

Efecto del reciclado mecánico simulado en las propiedades nanocompuestas de poli(ácido láctico)-haloisita destinados a aplicaciones de envasado

Autores: F.R. Beltrán^{1,2*}, M.U. de la Orden Martínez Urreaga^{1,2}

¹ Departamento de Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente, E.T.S.I. Industriales, Universidad de Madrid, José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, España.

² Grupo de Investigación "Polímeros: Caracterización y Aplicaciones (POLCA)", E.T.S.I. Industriales, Universidad de Madrid, José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, España (Unidad adscrita al ICTP-CSIC).

³ Departamento de Química Orgánica I, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Óptica y Optometría, Arcos de Jalón 1.18, 28037 Madrid, España.

Información de contacto:

E-mail: f.beltran@alumnos.upm.es

*Correspondencia: f.beltran@alumnos.upm.es

Departamento de Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente, E.T.S.I. Industriales, Universidad de Madrid, José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, España.

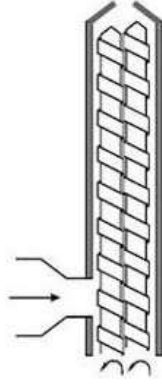
Grupo de Investigación "Polímeros: Caracterización y Aplicaciones (POLCA)", E.T.S.I. Industriales, Universidad de Madrid, José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, España (Unidad adscrita al ICTP-CSIC).

Departamento de Química Orgánica I, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Óptica y Optometría, Arcos de Jalón 1.18, 28037 Madrid, España.

Información de contacto:

E-mail: f.beltran@alumnos.upm.es

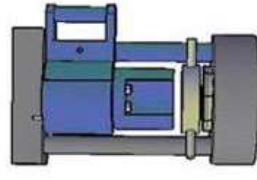
PLA
+
Haloisita



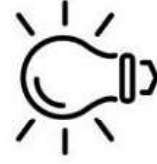
Extrusión

Nanocompuesto PLA – 2% Haloisita

Moldeo por
compresión



Reciclado Mecánico
Simulado



40 h
Luz UV

Envejecimiento
acelerado



468 h
50 °C

Resumen

El incremento previsto en el consumo de poli(ácido láctico) (PLA) en los próximos años, especialmente en aplicaciones de envasado, justifica el interés de estudiar el reciclado mecánico como alternativa para el manejo de los residuos de PLA, reduciendo así el consumo de materias primas y energía. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto del reciclado mecánico en las propiedades y estructura de un nanocompuesto de PLA y haloisita. Para

ello se ha sometido un nanocompuesto con 2% m/m de haloisita a un proceso de reciclado que incluye un envejecimiento acelerado y un reprocesado. Los resultados de viscosidad intrínseca indican que el reciclado causa una ligera degradación del PLA; sin embargo, el efecto negativo de dicho descenso del peso molecular en la estructura y propiedades del material es limitado, lo que sugiere que los nanocompuestos PLA-haloisita reciclados podrían utilizarse en aplicaciones de envasado.



Índice

Noticias

Palabras Clave: poli(ácido láctico), haloisita, nanocompuesto, reciclado mecánico, envasado

Abstract

An increase on the consumption of poly(lactic acid) (PLA) is expected in the coming years, especially in packaging applications. For this reason, there is a growing interest in mechanical recycling as an alternative for the management of PLA wastes, allowing the reduction of the consumption of raw materials and energy. The main aim of this work is to study the effect of the mechanical recycling on the structure and properties of a PLA-halloysite nanocomposite. A nanocomposite with 2% clay has been subjected to a recycling process comprising an accelerated aging and a second processing step. The intrinsic viscosity measurements point out that the recycling causes a slight degradation on PLA; however, the effect of this decrease of the molecular weight on the structure and properties of the material is limited, which suggests that recycled PLA-halloysite nanocomposites could be used in packaging applications.

Keywords: poly(lactic acid), halloysite, nanocomposite, mechanical recycling, packaging

Introducción

El poli(ácido láctico) (PLA) es un bioplástico obtenido mediante la polimerización de la lactida, un dímero del ácido láctico, el cual es obtenido de la fermentación de la glucosa presente en algunos recursos agrarios, como maíz, patata o remolacha. Este bioplástico se ha convertido en una de las alternativas más interesantes a los polímeros convencionales en diferentes aplicaciones, especialmente en el envasado de productos frescos. Esto se debe a que el PLA presenta algunas propiedades interesantes: es considerado biocompatible, biodegradable, seguro para el contacto con alimentos, procesable con las tecnologías actualmente disponibles en la industria y con buenas propiedades ópticas y mecánicas (Auroras et al., 2010).

las propiedades del material reciclado no son aceptables, no sería posible obtener productos de suficiente valor para permitir la obtención de beneficios, convirtiendo al reciclado mecánico en una alternativa inviable (Niaounakis, 2013, Soroudi y Jakubowicz, 2013).

A pesar de la potencial importancia del reciclado mecánico en el impacto social y medioambiental del PLA, hasta el momento ha sido escasamente estudiado. Diversos autores han estudiado el reprocesado mecánico de PLA. Pillin et al. (Pillin et al., 2008) reportan un importante descenso del peso molecular después de 7 ciclos de reprocesado, lo que ocasiona un incremento en la cristalización del PLA. Scaffaro et al. (Scaffaro et al., 2011), Badia et al. (Badia et al., 2012) y Żenkiewicz et al. (Żenkiewicz et al., 2009) reportan un descenso del peso molecular y de las propiedades mecánicas después de 1, 5 y 10 ciclos de reprocesado respectivamente. Si bien estos trabajos proporcionan información muy útil sobre el efecto de la degradación térmica durante el reprocesado de PLA, no consideran la degradación que podría sufrir el plástico durante su vida útil, y el efecto que esta podría tener en el proceso de reciclado y en las prestaciones de los materiales reciclados. Así mismo, no se toma en cuenta como podría afectar la presencia de aditivos, como las nanoarcillas, en el reciclado del PLA.

También es importante destacar la utilización de refuerzos de escala nanométrica para mejorar algunas propiedades del PLA, como la resistencia al fuego o las propiedades de barrera (Raquez et al., 2013). Por ejemplo, Liu et al. obtuvieron un incremento en el módulo de Young, resistencia a la tracción y estabilidad térmica de nanocompuestos con hasta 6 % m/m de haloisita (Liu et al., 2013). Igualmente, Prasantha et al. observaron mejoras en la resistencia a la flexión y en la resistencia al impacto al añadir haloisita sin modificar a una matriz de PLA (Prashantha et al., 2013). Asimismo, Murariu et al. también consigieron mejores propiedades termomecánicas en nanocompuestos de PLA y haloisita sin modificar (Murariu et al., 2012).

El objetivo principal de este trabajo es estudiar

el efecto del reciclado mecánico en las prestaciones de nanocompuestos de PLA y haloisita, con especial interés en algunas propiedades relevantes en las aplicaciones de envasado. Para ello, un grado comercial de PLA diseñado para este tipo de aplicaciones y 2% m/m de una haloisita sin modificar, fueron procesados mediante extrusión y transformados en filmes mediante moldeo por compresión. Se ha empleado este porcentaje de haloisita ya que en estudios previos se han obtenido buenas propiedades en los nanocompuestos con esta proporción (Liu et al., 2013). Una parte de estos filmes se sometió a un proceso de reciclado que incluyó un envejecimiento térmico y fotoquímico, y una segunda etapa de procesado mediante extrusión y moldeo por compresión. El efecto de este proceso se evaluó mediante viscosimetría, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico, espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), ensayos de microdureza y medidas de permeabilidad.

Materiales y métodos

Descripción de los materiales y preparación de las muestras

Como matriz polimérica se ha empleado un grado comercial de PLA diseñado para aplicaciones de envasado (Ingeo 2003D de Natureworks™), con un índice de fluidez de 6 g/10 min (bajo la acción de un peso de 2,16 kg de presión a 210 °C). Como refuerzo se ha utilizado una haloisita sin modificar, suministrada por Aldrich. Antes del procesado se secaron tanto el PLA (85°C durante 2 horas en un horno de vacío) como la arcilla (100°C durante 2 horas en un horno de convección).

El nanocompuesto con 2% m/m de arcilla se procesó en una microextrusora de doble husillo Rondol Microlab, con una relación L/D = 20 y una velocidad de rotación de 60 rpm. El perfil de temperatura utilizado, desde la alimentación hasta la boquilla, fue 125, 160, 190, 190, 180 °C. El material obtenido se procesó en filmes de 230 ± 10 µm mediante moldeo por compresión, utilizando una prensa IQAP-LAP. El protocolo seguido fue el siguiente: una etapa de fundido a 190 °C, sin



presión, durante 5 minutos, seguida de una etapa de desgasificación a 190 °C durante 2 minutos, y finalmente una etapa de enfriamiento aplicando 14 MPa de presión durante 5 minutos.

Para simular el reciclado mecánico, una parte de los filmes obtenidos se sometió a un envejecimiento acelerado que incluye 40 horas de degradación fotoquímica (en una cámara Atlas UVCON, equipada con ocho lámparas F40UVB) y una etapa de degradación térmica (468 horas en un horno de convección a 50 °C). Posteriormente, las muestras envejecidas se reprocesaron mediante extrusión y moldeado por compresión, de acuerdo al procedimiento explicado anteriormente.

Siguiendo el anterior protocolo se obtuvieron 2 materiales: PLAV-Ha, no reprocesado, y PLAR-Ha, sometido al proceso de reciclado mecánico simulado. Antes de la caracterización, las diferentes muestras se sometieron a un proceso de envejecimiento físico durante 3 semanas a temperatura ambiente.

Caracterización de los materiales

La viscosidad intrínseca de los diferentes materiales se midió a 25 °C, utilizando un viscosímetro Ubbelohde y cloroformo como disolvente.

Los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron en atmósfera de nitrógeno, con muestras de aproximadamente 7 mg, dispuestas en cápsulas de aluminio, utilizando un calorímetro TA Instruments Q20 con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El programa utilizado incluye: un primer calentamiento entre 20 y 220 °C, una etapa isotérmica (220 °C durante 3 minutos), un enfriamiento hasta 0 °C y un segundo calentamiento hasta 220 °C. La cristalinidad de los materiales se calculó utilizando la ecuación (1):

$$\chi(\%) = \frac{\Delta H_M - \Delta H_{CC}}{\Delta H_{\infty}} \times 100 \quad (1)$$

donde ΔH_M y ΔH_{CC} (J/g de polímero) son las entalpías de fusión y cristalización respectivamente. Para ΔH_{∞} , la entalpía de fusión de PLA 100% cristalino, se tomó el valor de 93.1 J/g (Lim et al., 2008).

Las medidas de microdureza se realizaron en un microdurómetro Shimadzu Type M. Se empleó un indentador piramidal Vickers, aplicando una carga de 25 g durante 10 segundos. Cada medida se replicó 6 veces.

La transmisión de luz en la región visible se midió de acuerdo a la norma ISO 13468, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2401 equipado con una esfera integradora, a una velocidad de barrido de 200 nm/min.

Los análisis termogravimétricos (TGA) de las diferentes muestras se llevaron a cabo en una termobalanza TA Instruments TGA2050. Se utilizaron muestras de aproximadamente 12 mg que se calentaron desde temperatura ambiente hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno.

La permeabilidad se midió en una celda de permeación de fabricación propia (Arranz-Andrés et al., 2011). La permeabilidad de las diferentes muestras frente al oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono fue determinada mediante experimentos de difusión a 30 °C. El coeficiente de permeabilidad, P , se estimó a partir de la pendiente de la recta de presión vs. tiempo en estado estacionario (Rutherford y Do, 1997).

Resultados y Discusión

Degradación durante el reciclado mecánico

Es bien sabido que el PLA es susceptible a la degradación termomecánica e hidrolítica durante el procesado en fundido. Cuando el polímero se somete a esfuerzos de cizalla y altas temperaturas, tienen lugar reacciones de ruptura de cadena que ocasionan una disminución del peso molecular y de la viscosidad intrínseca. Además, hay que considerar que la degradación durante la vida útil del material también contribuye a la disminución del peso molecular del polímero (Le Marec et al., 2014). En cualquier caso, la degradación del polímero durante su uso y/o durante su reciclado mecánico podría afectar la estructura y algunas propiedades (como las propiedades mecánicas, ópticas, estabilidad térmica, entre otras) del nanocompuesto, por lo que

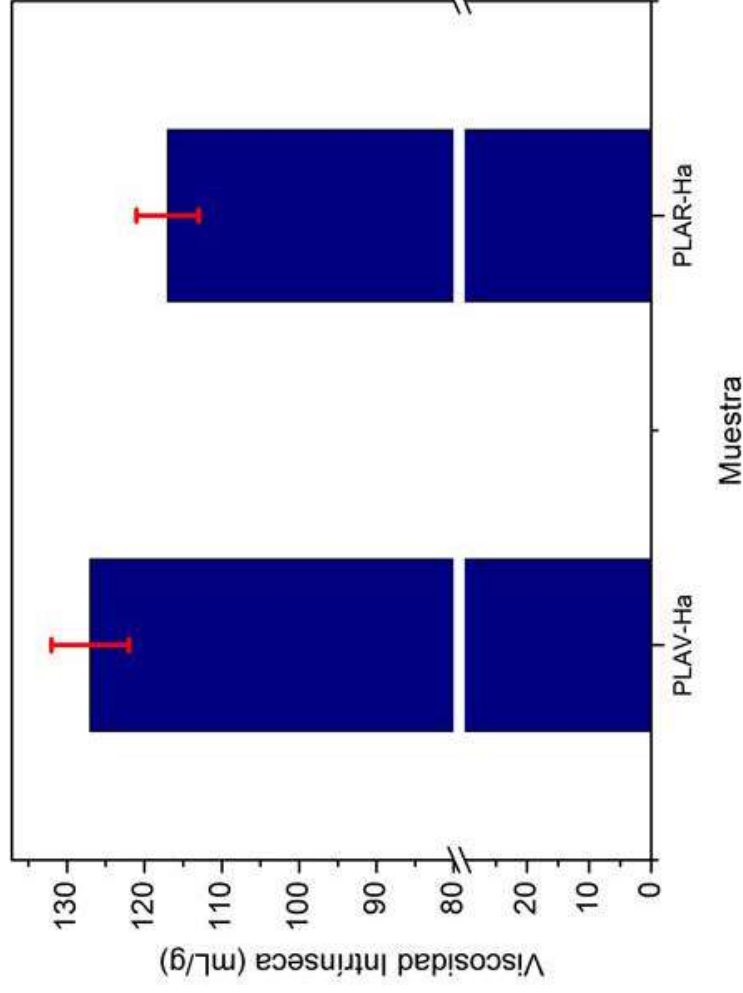


Figura 1. Valores de la viscosidad intrínseca para el nanocompuesto antes y después del reciclado mecánico.

es muy importante cuantificar el efecto del reciclado mecánico en el peso molecular del PLA. Para ello se han realizado medidas de viscosidad intrínseca del nanocompuesto virgen y reciclado, y los resultados se presentan en la Figura 1.

En la Figura 1 se puede observar que el nanocompuesto reciclado presenta una viscosidad intrínseca 8% menor que el material virgen. Descensos similares han sido observados por otros autores al someter al PLA puro a un solo ciclo de reprocesado (Badia et al., 2012, Charriachotilert et al., 2012, Pillin et al., 2008). Esta reducción de la viscosidad intrínseca se debe, como se ha mencionado anteriormente, a la escisión de las cadenas del PLA durante el

proceso de reciclado mecánico. Sin embargo, el cambio observado es relativamente pequeño, por lo que cabría esperar que el efecto del reciclado mecánico en la estructura y algunas propiedades del material sea limitado.

Estudio de los cambios estructurales mediante DSC

Tanto el nanocompuesto virgen como el nanocompuesto reciclado se han sometido a ensayos DSC, con la finalidad de estudiar los posibles cambios estructurales ocasionados por el reciclado mecánico. El primer barrido de calentamiento de ambos materiales se presenta en la Figura 2, y los principales resultados se encuentran resumidos en la

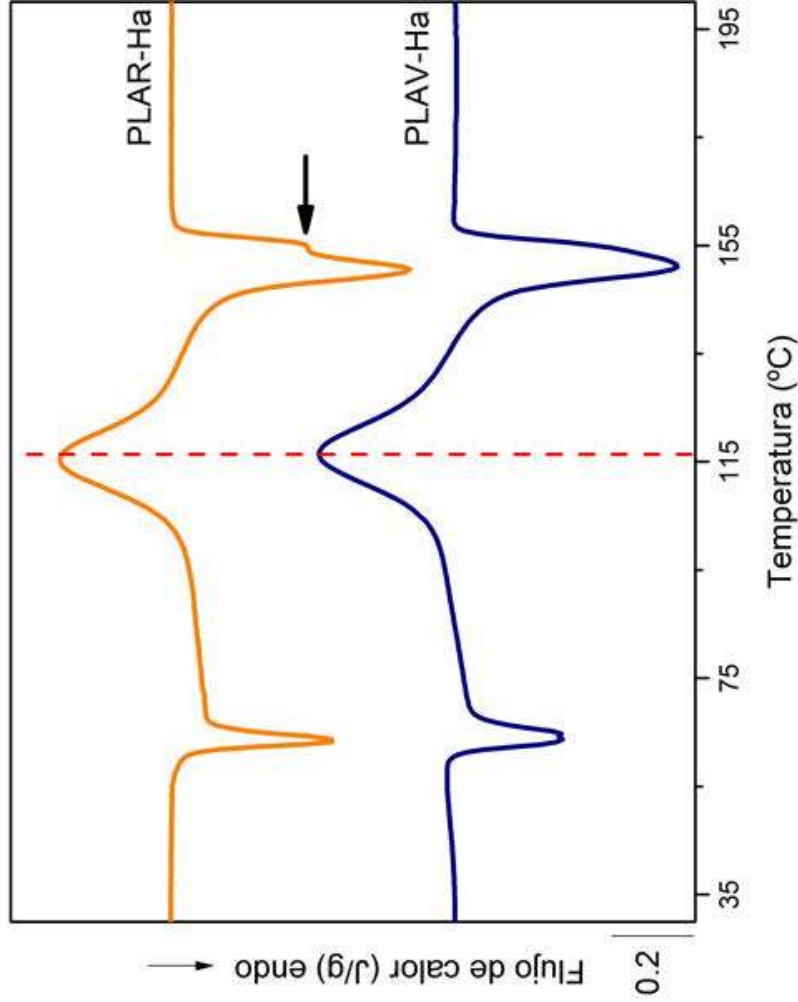


Figura 2. Primer barrido de calentamiento del nanocompuesto antes y después del reciclado mecánico.

Tabla 1. Resultados obtenidos de los barridos de calorimetría diferencial de barrido

Muestra	T _{críst.} (°C)	T _{fus.} (°C)	ΔH _{críst.} (J/g)	ΔH _{fus.} (J/g)
PLAV-Ha	116,3	151,0	27,0	28,8
PLAR-Ha	115,3	150,5	26,8	29,0

Tabla 1. En primer lugar, se puede observar que ambas muestras presentan un pico endotérmico alrededor de 60 °C, que corresponde al envejecimiento físico del PLA (Nascimento et al., 2010).

Después del envejecimiento físico, se observa un pico exotérmico que corresponde a la cristalización en frío del PLA. En la **Tabla 1** y en la **Figura 2** se puede apreciar que el material reciclado presenta un pequeño descenso

so de la temperatura de cristalización. Este comportamiento ha sido observado durante el reprocesado de PLA sin reforzar (Pillin et al., 2008, Scaffaro et al., 2011). Este descenso es atribuido a una mayor movilidad de las cadenas poliméricas como consecuencia de la degradación durante el proceso de reciclado mecánico y el envejecimiento acelerado, la cual fue observada en las medidas de viscosidad intrínseca. Después de la cristalización en frío, aparece en el barrido de calentamiento un pico endotérmico, correspondiente a la fusión del PLA. Tal y como se muestra en la **Tabla 1** no existe una diferencia significativa en la temperatura de fusión de ambos materiales; sin embargo, en la **Figura 2** se puede apreciar la aparición de un pequeño hombro en el pico de fusión del nanocompuesto reciclado. Este comportamiento también está relacionado con la degradación del PLA, ya que las cadenas más cortas pueden reordenarse durante la fusión, formando cristales más perfectos que funden a una temperatura mayor. Este mecanismo es conocido como recrystalización en fundido, y ha sido previamente estudiado en el PLA (Di Lorenzo, 2006, Yasuniwa et al., 2004).

Finalmente, podemos observar en la **Tabla 1** que los valores de las entalpías de fusión y cristalización de ambos materiales son muy similares. Este comportamiento indica que los cristales que funden durante el calentamiento se formaron durante el proceso de cristalización en frío, y que tanto el nanocompuesto virgen como el nanocompuesto reciclado son materiales esencialmente amorfos. Este resultado es importante, ya que la cristalinidad puede afectar las propiedades mecánicas, ópticas y de barrera de los materiales estudiados.

Propiedades mecánicas

La degradación sufrida por el PLA durante el reciclado puede afectar a las propiedades mecánicas de los materiales estudiados, limitando la aplicabilidad del nanocompuesto reciclado. En la **Figura 3** se muestran los valores de dureza de los dos nanocompuestos estudiados. Se puede apreciar que el proceso de reciclado mecánico causa una pequeña disminución (del orden del 5%) en la dureza del nanocompuesto. Este comportamiento ha sido observado previamente en sistemas de

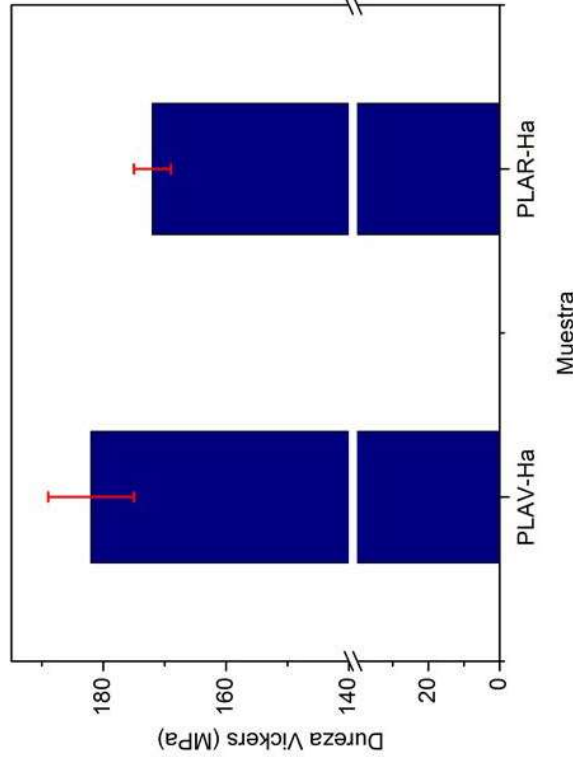


Figura 3. Dureza Vickers del nanocompuesto virgen y reciclado.

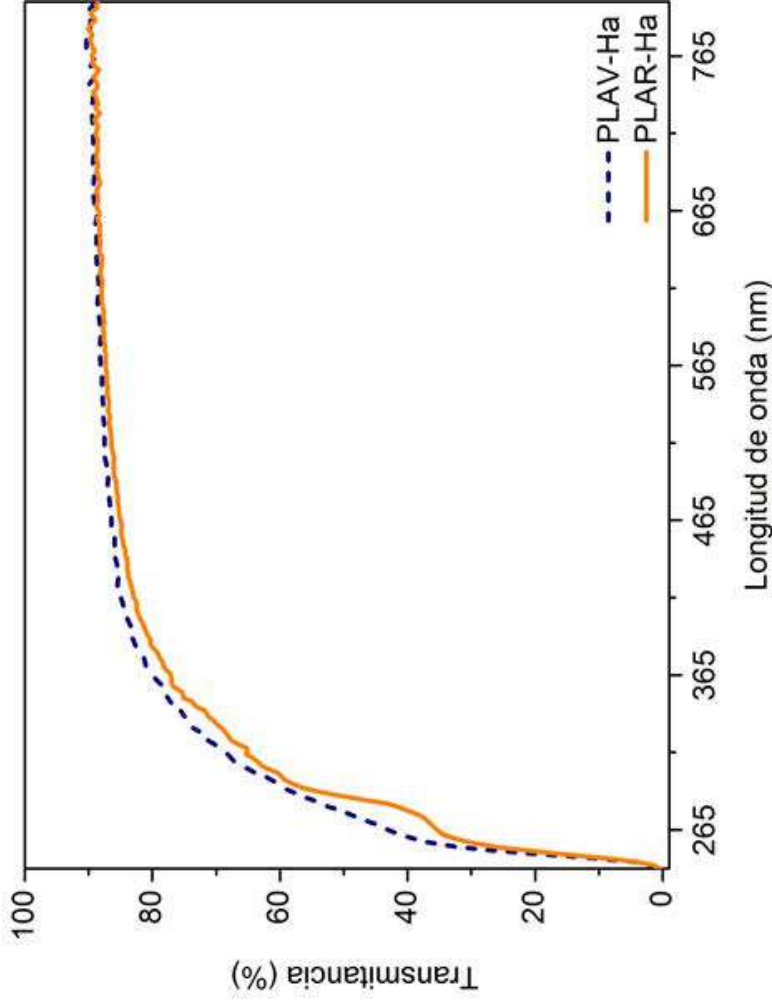


Figura 4. Espectros UV-Vis del nanocompuesto vírgen y reciclado.

PLA sin reforzar (Beltrán et al., 2016), y es debido a la disminución del peso molecular del polímero, la cual causa un descenso en la rigidez del material (Lorenzo y Pereña, 1999). Sin embargo, la disminución observada es pequeña, por lo que las propiedades mecánicas no deberían ser un factor limitante en la aplicabilidad del nanocompuesto reciclado.

Propiedades ópticas

Otra propiedad relevante en el campo del envasado es la claridad óptica del material. Para estudiar el efecto del reciclado mecánico sobre dicha propiedad se han realizado ensayos de espectroscopía UV-Vis en el ma-

terial vírgen y reciclado, cuyos resultados se muestran en la **Figura 4**. En primer lugar, se puede observar la presencia, en el nanocompuesto reciclado, de una banda de absorción a 270 nm. Este comportamiento se debe a la formación de grupos terminales carboxilo, como consecuencia de la degradación del PLA durante el reciclado mecánico (Badia et al., 2011). Sin embargo, a pesar de la degradación del material, la transmisión de luz en la región visible del espectro apenas sufre cambios, superando claramente el 80 % en ambos materiales e indicando que el reciclado mecánico no afecta de manera importante la claridad óptica del nanocompuesto PLA-haloisita.

Tabla 2. Resultados de termogravimetría del nanocompuesto vírgen y reciclado.

Muestra	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{max} (°C)
PLAV-Ha	342,1	366,1	372,1
PLAR-Ha	342,6	366,6	371,8

Estabilidad térmica

El efecto del reciclado mecánico en el peso molecular podría también afectar la estabilidad térmica del PLA. Para estudiar dicho efecto se han realizado ensayos de termogravimetría, cuyos resultados resumidos se muestran en la **Tabla 2**, donde T_{10} y T_{50} corresponden a las temperaturas donde se ha descompuesto 10 y 50 % de la masa inicial, mientras que T_{max} es la temperatura de máxima descomposición.

En la **Tabla 2** no se observan diferencias significativas en las distintas temperaturas características de las muestras, a pesar de la degradación observada mediante medidas de viscosidad intrínseca. Este comportamiento podría estar relacionado con la presencia de nuevos grupos carboxilo, observada mediante espectroscopía UV-Vis, que intensifica la interacción entre las cadenas poliméricas y compensa así el efecto negativo de la degradación sobre la estabilidad térmica del material.

Propiedades de barrera

Las propiedades de barrera de los materiales

son especialmente relevantes en el campo del envasado de productos frescos, por lo que es importante estudiar el efecto del proceso de reciclado mecánico sobre dichas propiedades. En la **Tabla 3** se presentan el coeficiente de permeabilidad, P , del material vírgen y reciclado frente a tres diferentes gases. Se puede observar que el reciclado mecánico ocasiona una mejora significativa de las propiedades de barrera del nanocompuesto PLA-haloisita. Este resultado es un tanto sorprendente, ya que en otros estudios se ha observado que la degradación del PLA ocasiona un aumento de la permeabilidad del material (Beltrán et al., 2016), por lo que el comportamiento observado en el nanocompuesto podría ser debido a una mejora de la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica incrementando la tortuosidad del camino que siguen las moléculas de gas al difundir a través del material.

Para ofrecer una mejor idea de la mejora de la dispersión de la haloisita en la matriz polimérica, en la **Figura 5** se presentan las imágenes de TEM del nanocompuesto vírgen (a) y reciclado (b). Se puede observar que, a pesar de que todavía existen algunos agregados, en

Tabla 3. Permeabilidad del nanocompuesto vírgen y reciclado.

Muestra	O_2	P (Barrera) N_2	CO_2
PLAV-Ha	1,59	0,75	1,95
PLAR-Ha	0,32	0,14	0,39



Índice

Noticias

el material reciclado existe una mejor dispersión de los nanotubos de haloisita, obteniéndose tamaños de partícula más pequeños.

Conclusiones

Se ha estudiado el efecto de un proceso de reciclado mecánico en las prestaciones de un nanocompuesto de PLA-haloisita, con especial interés en algunas propiedades relevantes en aplicaciones de envasado. Un nanocompuesto de PLA con 2% de haloisita se ha sometido a dos procesos diferentes: uno que comprende un solo ciclo de procesado por extrusión y moldeo por compresión, y otro incluyendo una etapa de envejecimiento térmico y fotoquímico acelerado y un segundo procesado. Los resultados obtenidos indican que el nanocompuesto estudiado puede soportar el proceso de reciclado mecánico, con una pequeña disminución del peso molecular.

El efecto de la degradación del PLA en la estructura y propiedades del nanocompuesto es limitado. Los ensayos de DSC muestran que tanto el material virgen como reciclado son esencialmente amorfos, indicando que el reciclado no afecta a la cristalinidad del material.

La espectroscopía UV-Vis muestra la generación de nuevos grupos carboxilo, pero muestra también que el reciclado mecánico no tiene un efecto importante en la claridad óptica del nanocompuesto. La presencia de los nuevos grupos carboxilo contribuye a contrarrestar el efecto negativo de la degradación en la estabilidad térmica del nanocompuesto, tal y como se observa en los resultados de TGA. Finalmente, el segundo procesado parece mejorar la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, lo que ocasiona una mejora en las propiedades de barrera del material.

En resumen, los resultados obtenidos indican que las propiedades del nanocompuesto reciclado son comparables a las del material virgen, incluso mejores en el caso de la permeabilidad. Por lo tanto, desde un punto de vista de las propiedades del material, los nanocompuestos PLA-haloisita reciclados podrían utilizarse en aplicaciones de envasado.

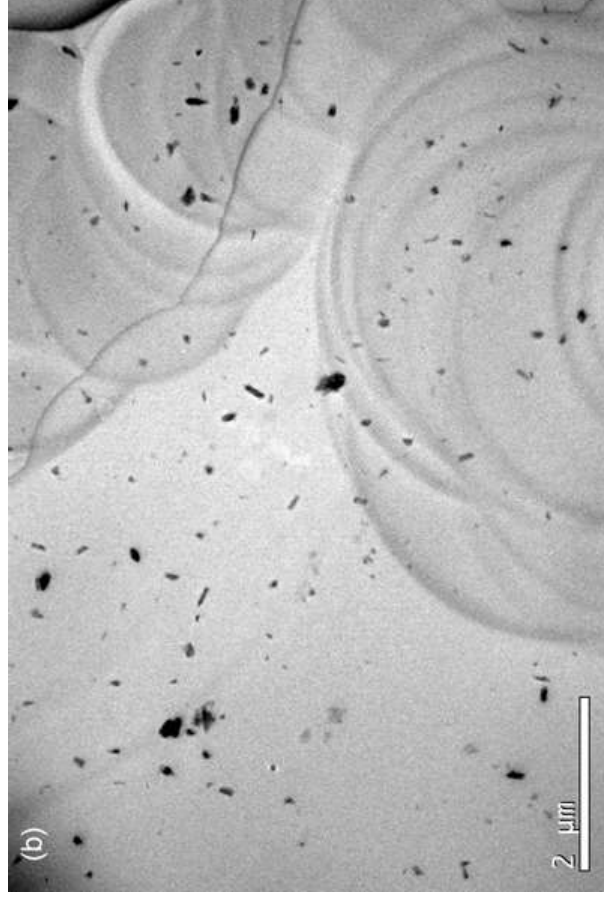
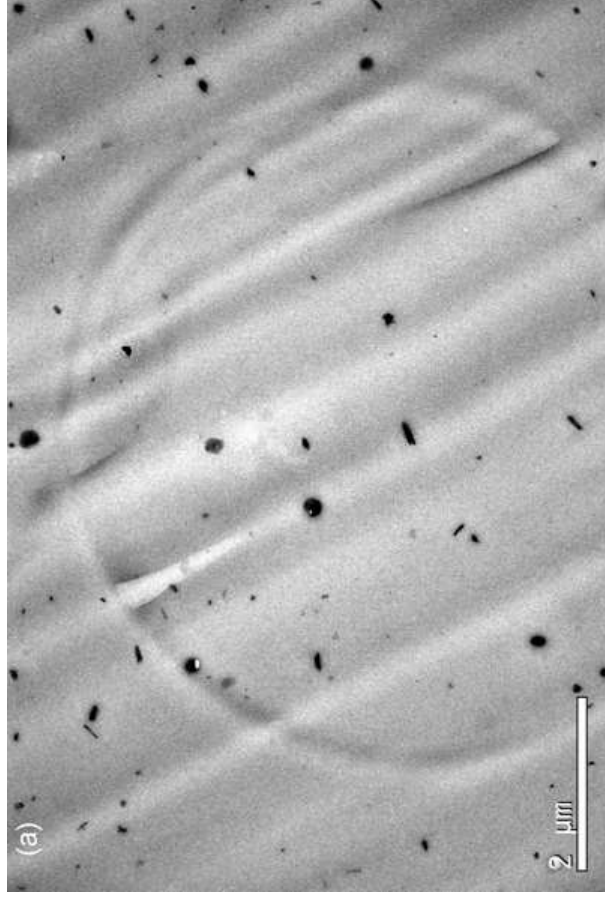


Figura 5.
Micrografías TEM del
nanocompuesto
virgen (a) y reciclado (b).

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del Ministerio de Economía y competitividad de España (proyecto MAT201347972-C2-2-P), la Universidad Politécnica de Madrid (proyecto UPM RP 160543006) y Ecoembes.

Referencias

- Aeschelmann, F.; Carus, M. "Biobased Building Blocks and Polymers in the World: Capacities, Production, and Applications—Status Quo and Trends Towards 2020". *Industrial Biotechnology*, 2015, v.11, n.3, pp.154-159.
- Arranz-Andrés, J.; Lorenzo, V.; de la Orden, M.U.; Pérez, E.; Cerrada, M.L. "Tailoring transport properties in blends based on olefinic and liquid crystalline polymers". *Journal of Membrane Science*, 2011, v.377, n.1-2, pp.141-150.
- Auras, R.; Lim, L.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H. *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010, ISBN 9780470293669.
- Badia, J.D.; Strömberg, E.; Karlsson, S.; Ribes-Greus, A. "Material valorisation of amorphous polylactide. Influence of thermo-mechanical degradation on the morphology, segmental dynamics, thermal and mechanical performance". *Polymer Degradation and Stability*, 2012, v.97, n.4, pp.670-678.
- Badia, J.D.; Strömberg, E.; Ribes-Greus, A.; Karlsson, S. "Assessing the MALDI-TOF MS sample preparation procedure to analyze the influence of thermo-oxidative ageing and thermo-mechanical degradation on poly (Lactide)". *European Polymer Journal*, 2011, v.47, n.7, pp.1416-1428.
- Beltrán, F.R.; Lorenzo, V.; de la Orden, M.U.; Martínez-Urreaga, J. "Effect of different mechanical recycling processes on the hydrolytic degradation of poly(l-lactic acid)". *Polymer Degradation and Stability*, 2016, v.133, pp.339-348.
- Charlyachotilert, C.; Joshi, S.; Selke, S.E.M.; Auras, R. "Assessment of the properties of poly(L-lactic acid) sheets produced with differing amounts of postconsumer recycled poly(L-lactic acid)". *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2012, v.28, n.4, pp.314-335.
- Cornell, D.D. "Biopolymers in the Existing Postconsumer Plastics Recycling Stream". *Journal of Polymers and the Environment*, 2007, v.15, n.4, pp.295-299.

- Di Lorenzo, M.L. "Calorimetric analysis of the multiple melting behavior of poly(L-lactic acid)". *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, v.100, n.4, pp.3145-3151.
- Le Marec, P.E.; Ferry, L.; Quantin, J.; Bénézet, J.; Bonfils, F.; Guilbert, S.; Bergeret, A. "Influence of melt processing conditions on poly(lactic acid) degradation: Molar mass distribution and crystallization". *Polymer Degradation and Stability*, 2014, v.110, pp.353-363.
- Lim, L.-.; Auras, R.; Rubino, M. "Processing technologies for poly(lactic acid)". *Progress in Polymer Science*, 2008, v.33, n.8, pp.820-852.
- Liu, M.; Zhang, Y.; Zhou, C. "Nanocomposites of halloysite and polylactide". *Applied Clay Science*, 2013, v.75-76, pp.52-59.
- Lorenzo, V.; Perreña, J.M. "Microdureza como técnica de ensayo no destructivo para el estudio de polímeros". *Revista de Plásticos Modernos*, 1999, v.78, pp.559-567.
- Mülhaupt, R. "Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics: Dreams and Reality". *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2013, v.214, n.2, pp.159-174.
- Murariu, M.; Dechief, A.; Paint, Y.; Peeterbroeck, S.; Bonnaud, L.; Dubois, P. "Polylactide (PLA)-Halloysite Nanocomposites: Production, Morphology and Key-Properties". *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, v.20, n.4, pp.932-943.
- Nascimento, L.; Gamez-Perez, J.; Santana, O.O.; Velasco, J.I.; Maspocho, M.L.; Franco-Urquiza, E. "Effect of the Recycling and Annealing on the Mechanical and Fracture Properties of Poly(Lactic Acid)". *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, v.18, n.4, pp.654-660.
- Niaounakis, M. *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal*. Oxford: William Andrew Publishing, 2013.
- Piemonte, V. "Bioplastic Wastes: The Best Final Disposition for Energy Saving". *Journal of Polymers and the Environment*, 2011, v.19, n.4, pp.988-994.

- Pillin, I.; Montrelay, N.; Bourmaud, A.; Grohens, Y. "Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid)". *Polymer Degradation and Stability*, 2008, v.93, n.2, pp.321-328.
- Prashantha, K.; Lecouvet, B.; Sclavons, M.; Lacrampe, M.F.; Krawczak, P. "Poly(lactic acid)/halloysite nanotubes nanocomposites: Structure, thermal, and mechanical properties as a function of halloysite treatment". *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, v.128, n.3, pp.1895-1903.
- Raquez, J.; Habibi, Y.; Murariu, M.; Dubois, P. "Polylactide (PLA)-based nanocomposites". *Progress in Polymer Science*, 2013, v.38, n.10-11, pp.1504-1542.
- Rossi, V.; Cleve-Edwards, N.; Lundquist, L.; Schenker, U.; Dubois, C.; Humbert, S.; Jolliet, O. "Life cycle assessment of end-of-life options for two biodegradable packaging materials: sound application of the European waste hierarchy". *Journal of Cleaner Production*, 2015, v.86, pp.132-145.
- Rutherford, S.W.; Do, D.D. "Review of time lag permeation technique as a method for characterisation of porous media and membranes". *Adsorption*, 1997, v.3, n.4, pp.283-312.
- Scaffaro, R.; Morreale, M.; Mirabella, F.; La Mantia, F.P. "Preparation and Recycling of Plasticized PLA". *Macromolecular Materials and Engineering*, 2011, v.296, n.2, pp.141-150.
- Soroudi, A.; Jakubowicz, I. "Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review". *European Polymer Journal*, 2013, v.49, n.10, pp.2839-2858.
- Yasuniwa, M.; Tsubakihara, S.; Sugimoto, Y.; Nakafuku, C. "Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid)". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, v.42, n.1, pp.25-32.
- Żenkiewicz, M.; Richert, J.; Rytlewski, P.; Moraczewski, K.; Stepczyńska, M.; Karasiewicz, T. "Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid)". *Polymer Testing*, 2009, v.28, n.4, pp.412-418.



Índice

Noticias