Marra beltz bakoitzak zelulosa kate bat irudikatzen du. (a) ZNK1 eta (b) ZNK2.

Ordezkatzeko eskuragarri diren hidroxilo taldeak lau plano ezberdinetan, $(1\bar{1}0)$ eta (110) planoak, kokaturik daude eta hiru hidroxilo talde bakarrik egongo dira eskuragarri ordezkatzeko zelobiosa unitateko egitura kristalinoaren gainazalean, gerta litezkeen hidrogeno zubi lotura ezberdinak kontuan hartu gabe. Horrela, ZNK1 eta ZNK2 laginetan, 78 eta 92 hidroxilo talde egongo dira eskuragarri, hurrenez hurren. Zelulosa nanokristalen gainazal azalera espezifiko totala, $A_{totala(ZNK)}$, kalkulatzeko orduan, derrigorrezkoa da nanokristalek aurkezten duten zeharkako azalera kontuan hartzea. ZNK laginentzako kuboide eredu (lauki zuzena izango litzateke zeharkako azalera) aukeratzen bada, $A_{bakuna(ZNK)}$ eta $V_{bakuna(ZNK)}$ balioak 7.7. eta 7.8. Ekuazioak erabiliz kalkulatu behar dira, hurrenez hurren:

$$A_{bakuna(ZNK)} = 2(W + H)L \quad (7.7.)$$

$$V_{bakuna(ZNK)} = WHL \quad (7.8.)$$

Bestetik, ZNK laginek zilindro itxura (elipsoidea izango litzake zeharkako azalera) dutela kontsideratzen bada, orduan $A_{bakuna(ZNK)}$ eta $V_{bakuna(ZNK)}$ balioak 7.9. eta 7.10. Ekuazioen laguntzaz kalkulaturiko lirateke, hurrenez hurren:

$$A_{bakuna(ZNK)} = [2\pi H + (4(W - H))]L \quad (7.9.)$$

$$V_{bakuna (ZNK)} = \pi WHL \quad (7.10.)$$

Beraz, lorturiko ZNK1 eta ZNK2 laginen ordezkapena mailaren balioak %5.7 eta %11.8 izan dira, hurrenez hurren, nanokristalak kuboideak direla suposatuz. Aldiz, zilindro itxura duten ZNK1 eta ZNK2 laginen ordezkapen maila %9.6 eta %19.7 izan da, hurrenez hurren.

7.4. Ondorioak

Tratamendu kimiko ezberdinak erabiliz, iturri merke eta egokia den hondakin paperatik, zelulosa nanokristalak isolatu dira. AFM teknikaren bidez, erabili diren tratamendu kimikoak zelulosazko nanokristalak isolatzeko egokiak direla baieztatu da. FTIR espektroskopiaren eta XRD tekniken laguntzaz, alkali tratamenduek kaltzita eta tinten hainbat osagaiak ia bere osotasunean kanporatzen dituztela frogatu da. Gainera, XRD emaitzen arabera, ZNK1 laginaren difraktogramak, zelulosa I polimorfismo kristalinoaren egitura bakarrik erakusten du eta kristaltasun indizea %42 handitu da hasierako paper hondakin laginarekiko. Aldiz, ZNK2 laginaren difraktogramak, zelulosa I eta zelulosa II polimorfismo kristalinoen egiturarekin zerikusia duten pikoak erakusten ditu, ZNK2 laginean kristaltasun indizearen balioak txikituaz. Gainera, ZNK2 laginak aurkezten duen egonkortasun termikoa ZNK1 laginarena baino baxuagoa da, zeina zelulosa kateen depolimerizazioaren ondorioz lortzen diren azukreen degradazioarekin edota hidrolisi azidoaren ondoren zelulosa kateetan txertatzen diren sulfato taldeekin erlazionatu daitekeen. ZNK1 eta ZNK2 laginak mikro eta nano tamainako zelulosa partikulaz osaturik daude eta zelulosa nanokristalen lorpen etekin balioa %9 eta %11 inguru izan da, hurrenez hurren. Halaber, arestian aipatu bezala, ZNK2 laginaren kristaltasun indizea ZNK1 laginarena baino txikiagoa denez, lan honetan lorturiko emaitzek, ZNK2 laginak isolatzeko erabili diren tratamendu kimikoko baldintzek

zelulosa I→zelulosa II-an eraldatzeaz gain, zelulosaren zonalde kristalinoak partzialki kaltetu daitezkeela iradokitzen dute. Ondorioz, tratamendu kimiko ezberdinen baldintzak optimizatu egin behar direla iradoki da, non helburu nagusia nano frakzio gehiago isolatzea izango den zelulosaren egitura kristalinoa gutxien kaltetuaz.

7.5. Bibliografia

- [1] Revol JF, Bradford H, Giasson J, Marchessault RH, Gray DG. *Int J Biol Macromol* (1992);**14**:170-2.
- [2] Beck-Candanedo S, Roman M, Gray DG. *Biomacromolecules* (2005);**6**:1048-54.
- [3] Mukherjee SM, Woods HJ. *Biochim Biophys Acta* (1953);**10**:499-511.
- [4] Kvien I, Tanem BS, Oksman K. *Biomacromolecules* (2005);**6**:3160-5.
- [5] Rueda L, Saralegui A, Fernández d´Arlas B, Zhou Q, Berglund LA, Corcuera MA, Mondragon I, Eceiza A. *Carbohydr Polym* (2013);**92**: 751-7.
- [6] Lin, N., Dufresne, A. *Nanoscale* (2014);**6**:5384-93.
- [7] Gu, J.; Catchmark, M.; Kaiser, E. Q.; Archibald, D. D. *Carbohydr Polym* (2013);**92**:1809-16.
- [8] Yuen CWM, Ku SKA, Choi PSR, Kan CW, Tsang SY. *Res J Text Apparel* (2005);**9**:26-38.
- [9] Lambert JB, Shurvell HF, Lightner DA, Cooks RG. In *Organic Structural Spectroscopy*; Prentice-Hall:Upper Saddle River, New Jersey, **1998**.
- [10] Bosh-Reig F, Gimeno-Adelantado JV, Moya-Moreno MCM. *Talanta* (2002);**58**:811-21.
- [11] Xu B, Poduska KM. *Phys Chem Chem Phys* (2014);**16**:17634-9.
- [12] Udriștioiu FM, Tănase IG, Bunaciu AA, Aboul-Enein HY. *Appl Spectrosc Rev* (2012);**47**:550-7.
- [13] Dhar P, Tarafder D, Kumar A, Katiyar V. *RSC Adv* (2015);**5**:60426-40.
- [14] Gwon JG, Lee SY, Doh GH, Kim JH. *J Appl Polym Sci* (2010);**116**:3212-9.
- [15] Yue Y, Han G, Wu Q. *BioResources* (2013);**8**:6460-71.
- [16] Sèbe G, Ham-Pichavant F, Ibarboure E, Koffi ALC, Tingaut P. *Biomacromolecules* (2012);**13**:570–8.

- [17] Brinkmann A, Chen M, Couillard M, Jakubek Z J, Leng T, Johnston LJ. *Langmuir* (2016);**32**:6105-14.
- [18] Yue Y, Han J, Han G, Zhang Q, French AD, Wu Q. *Carbohydr Polym* (2015);**133**:438-47.
- [19] French AD. *Cellulose* (2014);**21**:885-96.
- [20] Rahman MA, Oomori T. *J Cryst. Growth* (2008);**310**:3528-34.
- [21] Mohamed MA, Salleh WNW, Jaafar J, Asri SE, Ismail AF. *RSC Adv* (2015);**5**:29842-9.
- [22] Jin E, Guo J, Yang F, Zhu Y, Song J, Jin Y, Rojas JO. *Carbohydr Polym* (2016); **143**:327-35.
- [23] Oh YS, Yoo DI, Shin Y, Kim HC, Kim HY, Chung YS, Park WH, Youk JH. *Carbohydr Res* (2005);**340**:2376-91.
- [24] He J, Cui S, Wang SY. *J Appl Polym Sci* (2008);**107**:1029-38.
- [25] Park S, Baker JO, Himmel ME, Parilla PA, Johnson DK. *Biotechnol Biofuels* (2010);**3**:1-10.
- [26] Hermans PH, Hermans JJ, Vemaas AJ, Weidinger J. *J Polym Sci* (1948);**3**:1-9.
- [27] Teixeira EM, Bondancia TJ, Teodoro KBR, Correa AC, Marconcini JM, Mattoso LHC. *Ind Crops Prod* (2011);**33**:63-6.
- [28] Scherrer P. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Klasse* (1918);**2**:98-100.
- [29] Lu, P., Hsieh, Y. L. *Carbohydr. Polym.* (2012);**87**:564-573.
- [30] Danial WH, Majid ZA, Muhid MNM, Triwahyono S, Bakar MB, Ramli Z. *Carbohydr Polym* (2015);**118**:165-9.
- [31] Beck-Candanedo S, Roman M, Gray DG. *Biomacromolecules* (2005);**6**:1048-54.
- [32] Neto WPF, Silverio HA, Vieira JG, Alves HCS, Pasquini D, Assunção RMN, Dantas NO. *Macromol Symp* (2012);**319**: 93-8.

- [33] Araki J, Wada M, Kuga S, Okano T. *Colloids Surf, A* (1998);**142**:75-82.
- [34] Konturi E, Vuorinen T. *Cellulose* (2009);**16**:65-74.
- [35] Peyre J, Paakkonen T, Reza M, Kontturi E. *Green Chem* (2015);**17**:808-11.
- [36] Hamad WY, Hu,, TQ. *Can J Chem Eng* (2010);**88**:392-402.
- [37] Guo J, Guo X, Wang S, Yin Y. *Carbohydr Polym* (2016), **135**, 248-55.
- [38] Kontturi E, Meriluoto A, Penttilä PA, Baccile N, Malho J.M, Potthast A, Rosenau T, Ruokolainen J, Serimaa R, Laine J, Sixta H. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2016), **55**, 14455-8.
- [39] Kumar A, Negi YS, Choudhary V, Bhardwaj NKJ. *Mater Phys Chem* (2014);**2**:1-8.
- [40] Li R, Fei J, Cai Y, Li Y, Feng J, Yao J. *Carbohydr Polym* (2009);**76**:94-9.
- [41] Mandal A, Chakrabarty D. *Carbohydr Polym* (2011);**86**,:1291-9.
- [42] OrsiF. *J Therm Anal* (1973);**5**:329-35.
- [43] Saavedra-Leos MZ, Alvarez-Salaz C, Esneider-Alcalá MA, Toxqui-Terán A, Pérez-García SA, Ruiz-Cabrera MA. *CyTA-J Food* (2012);**10**:258-67.
- [44] Roman M, Winter WT. *Biomacromolecules* (2004);**5**:1671-7.
- [45] Johar N, Ahmad I, Dufresne A. *Ind Crops Prod* (2012);**40**:232-8.
- [46] Nishiyama, Y.; Langan, P.; Chanzy, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9074-82.
- [47] Labet, M.; Thielemans, W. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 679-84.

8. ATALA

ONDORIO OROKORRAK, ETORKIZUNERAKO LAN-ILDOAK

ETA ARGITALPENAK

8.1. Ondorio orokorrak

Sisal zuntzen gainazal eraldaketa

- Alkali tratamenduak, osagai ez-zelulosikoak kanporatu eta sisal zuntzen egituraren barruan hutsuneak sortzen ditu.
- Silano tratamenduak, sisal zuntzen polartasuna txikitzen du sisal zuntzak arinki hidrofoboagoak bilakatuz.
- Nahiz eta gainazal tratamendu guztiek sisal zuntzen trakzio propietateak kaltetu, PLA/sisal zuntz arteko atxikidura hobetzen dute.

PLA/sisal zuntz konpositeen propietate mekanikoak eta ur absortzioa

- Gainazal tratamenduen ondorioz, PLA/sisal zuntz konpositeen trakzio propietateak hobetu egin dira.
- Alkali trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeen trakzio erresistentziaren estimazioa egiteko orduan, ez da doitze onik lortzen balio esperimetal eta teorikoen artean “*pull-out*” saiakera bidez lorturiko aldearteko ebakidura erresistentzia balioak erabiltzean.
- Alkali trataturiko zuntzen trakzio saiakera bidez lorturiko modulu elastiko balioek ez dute balio konpositeen modulu elastikoen balioen estimazioa egiteko.
- Propietate mekanikorik hoberenak alkali eta NaOH+silano tratamenduaz trataturiko zuntzez indarturiko konpositeek aurkeztu dituzte non litekeena den alkali tratamenduak eraturiko hutsuneak PLAz betetzea injekzio moldeaketan, PLA eta sisal zuntzen arteko elkarlotze mekanismoa hobetuz.
- PLA/NaOH+silano sisal zuntz konpositeek aurkeztu dute difusio koefiziente txikiak, beraz NaOH+silano tratamendua ur absortzio abiadura txikitzeko tratamendu egokiena da. Alabaina, denbora luzetara konposite guztiek antzeko ur absortzio profilak erakutsi dituzte.

- Ur absortzioak PLA/sisal zuntz arteko atxikidura kaltetu eta ondorioz konpositeen propietate mekanikoen erorketa sortarazten du.

Landare-olioez plastifikaturiko eta sisal zuntzez indarturiko PLA nahasteak

- Epoxidatu gabeko eta epoxidaturiko landare-olioek, PLA plastifikatu dute.
- Epoxidaturiko olio eta PLA nahasteek, epoxidatu gabeko nahasteek baino trakzio eta jotze propietate handiagoak erakutsi dute.
- PLA/epoxidatu gabeko eta PLA/ESBO nahasteek fase bereizketarekin loturiko mikrozuoloak aurkeztu dituzte, hala ere, epoxidaturiko olioek aurkezten duten nahasgarritasuna epoxidatu gabeko olioena baino hobea da.
- PLA/ELO nahasteak nagusiki fase bakarreko morfologia erakutsi du zeinak PLA eta ELO nahaskorrak direla iradokitzen duen.
- Plastifikatzaileak gehitu ostean, jatorrizko PLAREN kristalizazio abiadura azkartu egin den arren, PLAREN kristaltasun maila apenas handitu da.
- Sisal zuntzak plastifikaturiko nahastei gehitzeak kristaltasun maila, trakzio eta jotze propietateak hobetzen ditu.
- PLA/ELO/sisal zuntz konpositeak jatorrizko PLAREN hausturako deformazio eta trakzio modulu balioak %70 eta %30 hobetzen ditu, hurrenez hurren, PLAREN trakzio eta jotze erresistentziak antzekoak mantenduaz.

Poli(azido laktikoa)n oinarrituriko sistemen suberaketa

- Sisal zuntzek nukleazio eragile moduan jokatzen dute eta gainazal tratamendu ezberdinen artean ez dago diferentzia azpimarragarririk.
- Suberaketa prozesuak, laginen kristaltasun maila nabarmenki handitzen du.

- Nahiz eta suberaketa prozesuak jatorrizko PLAren trakzio propietateak hobetu, ez da joera berdina ikusi plastifikatu gabeko PLA/sisal zuntz konpositeetan, non suberaketa prozesuak PLA eta sisal zuntzen aldeartean pitzadurak sortzen dituen.

- Suberaketa prozesuak, PLA/epoxidatu olio/sisal zuntz konpositeen trakzio propietateak ez ditu kaltetu eta suberaturiko laginek, suberatu gabeko jatorrizko PLAk aurkeztu dituen antzeko trakzio erresistentzia eta haustura deformazio balioak erakutsi dute baina %80 handiagoa den modulu elastikoa aurkeztuaz.

Almidoi termoplastikoa eta zelulosa nanozuntzetan oinarritutako konpositeak

- Bai plastifikatzaileen laguntzaz baita prozesaketa baldintza egokiak erabiliaz ere, almidoi termoplastikoa lortu da.

- Propietate mekaniko interesgarrienak eman dituen almidoi termoplastikoa, 60 g almidoiz eta glizerina/ura erlazio 0.25 den nahasteak erakutsi ditu.

- Landare zuntzetatik isolaturiko zelulosa nanozuntzen gehitzeak, almidoi termoplastikoaren propietate mekanikoen hobekuntza dakar eta hobetze maximoa %0.5 zelulosa nanozuntz edukiarentzat lortu dira.

- %0.5 baino nanozuntz eduki handiagoen kasurako, nanozuntz pilaketak sortzen dira almidoi termoplastikozko matrizean.

Hondakin paperatik isolaturiko nanokristalak

- Tratamendu kimiko ezberdinak erabiliz, hondakin paperatik zelulosa nanokristalak isolatu dira.

- Alkali tratamenduak, kaltzita eta tinten hainbat osagai ia bere osotasunean kanporatzen dituzte.

- %2 NaOH eta ondorengo hidrolisi azido baldintzek ez dute zelulosa I egitura kristalinoa eraldatzen eta lorturiko nanokristalen kristaltasun indizea %42 handitzen da hasierako hondakin paperarekin konparatuz.
- %7.5 NaOH eta ondorengo hidrolisi azido baldintzek, zelulosa I → zelulosa IIan eraldatu dute partzialki eta nanokristalen egitura kristalinoa kaltetzen dute.
- ZNK2 laginak egonkortasun kimiko txikiagoa erakusten du zeren erabilitako tratamendu balditzek zelulosa depolimerizatu dezakete pisu molekular txikiko azukreak sortuz.
- ZNK1 eta ZNK2 laginak mikro eta nano tamainako zelulosa partikulaz osaturik daude eta zelulosa nanokristalen lorpen etekin balioa %9 eta %11 inguru izan da, hurrenez hurren.
- Tratamendu kimiko ezberdinen baldintzak optimizatu egin behar dira non helburu nagusia nano frakzio gehiago isolatzea izango den zelulosaren egitura kristalinoa gutxien kaltetuaz.

8.2 Etorkizunerako lan-ildoak

- Paper hondakinetatik isolatutako zelulosazko nanozuntzak erabiliaz, poli(azido laktikoa) (PLA) eta almidoi termoplastikoa (TPS) matrizeetan oinarritutako bionanokonpositeen prestaketa.
- PLA eta nanozelulosan oinarritutako nanokonpositeen prozesaketa eta prestaketarako bide ezberdinak lantzea. Alde batetik, PLA/nanozelulosa “*masterbatch*”-en prestaketa disolbatzaile trukaketa estrategia erabiliaz eta ondorengo diluzioa urturiko PLAn. Bestetik, nanozelulosa suspentsioak liofilizatzea eta ondoren urturik dagoen PLAn gehitzea prozesaketan.
- Epoxidaturiko landare (linazi eta soia) olio plastifikaturiko nanokonpositeak prestatzea eta ezaugarritzea.

- Suberaketa baldintza ezberdinak ikertzea eta baldintza horiek, plastifikaturiko eta plastifikatu gabeko konpositeetan duten eragina aztertzea.

8.3. Argitalpen eta kongresuen zerrenda

Lan honetan zehar lorturiko emaitzak ondorengo aldizkari, liburu eta kongresu zientifikoetan aurkeztu dira:

Argitalpenen zerrenda

Egileak	Orue A, Eceiza A, Peña-Rodríguez C, Arbelaiz A
Izenburua	Preparation and characterization of poly(lactic acid) plasticized with vegetable oils and reinforced with sisal fibers
Aldizkaria	Industrial Crops and Products
ISSN	0926-6690
Urtea	2017 (<i>berrikuspenean</i>)
Inpaktu-faktorea	3.449 (JCR 2015)
Sailkapena	2/14 (Agricultural engineering) 6/83 (Agronomy)
Egileak	Orue A, Santamaria-Echart A, Eceiza A, Peña-Rodríguez C, Arbelaiz A.
Izenburua	Office Waste Paper as Cellulose Nanocrystals source
Aldizkaria	Journal of Applied Polymer Science (doi:10.1002/app.45257)
ISSN	0021-8995
Urtea	2017
Inpaktu-faktorea	1.866 (JCR 2015)

Sailkapena	35/85 (Polymer Science)
Egileak	Orue A, Corcuera MA, Peña-Rodríguez C, Eceiza A, Arbelaiz A.
Izenburua	Bionanocomposites based on thermoplastic starch and cellulose nanofibers
Aldizkaria	Journal of Thermoplastic Composite Materials 29, 817-32
ISSN	0892-7057
Urtea	2016
Inpaktu-faktorea	0.922 (JCR 2015)
Sailkapena	16/25 (Materials science, composites)
Egileak	Orue A, Eceiza A, Peña-Rodríguez C, Arbelaiz A.
Izenburua	Water Uptake Behavior and Young Modulus Prediction of Composites based on Treated Sisal Fibers and Poly(lactic acid)
Aldizkaria	Materials 9, 400
ISSN	1996-1944
Urtea	2016
Inpaktu-faktorea	2.728 (JCR 2015)
Sailkapena	63/271 (Materials science, multidisciplinary)
Egileak	Orue A, Jauregi A, Unsuain U, Labidi J, Eceiza A, Arbelaiz A.
Izenburua	The effect of alkaline and silane treatments on mechanical properties and breakage of sisal fibers and poly(lactic acid)/sisal fiber composites

Aldizkaria	Composites Part A-Applied Science and Manufacturing 84, 186-95
ISSN	1359-835X
Urtea	2016
Inpaktu-faktorea	3.719 (2015)
Sailkapena	2/42 (Engineering, manufacturing) 4/25 (Materials science, composites)
Egileak	Orue A, Jauregi A, Peña-Rodríguez C, Labidi J, Eceiza A, Arbelaiz A.
Izenburua	The effect of surface modifications on sisal fiber properties and sisal/poly(lactic acid) interface adhesion
Aldizkaria	Composites Part B-Engineering 73, 132-8
ISSN	1359-8368
Urtea	2015
Inpaktu-faktorea	3.850 (JCR 2015)
Sailkapena	3/25 (Materials science, composites) 4/85 (Engineering, multidisciplinary)
Egileak	Orue A, Eceiza A, Peña-Rodríguez C, Arbelaiz A.
Izenburua	Pretreatments of Natural Fibers for Polymer Composite Materials
Liburua	Lignocellulosic Composite Materials
ISSN	
Kapitulu zenbakia	4. Kapituluua,
Argitaletxea	Springer International Publishing AG, Cham

Urtea	2017 (Publikatzeke)
Egileak	Arbelaiz A, Mondragon G, Orue A, Peña-Rodriguez C Eceiza A.
Izenburua	Bionanocomposites based on Biopolymers and Nanocellulose
Liburua	Nanocellulose, Cellulose Nanofibers and Cellulose Nanocomposites: Synthesis and Applications
ISSN	978-1-63483-860-3
Kapitulu zenbakia	14. Kapituluua, 333-363
Argitaletxea	Nova Science Publishers
Urtea	2016

Kongresuen zerrenda

Egileak	Orue A, Eceiza A, Peña-Rodriguez C, Arbelaiz A
Izenburua	Estudio de los sistemas basados en poliácido láctico y aceites vegetales
Kongresua	XII Congreso Nacional de Materiales Compuestos, Matcomp17
Parte-hartzea	Ahozko komunikazioa
Urtea	2017
Lekua	Donostia, Espainia
Egileak	Orue A, Peña-Rodriguez C, Santamaria-Echart A, Mondragon G, Eceiza A, Arbelaiz A
Izenburua	Obtención de Nanocelulosa a partir del Papel Reciclado
Kongresua	XIV Reunión del Grupo Especializado de Polímeros, GEP2016
Parte-hartzea	Posterra

Urtea	2016
Lekua	Burgos, Espainia
Egileak	Arbelaiz A, Manterola J, Orue A, Calvo T, Santamaria-Echart A, Larraza I, Peña-Rodriguez C, Corcuera MA, Eceiza A
Izenburua	Poli(azido laktikoa) eta Poliuretano termoplastiko nahasketen ezaugarritzea
Kongresua	Materialen Zientzia eta Teknologia III. Kongresua
Parte-hartzea	Posterra
Urtea	2016
Lekua	Markina-Xemein, Espainia
Egileak	Orue A, Peña-Rodriguez C, Santamaria-Echart A, Mondragon G, Eceiza A, Arbelaiz A
Izenburua	Paper Birziklatutik Zelulosazko Nanokristalen erauztea
Kongresua	Materialen Zientzia eta Teknologia III. Kongresua
Parte-hartzea	Posterra
Urtea	2016
Lekua	Markina-Xemein, Espainia
Egileak	Orue A, Peña-Rodriguez C, Santamaria-Echart A, Mondragon G, Eceiza A, Arbelaiz A
Izenburua	Papel Reciclado como Fuente de Celulosa para la extracción de Nanocristales de Celulosa
Kongresua	XIV Congreso Nacional de Materiales, 2016 CNMAT

Parte-hartzea	Ahozko komunikazioa
Urtea	2016
Lekua	Gijón, Espainia
Egileak	Peña-Rodriguez C, Orue A, Mondragon G, Gonzalez A, Arbelaiz A, Eceiza A,
Izenburua	Influence of different tannins on gelatin films properties
Kongresua	BIOPOL 2015 - 5 th International Conference on Biobased and Biodegradable Polymers
Parte-hartzea	Posterra
Urtea	2015
Lekua	Donostia, Espainia
Egileak	Orue A, Peña-Rodriguez C, Mondragon G, Labidi J, Eceiza A, Arbelaiz A
Izenburua	Influence of Surface Treatments and Annealing Processes on the Dynamic-Mechanical and Thermal Properties of Sisal fiber/Poly(Lactic acid) composites
Kongresua	BIOPOL 2015 - 5 th International Conference on Biobased and Biodegradable Polymers
Parte-hartzea	Posterra
Urtea	2015
Lekua	Donostia, Espainia

Egileak	Orue A, Peña-Rodríguez C, Corcuera MA, Labidi J, Eceiza A, Arbelaiz A
Izenburua	Bionanocomposites based on Thermoplastic Starch and Cellulose Nanofibers
Kongresua	5 th Workshop in Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry
Parte-hartzea	Posterra
Urtea	2015
Lekua	Donostia, Espainia
Egileak	Orue A, Santamaria-Echart A, Peña-Rodríguez C, Labidi J, Eceiza A, Arbelaiz A
Izenburua	Composites basados en poli(ácido láctico) y fibras de sisal
Kongresua	XI Congreso Nacional de Materiales Compuestos, Matcomp15
Parte-hartzea	Ahozko komunikazioa
Urtea	2015
Lekua	Móstoles, Espainia
Egileak	Orue A, Peña-Rodríguez C, Corcuera MA, Eceiza A, Arbelaiz A
Izenburua	Almidoi Termoplastikoaren prozesaketa eta karakterizazioa
Kongresua	Materialen Zientzia eta Teknologia II. Kongresua
Parte-hartzea	Posterra
Urtea	2014
Lekua	Donostia, Espainia

Egileak Arbelaiz A, Orue A, Jauregi A, Mondragon G, Peña-Rodriguez C, Eceiza A

Izenburua Composites basados en fibras de sisal y matriz de poli(ácido láctico)

Kongresua X Congreso Nacional de Materiales Compuestos, Matcomp13

Parte-hartzea Ahozko komunikazioa

Urtea 2013

Lekua Algeciras, Espainia

Egileak Orue A, Arbelaiz A, Peña-Rodriguez C, Corcuera MA, Eceiza A

Izenburua Bionanocomposites basados en almidón termoplástico y nanorefuerzo de celulosa

Kongresua X Congreso Nacional de Materiales Compuestos, Matcomp13

Parte-hartzea Ahozko komunikazioa

Urtea 2013

Lekua Algeciras, Espainia

9. ATALA
ERANSKINAK

9.1. Irudien zerrenda

1. Atala. Berrikuspen bibliografikoa

- 1.1. Irudia.** Zuntz naturalen sailkapena.
- 1.2. Irudia.** Landare zuntz-unitario baten egituraren irudi eskematikoa.
- 1.3. Irudia.** Zelulosaren unitate errepikakorra.
- 1.4. Irudia.** (a) Zelulosa nanozuntz erdi-kristalinoaren egitura eta (b) hidrolisi azidoz isolaturiko zelulosa nanokristalen irudi eskematikoa.
- 1.5. Irudia.** Hemizelulosa osatzen duten azukre nagusiak.
- 1.6. Irudia.** Ligninaren hiru osagai nagusiak.
- 1.7. Irudia.** (a) amilosa eta (b) amilopektina polisakaridoen egitura.
- 1.8. Irudia.** Almidoi pikorren egituraren irudi eskematikoa.
- 1.9. Irudia.** Nekazari baliabideetatik abiatuz bioplastifikatzaileak lortzeko iturri ezberdinak.
- 1.10. Irudia.** (a) Oinarrizko triglizeridoaren eta (b) epoxidaturiko olioaren egituraren irudi eskematikoa.
- 1.11. Irudia.** Konpositeetan erabili daitezkeen matrizeen sailkapena.
- 1.12. Irudia.** Zuntzen gainazala eraldatzeko erabiltzen diren tratamendu nagusiak.
- 1.13. Irudia.** Silano agente kimiko baten oinarrizko egitura.
- 1.14. Irudia.** Silano agente kimikoa eta zuntz lignozelulosikoen kasurako proposaturiko erreakzio eskema.

2. Atala. Sisal zuntzen gainazal eraldaketa

- 2.1. Irudia.** Zuntzen trakzio propietateak neurtzeko erabilitako laginak.

2.2. Irudia. (a) “*Pull-out*” saiakuntzan erabilitako laginaren irudi optikoa eta (b) irudi eskematikoa.

2.3. Irudia. Tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen FTIR espektroak:

(a) tratatu gabea, (b) silanoa, (c) NaOH eta (d) NaOH+silanoa.

2.4. Irudia. Tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen (a) TGA eta (b) DTGA termogramak.

2.5. Irudia. Tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen irudi optikoak:

(a) tratatu gabea, (b) silanoa, (c) NaOH eta (d) NaOH+silanoa.

2.6. Irudia. Jatorrizko PLAn eta sisal zuntzen ukipen angeluen balioak eta ur tantaren absortzioa denbora tarte ezberdinetan.

2.7. Irudia. Zuntz luzera ezberdinetan lorturiko trakzio erresistentzia balioak bi parametrodun Weibull banaketa probabilitate funtzioari egokituta: (a) 5 mm, (b) 10 mm, (c) 20 mm eta (d) 40 mm.

2.8. Irudia. Alkali tratamenduak sisal zuntzen egiturari sor lezaken balizko eraginaren irudi eskematiko: (a) zuntz tratatu gabea eta (b) alkali tratamenduaz trataturiko zuntza.

2.9. Irudia. Sisal zuntza/PLA sistemen “*pull-out*” kurbak.

2.10. Irudia. Aldearte ebakidura erresistentzia balioak bi parametrodun Weibull probabilitate banaketa funtzioari egokituta eta zuntz gainazal tratamenduaren funtzio.

3. Atala. PLA/sisal zuntz konpositeen propietate mekanikoak eta ur absortzioa

3.1. Irudia. PLA/sisal zuntz konpositeak prestatzeko erabilitako prozeduraren irudi eskematikoa.

3.2. Irudia. Tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzez indarturiko konpositeen trakzio propietate espezifikoak: (a) trakzio erresistentzia, (b) modulua eta (c) hausturako deformazioa.

3.3. Irudia. Jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen hausturako gainazalaren SEM mikrografiak handitze ezberdinetan: (a-b) PLA, (c-d) tratatu gabea, (e-f) silanoa, (g-h) NaOH, (i-j) NaOH+silano.

3.4. Irudia. NaOH+silano sisal zuntzez indarturiko konpositearen SEM mikrografia x1000-ko handitzean.

3.5. Irudia. Tratatu gabeko sisal zuntzen edukiaren eragina zenbakizko banaketan: (a) luzera eta (b) diametroa.

3.6. Irudia. Gainazal tratamendu ezberdinen eragina zenbakizko banaketan %30 sisal zuntzez osatutako konpositeentzat: (a) luzera eta (b) diametroa.

3.7. Irudia. PLA/sisal zuntzen konpositeen trakzio erresistentzia balio esperimentalen eta teorikoen alderatzea: (a) tratatu gabea, (b) silanoa, (c) NaOH eta (d) NaOH+silano.

3.8. Irudia. PLA/sisal zuntz konpositeen modulu balioen estimazioa zuntzen Young modulu balio esperimentalak erabiliz: (a) tratatu gabea, (b) silanoa, (c) NaOH eta (d) NaOH+silano.

3.9. Irudia. PLA/sisal zuntz konpositeen modulu balioen kalkulua estrapolaturiko sisal zuntzen Young modulu balio erabiliz: (a) tratatu gabea, (b) silanoa, (c) NaOH eta (d) NaOH+silano.

3.10. Irudia. Gainazal tratamendu eta zuntz eduki ezberdinez osaturiko PLA/sisal zuntz konpositeen ur absortzio profilen bilakaera: (a) %20, (b) %30 eta (c) %40. Ikurren izendapena: (□) PLA, (○) tratatu gabea, (△) silano, (▽) NaOH eta (◇) NaOH+silano.

3.11. Irudia. Ur absortzioaren ondoren lorturiko PLA/sisal zuntz konpositeen gainazal hausturaren SEM mikrografiak handitze ezberdinetan: (a-b) tratatu gabea, (c-d) silano, (e-f) NaOH eta (g-h) NaOH+silano.

4. Atala. Landare-olioez plastifikaturiko eta sisal zuntzez indarturiko PLA nahasteak

4.1. Irudia. Landare-olio ezberdinez plastifikaturiko PLA nahasteen migrazio saiaketak: (a) PLA/LO; (b) PLA/ELO; (c) PLA/SBO eta (d) PLA/ESBO.

4.2. Irudia. Jatorrizko PLAREN eta landare-olio ezberdinez plastifikaturiko PLA sistemen trakzio eta jotze propietateak: (a) hausturako deformazioa, (b) Young modulua, (c) trakzio erresistentzia eta (d) jotze erresistentzia

4.3. Irudia. Jotze saiaketaz apurturiko jatorrizko PLAREN eta plastifikaturiko PLA nahasteen gainazalen SEM mikrografiak: (a-b) PLA, (b-c) PLA/LO, (e-f) PLA/ELO, (g-h) PLA/SBO eta (i-j) PLA/ESBO.

4.4. Irudia. Epoxidaturiko eta epoxidatu gabeko landare-olioen FTIR espektroak.

4.5. Irudia. (a) Epoxidaturiko eta epoxidatu gabeko linazi-olioaren eta (b) epoxidaturiko eta epoxidatu gabeko soia-olioaren ^{13}C -NMR espektroak.

4.6. Irudia. (a) Jatorrizko PLAREN eta %10 landare-olioz plastifikaturiko PLA nahasteen eta (b) $975\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ uhin-zenbaki tartean epoxidaturiko landare-olio eduki ezberdinez plastifikaturiko laginen FTIR espektroak.

4.7. Irudia. (a) Jatorrizko PLAREN eta ELO eduki ezberdinez plastifikaturiko PLA sistemen eta (b) jatorrizko PLAREN eta %10 landare-olioz plastifikaturiko PLA sistemen DSC termogramak.

4.8. Irudia. (a) Epoxidaturiko eta epoxidatu gabeko landare-olioen eta (b) Jatorrizko PLAREN eta %10 landare-olioz plastifikaturiko PLA nahasteen TGA eta DTGA termogramak.

4.9. Irudia. PLA/sisal zuntz konpositeen DSC termogramak.

4.10. Irudia. Jatorrizko PLAREN, plastifikatu gabeko eta plastifikaturiko PLA/sisal zuntz konpositeen trakzio eta jotze propietateak: (a) hausturako deformazioa, (b) Young modulua, (c) trakzio erresistentzia eta (d) jotze erresistentzia.

4.11. Irudia. Jotze saiaketaz apurturiko laginen gainazalaren SEM mikrografiak: (a-b) PLA/sisal zuntza, (c-d) PLA/ELO/sisal zuntza eta (e-f) PLA/ESBO/sisal zuntza.

5. Atala. Poli(azido laktikoa)n oinarrituriko sistemen suberaketa

5.1. Irudia. Jatorrizko PLAREN eta konpositeen POM mikrografiak: (a) PLA, (b) PLA/tratatu gabea, (c) PLA/silano, (d) PLA/NaOH eta (e) PLA/NaOH+silano.

5.2. Irudia. Jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen DSC termogramak: (a) suberaketaren aurretik eta (b) suberaketaren ondoren.

5.3. Irudia. Suberatu gabeko jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen (a) pilatze modulua, (b) galera modulua eta (c) $\tan \delta$ balioak.

5.4. Irudia. Suberaturiko jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen (a) pilatze modulua, (b) galera modulua eta (c) $\tan \delta$ balioak.

5.5. Irudia. Suberaturiko laginen SEM mikrografiak x200 eta x1000 handitzetan: (a-b) PLA, (c-d) PLA/tratatu gabea, (e-f) PLA/silano, (g-h) PLA/NaOH eta (i-j) PLA/NaOH+silano.

5.6. Irudia. Suberaturiko eta suberatu gabeko jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen trakzio propietateak: (a) trakzio erresistentzia, (b) Young modulua eta (c) hausturako deformazio balioak.

5.7. Irudia. PLA/landare-olio nahasteen DSC termogramak: (a) suberatzearen aurretik eta (b) suberatzearen ondoren.

5.8. Irudia. Suberaturiko laginen hausturako gainazalaren SEM mikrografiak handitze ezberdinetan: (a-b) PLA/LO, (c-d) PLA/ELO, (e-f) PLA/SBO eta (g-h) PLA/ESBO.

5.9. Irudia. Suberaturiko eta suberatu gabeko PLA nahasteen trakzio propietateak: (a) trakzio erresistentzia, (b) Young modulua eta (c) hausturako deformazio balioak.

5.10. Irudia. Plastifikaturiko konpositeen DSC termogramak: (a) suberatzearen aurretik eta (b) suberatzearen ondoren.

5.11. Irudia. Suberatu gabeko plastifikaturiko konpositeen (a) pilatze modulua, (b) galera modulua eta (c) $\tan \delta$ balioak.

5.12. Irudia. Suberatu eta plastifikaturiko konpositeen (a) pilatze modulua, (b) galera modulua eta (c) $\tan \delta$ balioak.

5.13. Irudia. Suberaturiko laginen hausturako gainazalaren SEM mikrografiak bi handitze ezberdinetan: (a-b) PLA/LO/sisal zuntza, (c-d) PLA/ELO/sisal zuntza, (e-f) PLA/SBO/sisal zuntza eta (g-h) PLA/ESBO/sisal zuntza.

5.14. Irudia. Suberaturiko eta suberatu gabeko jatorrizko PLAREN eta plastifikaturiko eta plastifikatu gabeko konpositeen trakzio propietateak: (a) trakzio erresistentzia, (b) Young modulua eta (c) hausturako deformazio balioak.

6. Atala. Almidoi termoplastikoa eta zelulosa nanozuntzetan oinarritutako konpositeak

6.1. Irudia. Almidoi termoplastikoan eta zelulosa nanozuntzetan oinarrituriko konpositeak prestatzeko erabilitako estrategiaren irudi eskematikoa.

6.2. Irudia. Artotik eratorritako almidoiaren eta glizerina/ura erlazio ezberdinekin osatutako TPS nahasteen FTIR espektroak: (a) almidoia, (b) 0.25, (c) 0.50, (d) 0.75, (e) 1 eta (f) 1.5.

6.3. Irudia. Glizerina/ura erlazio ezberdinekin osatutako TPS filmen trakzio propietateak: (a) trakzio erresistentzia, (b) hausturako deformazioa eta (c) Young modulua.

6.4. Irudia. Artotik eratorritako almidoia eta glizerina/ura erlazioa 0.25 duen TPS filmen (a) TGA eta (b) DTGA kurbak.

6.5. Irudia. Artotik eratorritako almidoia eta glizerina/ura erlazio 0.25 duen TPS filmen DSC termogramak.

6.6. Irudia. Artotik eratorritako almidoia eta glizerina/ura erlazioa 0.25 duen TPS filmen XRD termogramak.

6.7. Irudia. (a) Artotik eratorritako almidoia eta (b) glizerina/ura erlazioa 0.25 duen TPS polimeroaren irudi optikoak.

6.8. Irudia. Zelulosa nanozuntzen AFM mikrografia.

6.9. Irudia. TPS matrizean oinarritutako bionanokonpositeen trakzio propietateak: (a) trakzio erresistentzia, (b) hausturako deformazioa eta (c) Young modulua.

6.10. Irudia. %3 zelulosa nanozuntzez indarturiko bionanokonpositeen hausturako azaleraren SEM mikrografiak: (a) x100 eta (b) x1000 handitzearekin.

6.11. Irudia. Propietate dinamiko-mekanikoak (a) glizerina/ura erlazioa 0.25 duen TPS matrizea eta (b) %0.5 zelulosa nanozuntzaz indarturiko bionanokonpositea.

7. Atala. Hondakin paperatik isolaturiko nanokristalak

7.1. Irudia. Tintatu gabeko eta tintaturiko hondakin paperen FTIR espektroak:

(a) tintatu gabeko, (b) partzialki tintaturiko eta (c) guztiz tintaturiko zonaldeak.

7.2. Irudia. Hondakin paperaren eta lorturiko laginen FTIR espektroak:

(a) hondakin papera, (b) %2 NaOH, (c) %7.5 NaOH, (d) ZNK1 eta (e) ZNK2.

7.3. Irudia. Zelulosazko nanokristalen bigarren deribatuaren espektroak hiru uhin

luzera tarte ezberdinetan: (a) 3000-2850 cm^{-1} , (b) 1500-1000 cm^{-1} eta

(c) 1000-750 cm^{-1} .

7.4. Irudia. Tratamendu baldintza ezberdinen ondorioz lorturiko zelulosa

nanokristalen egoera solidoko ^{13}C CP-MAS NMR espektroak: (a) ZNK1 eta

(b) ZNK2.

7.5. Irudia. Hondakin paperen eta tratamendu baldintza ezberdinen ondorioz

lorturiko ZNKen difraktogramak: (a) hondakin papera, (b) %2 NaOH,

(c) %7.5 NaOH, (d) ZNK2 eta (e) ZNK1.

7.6. Irudia. Tratamendu baldintza ezberdinen ondorioz lorturiko nanokristalen

AFMak ezkerretan eta mikroskopio optikoko irudiak eskuinetan:

(a) ZNK1 eta (b) ZNK2.

7.7. Irudia. Hondakin paperen eta tratamendu baldintza ezberdinen ostean lortu

diren zelulosazko nanokristalen (a) TGA eta (b) DTGA kurbak.

7.8. Irudia. XRD analisiko datuak aintzat hartuaz zelulosa nanokristalenzako proposaturiko oinarritzko eskualde kristalinoaren eredu eskematikoa. Marra beltz bakoitzak zelulosa kate bat irudikatzen du. (a) ZNK1 eta (b) ZNK2.

9.2. Taulen zerrenda

1. Atala. Berrikuspen bibliografikoa

1.1. Taula. Sisal, liho eta kalamu zuntz lignozelulosikoen konposaketa kimikoa.

2. Atala. Sisal zuntz lignozelulosikoen gainazal eraldaketa.

2.1. Taula. Saiakera-likido ezberdinen gainazal energia totala, osagai dispertsioa eta polarra.

2.2. Taula. Jatorrizko PLAREN eta sisal zuntzen ukipen angeluak saiakera-likido ezberdinekin.

2.3. Taula. Jatorrizko PLAREN eta sisal zuntzen gainazal tentsioa totala, osagai dispertsioa eta osagai polarra.

2.4. Taula. Tratatu gabeko eta trataturiko sisal zuntzen dentsitateen balioak.

2.5. Taula. Zuntz luzera ezberdinetan lortu diren sisal zuntzen trakzio propietateak erabilitako gainazal tratamenduaren funtzio.

2.6. Taula. PLA/sisal zuntz sistementzat lorturiko Weibull ebakidura tentsio banaketaren eskala (τ_0) eta forma parametroak (α) erabilitako gainazal tratamenduaren funtzio.

3. Atala. PLA/sisal zuntz konpositeen propietate mekanikoak eta ur absortzioa

3.1. Taula. Prozesaketa ostean sisal zuntzen luzera, diametroa eta itxura erlazioa balioak.

3.2. Taula. Sisal zuntzen Weibull modulua, erregresio lineala, prozesaketaren osteko luzeran zuntzei estimaturiko erresistentzia, τ eta l_c balioak.

3.3. Taula. Jatorrizko PLAREN eta PLA/sisal zuntz konpositeen dentsitateen balioak.

3.4. Taula. Sisal zuntzen batezbesteko luzera, diametro, itxura erlazio, Young moduluen balio esperimental eta estrapolatuen balioak.

3.5. Taula. PLA eta PLA/sisal zuntz konpositeen zuntz edukia, zati linealaren aldapa, orekako ur absortzio balioa, difusio eta zuzenduriko difusio koefizienteen balioak.

3.6. Taula. Ur absortzioaren aurretik eta ondoren PLA eta PLA/sisal zuntz konpositeek aurkezten dituzten trakzio erresistentzia, Young modulua eta hausturako deformazio balioak.

3.7. Taula. Ur absortzioa ondoren laginen trakzio propietateen galera portzentualak.

4. Atala. Landare-olioez plastifikaturiko eta sisal zuntzez indarturiko PLA nahasteak

4.1. Taula. Jatorrizko PLAREN eta plastifikaturiko PLA nahasteen beira trantsizioko, kristalizazio hotzeko eta fusio prozesuko tenperaturak eta entalpiak eta kristaltasun mailak.

4.2. Taula. Landare-olioen, jatorrizko PLAREN eta plastifikaturiko PLA nahasteen hasierako eta degradazio maximoko tenperaturak eta 600 °C-tan aurkezten duten hondakin edukia.

4.3. Taula. Plastifikaturiko eta plastifikatu gabeko PLA/sisal zuntz konpositeen beira trantsizioko, kristalizazio hotzeko eta fusioko tenperaturak eta entalpiak eta kristaltasun mailak.

5. Atala. Poli(azido laktikoa)n oinarrituriko sistemen suberaketa

5.1. Taula. Suberaturiko eta suberatu gabeko laginen beira trantsizio, kristalizazio hotz eta fusioko tenperaturak eta entalpiak eta kristaltasun mailak.

5.2. Taula. Suberaturiko eta suberatu gabeko PLA nahasteen beira trantsizio, kristalizazio hotz eta fusioko tenperaturak eta entalpiak eta kristaltasun mailak.

5.3. Taula. Suberaturiko eta suberatu gabeko plastifikaturiko konpositeen beira trantsizio, kristalizazio hotz eta fusioko tenperaturak eta entalpiak eta kristaltasun mailak.

6. Atala. Almidoi termoplastikoa eta zelulosa nanozuntzetan oinarritutako konpositeak

6.1. Taula. Almidoi termoplastikoaren eta bionanokonpositeen konposizioa.

7. Atala. Hondakin paperatik isolaturiko nanokristalak

7.1. Taula. Tinten osagaietan aurki daitezkeen talde funtzional ezberdinen infragorri tarreak.

7.2. Taula. Zelulosa, hondakin papera eta zelulosazko nanokristal laginen oinarritzko analisi kimikoa.

9.3. Laburduren zerrenda

PLA Poli(azido laktikoa)

PE	Polietilenoa
PP	Polipropilenoa
PS	Poliestirenoa
TPS	Almidoi termoplastikoa
TAPPI	Technical Association of Pulp and Paper Industry
ZNZ	Zelulosa nanozuntzak
ZNK	Zelulosa nanokristalak
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-oxil erradikala
FTIR	Fourier transformatuaren espektroskopia infragorria
TGA	Analisi termograbitmetrikoa
DTGA	Analisi termograbitmetrikoaren deribatua
MO	Mikroskopio optikoa
AEB	Ameriketako Estatu Batuak
IFSS	Aldearte ebakidura erresistentzia
SEM	Ekorketako mikroskopio elektronikoa
THF	Tetrahidrofuranoa
DSC	Ekorketa diferentzialeko kalorimetria
DMA	Analisi dinamiko-mekanikoa
ELO	Epoxidaturiko linazi olioia
ESBO	Epoxidaturiko soia olioia
LO	Linazi olioia
SBO	Soia olioia
EPO	Epoxidaturiko palma olioia
¹³C NMR	Karbono 13aren erresonantzia magnetiko nuklearra
XRD	X izpien difrakzioa

AFM	Indar atomikozko mikroskopio
ASTM	American Society for Testing and Materials
ISO	International Organization for Standardization
CP/MAS ^{13}C NMR	Egoera solidoan burututako polarizazio gurutzaturiko karbono 13aren erresonantzia magnetiko nuklear
CrI	Kristaltasun indizea
L	AFM bidez lorturiko zelulosazko nanokristalen luzera
W	AFM bidez lorturiko zelulosazko nanokristalen zabalera
H	AFM bidez lorturiko zelulosazko nanokristalen altuera
DS	Ordezkapen maila
%S	Sufre edukia ehunekotan
ZMK	Zelulosa mikrokristalinoa
ZNK1	%2 NaOH tratamendua eta ondorengo hidrolisi azidoaren bidez lorturiko laginak
ZNK2	%7.5 NaOH tratamendua eta ondorengo hidrolisi azidoaren bidez lorturiko laginak
TEM	Transmisioko mikroskopio elektronikoa

9.4. Ikurren zerrenda


T_g	Beira trantsizio tenperatura
ϑ	Zuntzen ukipen angelua
γ_L	Likidoaren gainazal energiaren osagai totala
γ_L^d	Likidoaren gainazal energiaren osagai dispertsiboa
γ_L^p	Likidoaren gainazal energiaren osagai polarra

γ_s	Laginen gainazal energiaren osagai totala
γ_s^d	Laginen gainazal energiaren osagai dispertsiboa
γ_s^p	Laginen gainazal energiaren osagai polarra
$F(\sigma)$	Weibull banaketa funtzioa
σ	Tentsioa
σ_o	Weibull tentsio banaketaren eskala parametroa
α	Weibull tentsio banaketaren forma parametroa
τ	Zuntzaren eta polimero matrizearen arteko itxurako ebakidura tentsioa
F_{max}	Indar maximoa
d	Zuntzaren diametroa
l	Zuntzaren luzera
l/d	Zuntzen itxura erlazioa
E_f	Zuntzaren Young modulua
$\varepsilon_{haustura}$	Haustrako deformazioa
τ_o	Weibull ebakidura tentsio banaketaren eskala parametroa
σ_m	Matrizearen erresistentzia
ρ_c	Laginen dentsitatea
ρ_l	Saiakera likidoaren dentsitatea
ρ_{airea}	Airearen dentsitatea
M_1	Laginak airean duen masa
M_2	Laginak likido saiakeran duen masa
l_c	Luzera kritikoa
σ_c	Konpositeen erresistentzia
σ_f	Zuntzaren erresistentzia
ϕ_f	Zuntzaren frakzio bolumetrikoa

l_o	Zuntz luzera
σ_1	l_1 luzeran zuntzek edukiko lukete trakzio erresistentzia
σ_2	l_2 luzeran zuntzek edukiko lukete trakzio erresistentzia
l_1	l_1 luzera
l_2	l_2 luzera
β	Weibull modulua
ρ	Dentsitatea
t	Denbora
$\Delta m(t)$	t denboran ur absortzio masa diferentzia
ω_o	Hasierako lagin lehorraren masa
ω_t	t denboran lagin hezeak duen masa
$\Delta m(\infty)$	Orekan lorturiko ur absortzioa masa diferentzia
D	Dimentsio bakarreko laginen difusio koefizientea
δ	Difusio kurbaren zati linealaren aldapa
e	Hasierako laginaren lodiera
D_c	Difusio koefiziente zuzendua
h	Laginaren luzera
w	Laginaren zabalera
E_m	Matrizearen Young Modulua
ϕ_m	Matrizearen frakzio bolumetrikoa
E_c	Konpositeen modulua
E_L	Luzetarako modulua
E_Z	Zeharkako modulua
η	Shear-lag parametroa

r_f	Zuntzen erradioa
G_m	Matrizearen zeharkako modulua
G_f	Zuntzaren zeharkako modulua
σ_t	Trakzio erresistentzia
E_t	Trakzioko Young modulua
$\Delta\sigma_t$	Trakzio erresistentzia balioen diferentzia ur absortzioaren ondoren
ΔE_t	Trakzio Young modulua balioen diferentzia ur absortzioaren ondoren
$\Delta\varepsilon_{haustura}$	Hausturako deformazio balioen diferentzia ur absortzioaren ondoren
$E_f(\text{esperimental})$	Esperimentalki lorturiko zuntzen Young modulua
$E_f(\text{estrapolatua})$	Estrapolaturiko zuntzen Young modulua
T_c	Kristaltze tenperatura
X_c	Kristaltasun maila
ΔH_m	Fusio entalpia aldaketa
ΔH_{cc}	Kristaltze hotzaren entalpia aldaketa
$\Delta H_{100\%}$	%100 kristalino den polimeroaren fusio entalpia aldaketa
ω_{PLA}	PLA polimeroaren masa frakzioa
E'	Pilatze modulua
E''	Galera modulua
$\tan \delta$	Galera faktorea
w_p	Plastifikatzaileen migrazioa
m_o	Migrazioaren aurretik laginak duen masa
m_t	t denboran migrazioaren ondoren laginak duen masa
θ	X izpien intzidentzia eta laginaren arteko angelua den
T_{d50}	%50 masa galera baterako den deskonposizio tenperatura
A_c	Piko kristalinoen azpien aurkitzen den azalera

A_a	Halo amorfoaren azpian aurkitzen den azalera
D_{hkl}	hkl Miller-ren indizeak dituen planoarekiko elkartzuta den plano kristalografiakoaren dimentsioak
λ	X-izpien erradiazioren uhin zenbakia
$\beta_{1/2}$	erreflexio pikoen maximoaren erdiko balioan duen zabalera (FWHM)
$n_{SO_3^-}$	sulfato taldeen mol frakzioa
$n_{ZNK \text{ gainazaleko OH}}$	nanokristalen gainazalean dauden hidroxilo taldeen kopurua
N_o	zelulosa nanokristalean dauden gainazal azalera bateko hidroxilo taldeen kopurua
N_A	Avogadroren zenbakia
$A_{totala (ZNK)}$	zelulosa nanokristalen gainazal azalera espezifikoko totala
$\rho_{zelulosa}$	zelulosaren dentsitatea
$A_{bakuna (ZNK)}$	zelulosa nanokristalen bakar baten azalera
$V_{bakuna (ZNK)}$	zelulosa nanokristalen bakar baten bolumena
T_{onset}	Laginen hasierako degradazio tenperatura
T_{max}	Laginen degradazio maximoaren tenperatura
V_a	V-motako egitura kristalinoa, anhidroa
V_h	V-motako egitura kristalinoa, hidratatua



Azken urteetan, krisi energetikoaren hazkuntzak eta gizartearen kontzientzia ekologikoak, zuntz sintetiko indarturiko konpositeen erabilpena murriztea ekarri dute zuntz naturalez indarturiko konposite biodegradagarrien ikerkuntza bultzatuaz. Beraz, lanaren helburu nagusia biopolimero ezberdinak erabiliz, jatorri berriztagarria duten zuntz zelulosikoz indarturiko polimero konpositeak ekoiztea izan da. Alde batetik, poli(azido laktikoa) biopolimeroan oinarritutako materialak prestatu eta ezaugarritu dira zeinak sisal zuntzez indartuak edota landare-olio ezberdinez plastifikatuak izan diren.

Bestetik, artotik eratorritako almidoia erabiliz, almidoi termoplastikoa ekoitzi ondoren, landare zuntzetatik isolaturiko nanozuntzez indartu eta nanokonpositeen propietateak ezaugarritu dira.