

## Entregable público web

**Proyecto:** “Estudio y desarrollo de formulaciones poliméricas con nuevas funcionalidades.”.

**Nº Expediente:** IMAMCE/2021/1

## Índice

<b>1</b>	<b>Resumen</b> .....	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Actividades realizadas</b> .....	<b>3</b>
	2.1 Desarrollo de formulaciones sostenibles con lignina .....	3
	2.2 Recuperado de PET multicapa (mPET) a partir del desarrollo de formulaciones de material reciclado basado en mPET y poliolefinas.....	5
	2.3 Obtención de quitina y quitosano a escala laboratorio .....	8
<b>3</b>	<b>Impresión 3D</b> .....	<b>9</b>
	3.1 Desarrollo de patrones de rugosidad mediante tecnología de impresión 3D .....	9
	3.2 Estudio de envejecimiento de PA 12 de sinterizado por láser .....	12
<b>4</b>	<b>Bibliografía</b> .....	<b>13</b>

## 1 Resumen

El objetivo de esta línea de investigación es ofrecer a las empresas formulaciones poliméricas con nuevas funcionalidades para la obtención de productos con propiedades mejoradas.

Dentro de este objetivo se ha trabajado en las siguientes tareas:

1. Desarrollo de formulaciones sostenibles con propiedades mejoradas.
  - 1.1 Desarrollo de formulaciones biodegradables con alto contenido en lignina para su empleo en inyección.
  - 1.2 Estudio preliminar de la viabilidad de recuperar el PET multicapa (mPET), procedente de la industria de termoconformado, a partir del desarrollo de formulaciones de material reciclado basado en mPET y poliolefinas.
  - 1.3 Obtención de quitina y quitosano a escala laboratorio, a partir de residuos procedentes de residuos de la industria alimentaria.
2. Nuevos desarrollos y optimización del proceso de impresión 3D.
  - 2.1 Estudio de la degradación de la poliamida 12 para sinterizado por láser (LS).
  - 2.2 Estudio y desarrollo de patrones de rugosidad, mediante tecnología de impresión 3D, para la obtención de superficies hidrofóbicas y/o superhidrofóbicas de modo que permita obtener piezas con propiedades antibacterianas y/o autolimpiables.

## 2 Actividades realizadas

### 2.1 Desarrollo de formulaciones sostenibles con lignina

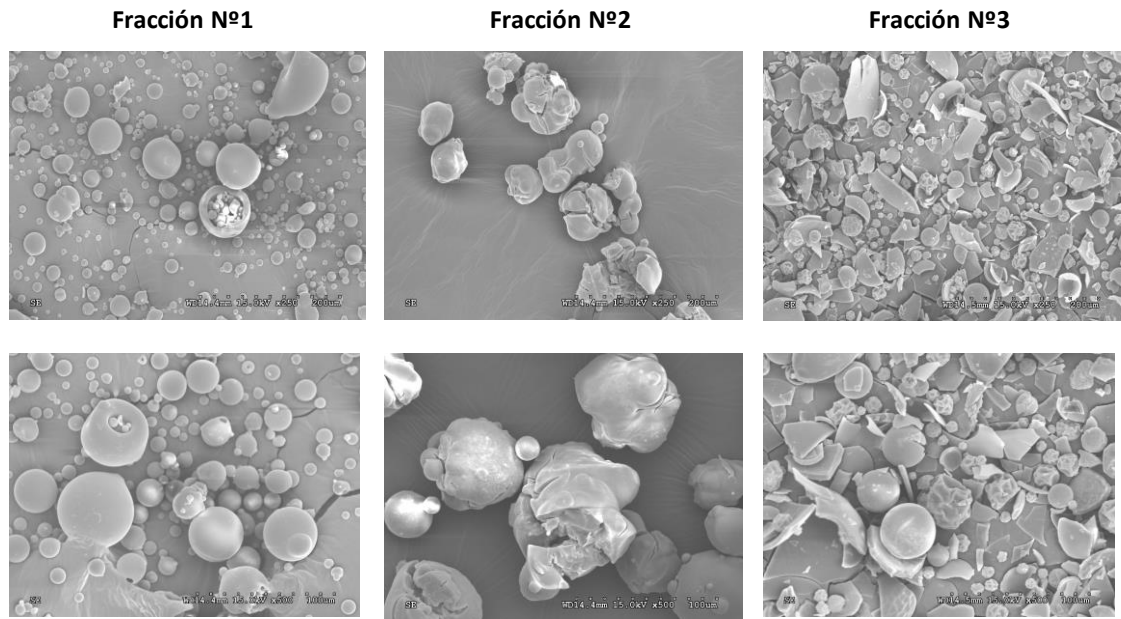
En los últimos años, AIJU lleva trabajando en la incorporación de fibras naturales en plásticos, por las ventajas que éstas aportan a la industria del plástico.

Durante la anualidad 2020 (IMAMCE/2020/1), AIJU estudió el efecto de incorporar lignina, uno de los componentes mayoritarios de las fibras naturales, en diferentes matrices poliméricas para su uso en inyección y en impresión 3D (modelado por deposición fundida y sinterizado por láser). Siguiendo la línea de I+D iniciada en la anterior anualidad, se ha seleccionado tres nuevas fracciones de lignina (Figura 1) y se han incorporado entre un 5-25% en peso mediante extrusión a dos matrices biodegradables (PLA y PBS). Se han determinado las propiedades térmicas de todas las formulaciones desarrolladas y sólo en el caso de las formulaciones con PBS se han determinado las propiedades mecánicas.

Además, se ha estudiado la incorporación de lignina a partir de un masterbatch comercial (RENOL® de la empresa Lignin industries). Esto supone una ventaja para las empresas ya que no precisan realizar una mezcla previa mediante extrusión-compounding, pudiendo incorporar el

masterbatch directamente a la matriz polimérica. Este compuesto se ha incorporado en un 10, 20 y 30 % en peso a la matriz polimérica de PBS.

El interés de incorporar este componente se debe a que diversos estudios han demostrado que la lignina aporta propiedades funcionales como efecto estabilizador, efecto reforzante, biodegradabilidad, propiedades antifúngicas, actividad antibiótica y absorción UV.



**Figura 1.** Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las diferentes fracciones poliméricas.



**Figura 2.** Masterbatch comercial de lignina



**Figura 3.** Probetas de PBS con lignina con diferente contenido en peso de masterbatch comercial: (a) 10 %, (b) 30 %.

Las principales conclusiones que se extraen de este estudio son las siguientes:

- El empleo del concentrado comercial de lignina en formato masterbatch agiliza y facilita la obtención de piezas con lignina mediante inyección porque no es necesario realizar un mezclado previo mediante extrusión-compounding, por lo que una empresa podría emplear dicho compuesto directamente.
- La formulación que presenta mejores propiedades mecánicas es la que incorpora un 20 % de masterbatch.

## 2.2 Recuperado de PET multicapa (mPET) a partir del desarrollo de formulaciones de material reciclado basado en mPET y poliolefinas.

Actualmente, los sistemas de recuperación de envases rígidos post-consumo en las plantas de reciclado están altamente optimizados para separar los materiales en fracciones de plástico HDPE y PET. En consecuencia, después de la clasificación, hay un 15-20% de fracción multicapa con alto contenido de PET (> 50%) que no se puede reciclar y que acaban en vertedero o incinerados, ya que supone una contaminación para las otras fracciones de polímeros reciclados. Este problema es alarmante, ya que solo en Europa se generan aproximadamente 800.000 toneladas / año de este residuo multicapa, según estimaciones de Ecoembes, y solo en la comunidad Valenciana unas 1206 toneladas anuales.

Por otra parte, los residuos industriales de PET multicapa (mPET) (no post-consumo) que se originan en las empresas fabricantes de estos envases, principalmente bandejas termoconformadas de alimentos, debido a recortes o fallos de producción, tampoco se están recuperando ni en la propia empresa ni por parte de recicladores, debido a la mencionada incompatibilidad entre los propios materiales que forman la multicapa. Esto da lugar a una cantidad elevada de material de desecho que no se puede recuperar y también a vertedero. Según se estima, en la Comunidad Valenciana hay 7 fabricantes de este tipo de productos de

bandejas de mPET, que además están coloreados, según especificaciones de los clientes, que generan más de 100 toneladas de mPET/mes.

Las vías actuales de reciclado de este material multicapa pasan por el desarrollo de tecnologías de delaminación y separación del residuo en sus distintos materiales y el procesado químico, de cierta complejidad técnica y con impacto ambiental y sostenibilidad más relevante. Con este tipo de soluciones se buscando separar el PET del resto de polímeros y obtener así un PET reciclado.

Por ello, en este trabajo se ha estudiado la viabilidad de recuperar el PET multicapa, procedente de la industria de termoconformado, a partir del desarrollo de formulaciones de material reciclado basado en PET multicapa (mPET) y poliolefinas, en forma de granza, procesable mediante extrusión, inyección e laminado. El propósito es obtener una formulación con propiedades mecánicas aceptables para su uso en diferentes sectores.

La fracción de material recuperado se trata de un residuo procedente de la fabricación de bandejas para alimentación (Figura 4).



**Figura 4.** Residuo industrial pre-consumo

La preparación de la mezcla se ha realizado empleando una extrusora de doble husillo (Figura 5). La formulación extruida se ha enfriado por agua y posteriormente se ha granceado (Figura 6).



Figura 5. Máquina de extrusión



Figura 6. Granza extruida

En la Tabla 1 se incluyen los resultados obtenidos de la caracterización mecánica.

Tabla 1. Propiedades mecánicas

Propiedad	Resultado
Módulo de elasticidad (MPa)	1050±56
Resistencia a la tracción (MPa)	11.8±4.3
Alargamiento a la rotura (%)	1.0±0.3



<b>Módulo de Flexión (MPa)</b>	1010±81
<b>Resistencia a la flexión (MPa)</b>	35.4±5.9
<b>Deformación en flexión (%)</b>	3.2±0.7
<b>Impacto Charpy (kJ/m<sup>2</sup>) (sin entalla)</b>	7.90±0.95
<b>Dureza Shore D</b>	68±1

El material desarrollado se ha probado, además, en un molde industrial de una cavidad cuya figura corresponde a un organizador de cubiertos propiedad de una empresa fabricante de mobiliario de cocina, entre otros (Figura 7). Los resultados han sido adecuados, teniendo este reciclado un potencial de aplicación a multitud de sectores y productos, por lo que se presentó un nuevo proyecto a la AVI como continuación de esta investigación.



**Figura 7.** Organizador de cubiertos de cocina de la empresa Plastimodul, S.L.

### **2.3 Obtención de quitina y quitosano a escala laboratorio**

Hoy en día los fabricantes de envases plásticos para alimentos se enfrentan a dos importantes retos: disminuir el impacto de los envases en el medio ambiente y mejorar la conservación de alimentos sin el empleo de conservantes. Es por ello, que cada vez hay un mayor interés por parte de los fabricantes de envases de desarrollar productos fabricados con materiales respetuosos con el medio ambiente y con propiedades antimicrobianas [1].

El quitosano es un producto natural derivado de la quitina que se obtiene mediante un tratamiento de los restos producidos en la industria pesquera, concretamente este biopolímero



está presente mayoritariamente en crustáceos. El quitosano tiene gran actividad antimicrobiana.

En este trabajo se ha estudiado la viabilidad de extraer quitina y quitosano a partir de caparazones de gambas y conchas de mejillones. El procedimiento seguido ha involucrado procesos de desmineralización, desproteínización y desacetilación. En la Figura 8 se detalla el proceso seguido.



**Figura 8.** Esquema del proceso de extracción.

Los polímeros obtenidos han sido caracterizados por espectroscopía infrarroja (FTIR) y Análisis Termogravimétrico (TGA). Los productos obtenidos mostraron características comparables con los biopolímeros reportados en la literatura. El rendimiento de obtención a escala laboratorio ha sido aceptable por lo que se puede establecer una posible vía de estudio de incorporación de esta fracción a otros polímeros y evaluar la efectividad antimicrobiana.

### 3 Impresión 3D

#### 3.1 Desarrollo de patrones de rugosidad mediante tecnología de impresión 3D

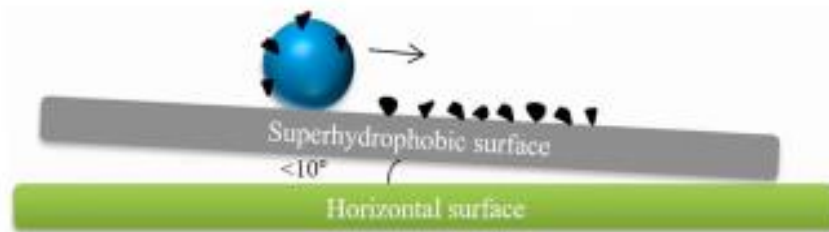
En los últimos años, se ha incrementado el interés en la obtención de superficies poliméricas con propiedades antimicrobianas e hidrofóbicas/autolimpiables. Este interés surge en gran medida por la actual situación pandémica causada por el virus causante de la COVID-19 y sus diferentes variantes.

Hasta la fecha las soluciones propuestas se han centrado principalmente en dos líneas de actuación: adición de aditivos o aplicación de tratamientos físicos.

Sin embargo, existen otras posibilidades como es la obtención de microestructuras en la superficie del producto, mediante el microtexturizado.

Las superficies superhidrofóbicas son altamente hidrófobas, es decir, extremadamente difíciles de humedecer. El ángulo de contacto que presenta una gota de agua es superior a 150° y el ángulo de histéresis del ángulo de deslizamiento es menor que 10°. Una de las características

más destacada de las superficies superhidrofóbicas es la autolimpieza [2]. Como las partículas contaminantes suelen ser hidrófilas, tienden a adherirse a las gotas de agua en lugar de a una superficie superhidrofóbica y autolimpiable.



**Figura 9.** Propiedad autolimpiable de superficies superhidrofóbicas [3]

Se utilizan dos enfoques principales para producir una superficie superhidrofóbica:

1. hacer más rugosa la superficie de un material de baja energía superficial
2. depositar un material de baja energía superficial en una superficie ya rugosa.

En la naturaleza existen patrones de rugosidad que han sido objeto de estudio e inspiración por numerosos grupos de investigación. Uno ellos, es la hoja del Loto. La superhidrofobicidad se debe a las células epidérmicas de las hojas, que forman nanoestructuras rugosas donde las gotas de agua resbalan, arrastrando los contaminantes de la superficie (Figura 10).



**Figura 10.** Estructura de la hoja de Loto que muestra su capacidad superhidrofóbica [4]

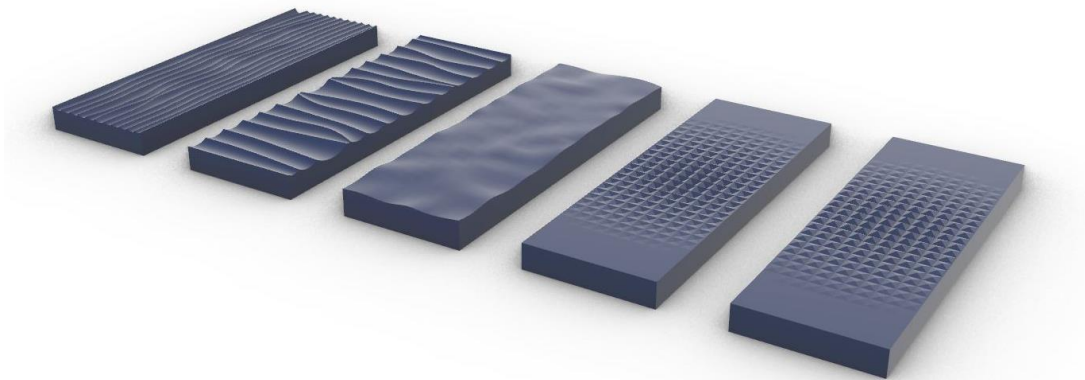
La piel de tiburón es otro ejemplo de superficie superhidrofóbica y que se mantiene libre de bacterias gracias a la estructura y patrón de las escamas de su piel.

El estudio de la naturaleza y sus modelos como fuente de inspiración para resolver problemas se llama Biomímesis. Los campos de aplicación son innumerables. La Biomímesis encuentra

importantes aliados en softwares de diseño paramétrico, la impresión 3D o el corte láser, que permiten implementar diseños inspirados en la naturaleza minimizando la generación de residuos.

En este trabajo se ha propuesto el diseño y desarrollo de patrones de rugosidad mediante impresión 3D para estudiar la hidrofobicidad de la superficie para obtener piezas con propiedades antibacterianas y/o autolimpiables.

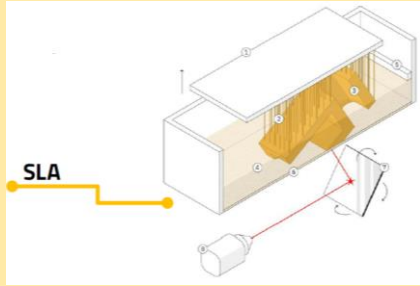
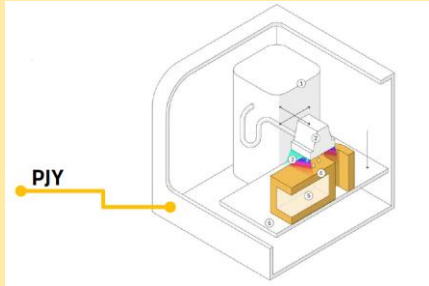
Los diferentes patrones de rugosidad de han diseñado mediante el software Rhinoceros 3D con el plugin Grasshopper de programación visual que permite generar definiciones algorítmicas relacionadas entre sí mediante nodos paramétricos (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Se han diseñado cinco patrones de rugosidad: Wave H, Wave V, Diamond Up, Diamond down, Random (Figura 11).



**Figura 11.** Patrones de rugosidad diseñados

Los patrones de rugosidad diseñados se han fabricado empleando dos técnicas de impresión 3D: estereolitografía (SLA) y fotopolimerización por luz ultravioleta (impresión 3D PolyJet). Se han seleccionado estas técnicas porque son las que mejor resolución y acabado superficial presentan. En la Tabla 2 se incluye una comparativa de ambas tecnologías.

**Tabla 2.** Comparativa tecnología SLA y PolyJet

SLA	PolyJet
	

PROS	PROS
Alta precisión y detalles intrincados Superficie lisa ideal para prototipos visuales Amplia gama de materiales especiales	Alta precisión y detalles muy finos. Acabado similar al modelo por inyección Capacidades de varios materiales y a todo color
CONTRAS	CONTRAS
Produce piezas relativamente frágiles Se degrada con la exposición a la luz solar Se requiere eliminación de las marcas de soporte	El proceso de impresión 3D de plástico más caro. Las propiedades mecánicas se degradan con el tiempo. Produce piezas relativamente frágiles.

### 3.2 Estudio de envejecimiento de PA 12 de sinterizado por láser

En el proceso de sinterizado por láser (LS) el volumen de material sinterizado representa entre un 5-15 %, lo que significa que el 85% y el 95% del material no se sinterizado. Entre elevado coste que presenta la poliamida 12 (PA12) y la gran cantidad de residuo polimérico generado durante el proceso, es necesario estudiar la manera de hacer que este proceso de fabricación sea más rentable, económico y ecológico [5].

Al tratarse de un material termoplástico, en teoría, puede reciclarse. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el polvo no sinterizado recogido tras la fabricación de la pieza ha estado expuesto a una temperatura próxima a la fusión para evitar que se deforme la pieza durante el proceso, lo que provoca cambios físicos y químicos en el material. Cuanto más alta es la temperatura y tiempo de exposición mayor es la probabilidad que las cadenas moleculares se hagan más grandes, lo que finalmente conduce a un aumento del peso molecular, una disminución de la fluidez y, en última instancia, al deterioro de las propiedades mecánicas y térmicas del polvo. Por lo tanto, la reutilización del polvo no sinterizado es limitada y debe emplearse mezclado con material virgen; de lo contrario, la calidad de las piezas fabricadas disminuirá, experimentará una mayor contracción el material y la rugosidad de la superficie será mayor, un fenómeno conocido como "piel de naranja".

En línea con la filosofía *Zero Waste*, AIJU apuesta por desarrollar piezas mediante LS con un alto contenido de material reciclado, manteniendo buenas propiedades mecánicas. Por ello, el objetivo de este estudio inicial es analizar el comportamiento térmico de una referencia de PA12 (PA 2200 de EOS GmbH) empleada en LS al haber sido expuesta a altas temperaturas.

El envejecimiento de la PA12 se ha realizado en una estufa Memmert UF55. Las condiciones a las que se ha expuesto el material ha sido a 160 °C, simulando la temperatura que alcanza la cámara cuando el equipo trabaja. Cada 24 horas, se ha extraído una muestra, se ha mezclado y

tamizado el material y nuevamente se ha introducido en la estufa de nueva (Figura 12). Este proceso se ha repetido cuatro veces.



**Figura 12.** Proceso de mezclado y tamizado de la PA 12

Las muestras obtenidas, tras los diferentes tiempos de acondicionamiento en estufa (0, 24, 48, 72, 96 h) se han caracterizado térmicamente mediante análisis termogravimétrico (TGA) y análisis calorimétrico (DSC).

El material no sinterizado durante el proceso de LS puede ser reutilizado ya que se trata de un termoplástico semicristalino. Sin embargo, a la vista de los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico (TGA) se observa que el polvo de PA12 estudiado experimenta una progresiva degradación, tal y como se observa con una disminución de la temperatura de degradación a medida que se incrementa el tiempo de exposición a alta temperatura. Para asegurar una correcta fabricación de piezas mediante LS y obtener piezas de buena calidad se de mezclar con PA12 virgen en proporciones controladas.

## 4 Bibliografía

- (1) Rihayat, T.; Hadi, A. E.; Aidy, N.; Safitri, A.; Siregar, J. P.; Cionita, T.; Irawan, A. P.; Hamdan, M. H. M.; Fitriyana, D. F. Biodegradation of Polylactic Acid-Based Bio Composites Reinforced with Chitosan and Essential Oils as Anti-Microbial Material for Food Packaging. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13* (22). <https://doi.org/10.3390/polym13224019>.
- (2) Geyer, F.; D'Acunzi, M.; Sharifi-Aghili, A.; Saal, A.; Gao, N.; Kaltbeitzel, A.; Slood, T. F.; Berger, R.; Butt, H. J.; Vollmer, D. When and How Self-Cleaning of Superhydrophobic Surfaces Works. *Sci. Adv.* **2020**, *6* (3), 1–12. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw9727>.
- (3) Maghsoudi, K.; Momen, G.; Jafari, R.; Farzaneh, M. Rigorous Testing to Assess the Self-Cleaning Properties of an Ultra-Water-Repellent Silicone Rubber Surface. *Surf. Coatings Technol.* **2019**, *374* (February), 557–568. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.05.073>.
- (4) MARTÍNEZ TORRES, J. (COOR. . *Biomimesis En Los Entornos de Defensa y Seguridad*; 2014.

- (5) Rasiya, G.; Shukla, A.; Saran, K.; Agarwal, P.; Bajpai, L.; Singh, C. P.; Gupta, K.; Davim, J. P.; Wahab, M. S.; Dalgarno, K. W.; Cochrane, R. F.; Beyerlein, S.; Aboushama, M.; Citarella, R.; Giannella, V.; Feng, L.; Wang, Y.; Wei, Q.; Danezan, A.; Delaizir, G.; Tessier-Doyen, N.; Gasgnier, G.; Gaillard, J. M.; Duport, P.; Nait-Ali, B.; Chen, A.; Aniwaa; Weber, M. J.; Choudhari, C. M.; Patil, V. D.; Triangulatica; RAUGH, A.; Heidari-Rarani, M.; Rafiee-Afarani, M.; Zahedi, A. M.; Varotsis, A. B.; Wang, L.; Yu, A.; Li, E.; Shen, H.; Zhou, Z.; Haeri, S.; The Economist Group Limited; TÜBİTAK; Peels, J.; Rasiya, G.; Shukla, A.; Saran, K.; Agarwal, P.; Bajpai, L.; Singh, C. P.; Gupta, K.; Davim, J. P.; Chen, A.; Aniwaa; Tiara Dewi, Muhammad Amir Masruhim, R. S.; Weber, M. J.; Triangulatica; RAUGH, A.; Varotsis, A. B.; The Economist Group Limited; TÜBİTAK; Peels, J. Triangulatica Software. *Econ.* **2021**, 47 (July), 6896–6901.