



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Valorización de residuos textiles para la
obtención de ácido poliláctico (PLA) y su
utilización en la impresión 3D*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Guillermo Cervera Sáenz de Santa María

DIRECTORES: Dra. Rosa Devesa Rey
Dr. Jesús Del Val García

CURSO ACADÉMICO: 2021-2022

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Valorización de residuos textiles para la
obtención de ácido poliláctico (PLA) y su
utilización en la impresión 3D*

Grado en Ingeniería Mecánica

Intensificación en Tecnología Naval

Cuerpo General

Universida_{de}Vigo

RESUMEN

El presente trabajo de fin de grado, consiste en hacer un estudio de la gestión de los residuos textiles, ya que la reforma de ley de residuos y de suelos contaminados prevé la prohibición de la destrucción de los textiles no vendidos y establece unos nuevos objetivos en el reciclado y la reutilización de los desechos. Con esta nueva normativa vigente las empresas se responsabilizan más allá de la fabricación y el consumo de su producto. Con el objetivo de cumplir con dicha norma, se propone la valorización de dichos residuos para obtener un producto de relleno y su utilización como agente llenante en materiales utilizados impresión 3D. Con estas nuevas técnicas de reciclaje, se conseguirá la disminución del uso de materiales fósiles para la creación de plásticos, asimismo se obtendrá un material con mejores características y más sostenible. Para ello se realizará una previa selección de los posibles materiales que se podrán usar para la obtención material de relleno para ácido poliláctico (PLA). Una vez seleccionado el material, se procederá a realizar el proceso químico para tratar los residuos y obtener el producto de relleno que fusionaremos con el PLA. Por último, se confeccionará este nuevo material y se estudiarán tanto sus propiedades como su posible uso en la industria 3D.

PALABRAS CLAVE

Ácido poliláctico (PLA), Residuos textiles, Impresión 3D, Reciclado, Agente Llenante

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a mi padre y a mi madre, ya que sin ellos hubiese sido imposible llegar al lugar donde estoy, por estar siempre y por el cariño y la educación que me han dado a lo largo de toda mi vida.

Agradecer tanto a mi promoción como a mis amigos de toda la vida su gran amistad y todos los valores que he aprendido de ellos, por siempre estar dispuestos a echarme una mano en los momentos más difíciles y brindarme siempre un motivo para estar alegre.

A mis abuelos, por darme ese toque de experiencia y ternura que ellos siempre proporcionan y por cuidarme de una forma especial, aunque alguno ya no esté a mi lado.

Y por último dar las gracias a todos los profesores que me han enseñado desde pequeño, por su paciencia y su dedicación a la enseñanza, en especial hacer mención a mi tutora del TFG la Sra. Devesa, que me ha ayudado cuando más perdido estaba, haciendo como faro en una noche oscura, muchas gracias.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	5
1 Introducción y objetivos	7
1.1 Contexto y motivación	7
1.2 Objetivos	8
1.3 Industria textil	9
1.4 Estructura de la memoria	10
2 Estado del arte	13
2.1 Bioplásticos.....	13
2.1.1 Origen de los bioplásticos.....	13
2.1.2 Propiedades de los bioplásticos	14
2.1.3 Comparación de los bioplásticos con plásticos convencionales	15
2.2 PLA	17
2.2.1 Historia	17
2.2.2 Introducción al PLA	18
2.2.3 Procesos para la obtención de PLA	19
2.2.3.1 Materiales utilizados para la obtención de relleno para el PLA.....	22
2.3 Normativa actual de la ley de Residuos	23
2.4 Técnicas de procesamiento de materiales textiles.....	24
2.4.1 Sistema de reciclado textil	24
2.4.2 Técnicas mecánicas	24
2.4.3 Técnicas químicas.....	25
2.4.4 Usos de tejidos reciclado	26
2.5 Tecnologías de fabricación aditivas	27
2.5.1 Tecnologías de impresión 3D	27
2.5.1.1 Modelado por deposición fundida (FDM).....	27
2.5.1.2 Estereolitografía (SLA)	28
2.5.1.3 Sinterización Selectiva por Láser (SLS).....	28
2.5.1.4 Procesamiento digital de la luz (DLP)	29
2.5.1.5 Drop on demand (DOD).....	29
2.5.1.6 Inyección de material (MJ).....	30
2.5.1.7 Fusión por haz de electrones (EBM).....	30
2.5.1.8 Inyección de aglutinante / Binder Jetting (BJ)	30

2.5.1.9 Sinterizado láser directo sobre metal (DMLS) / Fusión selectiva por láser (SLM)	30
2.5.2 Materiales de impresión 3D	31
2.5.2.1 Plásticos	31
2.5.3 Fibras PLA	32
2.6 Técnicas de optimización	33
2.6.1 Box-Behnken	33
3 Desarrollo del TFG	37
3.1 Material y métodos	37
3.1.1 Material y equipos utilizados	37
3.1.1.1 Agitador/Calentador	37
3.1.1.2 Agitador de varilla digital	38
3.1.1.3 Agitador orbital digital	38
3.1.1.4 PLA utilizado	39
3.1.1.5 PLA en pellets	40
3.1.1.6 Durómetro PCE-DX-DS	41
3.1.2 Metodología	41
3.1.3 Proceso de obtención de material de relleno de PLA	44
3.1.4 Optimización del proceso mediante la utilización del método Box-Behnken	45
4 Resultados	49
4.1 Ensayos previos realizados	49
4.2 Tratamiento de datos en software STATISTICS	51
4.3 Análisis de datos con Box-Benhken	51
4.3.1 Análisis de la dureza	51
4.3.2 Análisis de material de relleno obtenido	55
4.4 Estudio de viabilidad del proyecto	58
5 Conclusiones y líneas futuras	61
5.1 Descripción del apartado	61
5.2 Líneas futuras	62
6 Bibliografía	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Aumento de producción de plásticos (Plastic Europe) [44]	7
Figura 1-2 Vertedero de residuos textiles [55]	9
Figura 2-1 Bioplásticos (Tecnología del plástico [46]	13
Figura 2-2 Bioplásticos como alternativa [8]	14
Figura 2-3 Aumento de capacidad de producción de los bioplásticos [48].....	16
Figura 2-4 Wallace Carothers descubridor del PLA (Biografías y Vidas) [47]	17
Figura 2-5 Unidad estructural del polímero PLA (Polylactides Formulae)	18
Figura 2-6 Molécula de ácido láctico [56]	19
Figura 2-7 Síntesis química del ácido Láctico - elaboración propia	19
Figura 2-8 Síntesis química del ácido láctico - elaboración propia.....	20
Figura 2-9 Proceso de obtención de ácido láctico y polimerización (textos Científico).....	21
Figura 2-10 Polimerización por octoato de estaño [11]	21
Figura 2-11 Esquema general de obtención de PLA - elaboración propia.....	22
Figura 2-12 Hiladora de algodón [20]	25
Figura 2-13Esquema de reciclado de textiles – elaboración propia	26
Figura 2-14 Tipos de impresoras 3D - elaboración propia.....	27
Figura 2-15 Impresora FDM	28
Figura 2-16 Impresión SLA (3Danitives)	28
Figura 2-17 Sinterización selectiva por Laser (3D natives)	29
Figura 2-18 Procesamiento digital de la luz [58]	29
Figura 2-19DMLS [30]	31
Figura 2-20 Bobina de PLA [32].....	32
Figura 2-21 Representación modelo BBD [36].....	34
Figura 3-1 Agitador/calentador MaXtir 500 [37].....	38
Figura 3-2 Agitador varilla digital OS20 [38].....	38
Figura 3-3 Agitador orbital digital [39].....	39
Figura 3-4 Filamento PLA utilizado [40].....	39
Figura 3-5 Pellets de PLA [40].....	40
Figura 3-6 Durómetro PCE-DX-D [41]	41
Figura 3-7 Proceso de mercerización	41
Figura 3-8 Proceso de blanqueo	42
Figura 3-9 Hidrólisis ácida	42
Figura 3-10 Proceso de eliminación de hemicelulosas y lignina (elaboración propia).....	43

Figura 3-11 Proceso de hidrólisis ácida y adición de PLA (elaboración propia).....	43
Figura 3-12 Proceso de eliminación de hemicelulosas y lignina – elaboración propia.....	44
Figura 3-13 Hidrólisis ácida y posterior secado en estufa – elaboración propia.....	44
Figura 3-14 Obtención de PLA a partir de textiles tratados – elaboración propia.....	45
Figura 3-15 Ensayos de Box-Behnken.....	46
Figura 3-16 Material de relleno de PLA	47
Figura 3-17 Matrices solidificadas	47
Figura 4-1 Ensayo 2	49
Figura 4-2 Ensayo 3	50
Figura 4-3 Ensayo 4	50
Figura 4-4 Selección de tabla para Box-Behnken	51
Figura 4-5 Diagrama de Pareto para la Dureza	53
Figura 4-6 Valores previstos vs valores observados	53
Figura 4-7 Comparación de niveles H_2SO_4 y $NaOH$	54
Figura 4-8 Diagrama de Pareto cantidad de material de relleno	56
Figura 4-9 Valores observados vs Valores previstos para material de relleno obtenido.....	56
Figura 4-10 Superficie de respuesta masa de relleno obtenida	57
Figura 4-11 Superficie de respuesta H_2SO_4 y H_2O	58
Figura 4-12 Residuos producidos en España.....	58
Figura 4-13 Porcentaje de algodón de los residuos recogidos	58

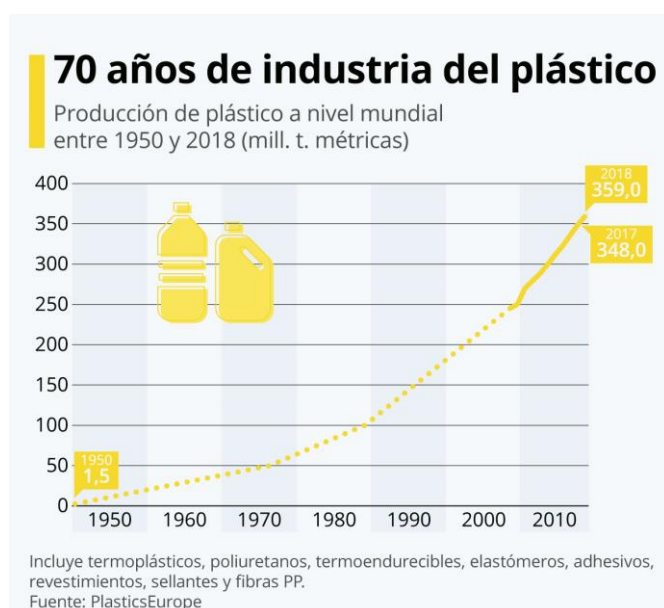
ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Tabla Box-Behnken	35
Tabla 3-2 Diseño factorial Box-Behnken.....	46
Tabla 4-1 Medida dureza PLA con material de relleno	52
Tabla 4-2 Tabla ANOVA de los datos obtenidos de dureza	54
Tabla 4-3 Cantidad de material de relleno obtenido	55
Tabla 4-4 Tabla ANOVA masa obtenida	57

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Contexto y motivación

En los últimos años la producción de plásticos se ha incrementado de forma exponencial, surgiendo grandes problemas tanto con las formas de producirlos, como con los recursos utilizados para ello. Hasta la fecha, se han producido más de 8.000 millones de toneladas de plástico y cada año llegan al océano 8.000 millones de kilos de plástico. Este plástico destruye el ecosistema de los animales marinos y contamina el océano, aparece en la sal usada como condimento e incluso se ha descubierto en nuestros cuerpos [1]. Esto ha hecho que la reutilización y el reciclado de dichos plásticos sea una cuestión prioritaria en la gestión de residuos, fundamental para la economía y la sociedad. El nivel de fabricación de plásticos debe frenarse o buscar alternativas más sostenibles, ya que de no ser así se agotarán los recursos y se tendrán una cantidad desmesurada de residuos que será posible eliminar de forma fácil. Es por ello, que en los últimos años se han estado buscando nuevas tecnologías para transformar dichos residuos en nuevos materiales reutilizables, creando así un plástico mucho más limpio.



**Figura 1-1 Aumento de producción de plásticos
(Plastic Europe) [44]**

La sobreexplotación de los recursos utilizados para crear plásticos, también está haciendo que estos recursos se vayan agotando y la limitación de dichos recursos fósiles motiva a la investigación de nuevas formas de reciclaje. Además, los recursos fósiles presentan altos niveles de contaminación para la creación de dichos polímeros y una compleja eliminación tras el uso de los plásticos. Esto hace que exista una gran importancia en el uso de estos nuevos plásticos reciclados ya que estos a su vez son biodegradables, luego su eliminación tras su uso será mucho más limpia y sostenible.

Es por ello, que en este trabajo se analizará qué residuos se podrán utilizar para el reciclaje y la normativa que los regula dichos residuos. Como han de ser tratados para posteriormente utilizarlos como agente llenante y así cubrir una necesidad tan grande de hoy como es la utilización de polímeros para la impresión 3D. La impresión 3D actualmente es una de las industrias más innovadoras y disruptivas de la última década. Es por ello que si se consigue a partir de materiales textiles reciclados obtener un agente llenante de calidad para ser utilizado en las impresoras, además de resolver un problema de gestión de residuos se logrará un material de alta calidad y de preciado uso en la industria de hoy en día.

Como consecuencia de la aparición de la industria de impresión 3D el filamento PLA cada vez está teniendo más importancia en la industria y la economía. A diferencia de otros materiales de base de petróleo, el filamento PLA puede ser obtenido de materiales reciclados como el almidón, maíz o algodón. Esto nos permite obtener un producto mucho más ecológico. Una de las ventajas de este plástico frente a otros, es que su temperatura de fusión es más baja que las de otros plásticos, luego se podrá obtener un producto final de manera más eficiente utilizando bajas temperaturas.

Asimismo, para la realización de este trabajo nos regiremos por la nueva modificación de 2021 de la Ley de Residuos y Suelos Contaminados para una Economía Circular, actualmente ya aprobada en el congreso y en trámite de ser aprobada en el senado, en la que se encontrarán todos los datos necesarios para la gestión de los residuos que se utilizarán, donde nos centraremos en las líneas del desarrollo sostenible, en las limitaciones al uso de plásticos, en las medidas fiscales que incentivan la economía circular, en la regulación de los suelos contaminados y en los avances en la gestión de residuos.

1.2 Objetivos

Los objetivos de este trabajo de fin de grado se fundamentan en 4 principales pilares:

- En primer lugar, se comenzará eligiendo los textiles que se utilizarán para obtener un agente llenante y utilizarlo para poder aumentar el volumen de PLA. Para ello se tendrá que tener en cuenta la normativa vigente actual de gestión de residuos para afrontar el problema de que materiales textiles se deberán utilizar. Dado que el relleno para el ácido poliláctico (PLA) se puede extraer del algodón se deberá de tener en cuenta aquellos residuos textiles que en su mayoría estén compuestos de dicho material [2]. La selección del residuo a utilizar es una de las cuestiones primordiales para la resolución de este trabajo, ya que dependiendo del residuo a utilizar se obtendrá un agente de llenado de mayor o menor calidad.
- En el siguiente apartado se hablará de los procesos químicos que se utilizarán para el procesamiento de algodón, cómo se eliminarán las hemicelulosas y la lignina del algodón y por último será explicado el proceso de la hidrólisis ácida que se empleará para romper las cadenas de las celulosas y transformarlas en nanocelulosas.
- Una vez realizado los diferentes procesos, se evaluará el PLA como agente llenante, se comprobará que cumple con las propiedades mecánicas necesarias para su empleo en la industria 3D y la calidad de los filamentos de este tejido. Se evaluará cuándo es mejor utilizarlo y para qué aplicaciones dentro del mundo de la industria de la impresión 3D. Se compararán con los filamentos creados a través de recursos fósiles y se realizará una comparación de ambos tejidos.
- Por último, se realizará un estudio del impacto económico y tecnológico que tendrá el uso de dicho material a día de hoy. Se verá la viabilidad de la utilización de dicho material.

1.3 Industria textil

El problema surgido con la industria textil no es un tema tan conocido como puede ser la contaminación por los plásticos, pero sin duda es un problema actual que se debe frenar cuanto antes. Diariamente se producen miles de toneladas de productos textiles, estos productos textiles son productos de difícil eliminación y que en el medio ambiente pueden resultar muy contaminantes. En España solo se reciclan el 12,16% de los residuos creados por este sector. Más de 800.000 toneladas de estos productos acaban en los vertederos de España anualmente [3]. Aunque se está trabajando para intentar mitigar la producción de estos residuos mediante la recogida y la trata de estos, si se pudiese conseguir una segunda vida útil para estos, reciclándolos y utilizándolos como un nuevo material eso sería lo más óptimo, pues se fomentaría su reciclado y se conseguiría crear una economía circular mucho más sostenible.



Figura 1-2 Vertedero de residuos textiles [55]

Como es sabido, los textiles son materiales que forman una parte fundamental de nuestro día a día y son una de las industrias con más producción a nivel mundial, ya que estos textiles en su gran mayoría presentan parte de bienes básicos necesarios. Para hacernos una idea de a que se refiere exactamente con residuos textiles se enumerará a continuación todos aquellos materiales que se consideran bienes textiles:

- La propia ropa de vestir es el residuo más común y el más contaminante, dado que es el de mayor volumen de fabricación.
- Ropa de casa (cortinas, mantas, sábanas...).
- Calzado.
- Complementos.
- Tapicerías.
- Deshechos de la propia industria textil.

En los últimos años, la generación de los residuos textiles ha aumentado considerablemente debido a múltiples factores.

- Durante el pasado siglo, la ropa tenía mucha más vida útil, las personas trataban de darle una segunda vida útil a sus prendas heredando las propias prendas y utilizando vías de solidaridad que se encargaban de recoger la ropa usada para darla a las personas más desfavorecidas.
- Actualmente, la industria de la moda cada vez genera más prendas de forma más rápida (*fast fashion*) y generalmente ropa de menor calidad, eso conlleva que se generen más residuos en un

periodo de tiempo más corto. Como consecuencia se tiene una mayor cantidad de residuo y se carecen de técnicas adecuadas para su eliminación.

Es por esta razón que los residuos textiles ya suponen la segunda industria más contaminante del mundo solo por detrás de la industria petrolífera. Como se menciona anteriormente, sólo en España se producen cerca de 1.000.000 toneladas de basura lo que supone un 13% de la basura doméstica total producida. El único problema no es la producción, sino hay que tener en cuenta todos los recursos utilizados para ello, lo que conlleva una masiva producción de gases nocivos para la atmósfera acrecentando así el efecto invernadero y la destrucción de la capa de ozono.

El reciclado de este material debe de ser una de las medidas más importante que debe de tomar el gobierno para detener la contaminación de nuestros ecosistemas. En España y Europa se están tomando medidas respaldadas por sus gobiernos y con un apoyo institucional cada vez más fuerte para frenar esta situación. Todos los participantes en esta industria, desde los productores a los administradores de los desechos pasando por la administración, deben estar involucrados en este proceso de reducción de basura textil. Deben aunar esfuerzos en lograr un sistema de reciclado que desarrolle una economía circular apoyándose en una normativa efectiva acorde a parámetros sostenibles y gestión responsable. [4] Es de vital importancia lograr un desarrollo circular en el que los productos tengan unas vidas útiles lo más larga posible y tras su tiempo de vida útil puedan ser reciclados con el fin de crear nuevos productos que aporten verdadero valor.

Por los motivos expuestos anteriormente, se cree que la utilización de estos residuos, tras ser tratados adecuadamente y convertidos a un material de gran valor como es el PLA utilizado actualmente en la industria 3D, puede ser una de las formas óptimas para el reciclado de este producto, permitiendo así la eliminación de tanta cantidad de residuo textil. Esto, además fomentaría una economía circular en la que los productos tuvieran una segunda vida tras su utilización. Valorando todos los beneficios que nos aporta la creación de este proyecto y el fomento de la reutilización, vemos esta alternativa como una de las más viables.

A modo de conclusión final se pueden identificar los siguientes puntos:

- El residuo textil va a ser la fracción principal de la composición de la basura doméstica.
- La recogida selectiva de residuo textil será impuesta en España a partir de 2025, esto nos ayudará a cumplir nuestro objetivo del reciclado y la trata de este producto.
- Pueden darse grandes pérdidas económicas al no reciclar estos residuos, que se pueden convertir en beneficio transformando la basura en productos de valor.
- Se abre un potencial negocio: aparece un nicho de mercado donde las industrias más innovadoras pueden verse beneficiadas económicamente y adicionalmente solucionar un problema de gestión de residuos.
- Se produce un aumento de la imagen social y medioambiental corporativa.
- Se favorece la reintroducción en la economía circular de nuevos productos, con valor añadido [5].

1.4 Estructura de la memoria

Una vez presentado el contexto del trabajo y expuesto los objetivos que se quieren alcanzar con la realización del presente TFG, se explicará de qué forma se estructura dicho trabajo.

- En el capítulo 1 del trabajo, se pondrá al lector en contexto, se explicará de manera somera la situación actual en la que nos encontramos con respecto a los plásticos y se presentarán los objetivos que se quieren lograr con la realización del mismo.
- En el capítulo 2 se hace una revisión del estado del arte, empezando con la historia del PLA y con los conceptos teóricos sobre este material y su obtención. Se continuará con la normativa llamada Ley de Residuos y Suelos Contaminados en la que nos centramos mayoritariamente en el ámbito de los residuos textiles y en el uso de los plásticos. Por

último, se ofrece una descripción de las tecnologías de fabricación aditiva y de los distintos materiales existentes en este campo en el que se volverá a hacer hincapié en los diferentes plásticos existentes centrándonos en el PLA.

- En el apartado 3 del trabajo, se explicará el desarrollo del trabajo de fin de grado, dicho desarrollo cuenta con unos primeros ensayos experimentales previos en los que se tratará de obtener PLA mediante ensayo y error. Posteriormente, una vez obtenida una consistencia de plástico aceptable, se ejecutará un diseño factorial mediante Box-Behnken con el cual se obtendrá un plástico compuesto por PLA y con material de relleno de algodón.
- En el último apartado del trabajo, se analizarán las propiedades del plástico obtenido, así como se realizará un estudio de la viabilidad de la utilización de este material y se verá si es rentable utilizarlo teniendo en cuenta la eliminación de una gran cantidad de residuos.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Bioplásticos

2.1.1 Origen de los bioplásticos

El crecimiento exponencial de la población humana y del uso de los plásticos ha provocado la acumulación de enormes cantidades de materiales de desecho no degradables en todo nuestro planeta. Por ello, las condiciones de vida en la biosfera están cambiando drásticamente, de tal manera que la presencia de residuos no biodegradables está afectando a la posible supervivencia de muchas especies. Por esta razón, muchos países han promovido programas especiales dirigidos al descubrimiento de nuevos materiales de uso común que puedan ser fácilmente eliminados de la biosfera, y han diseñado novedosas estrategias destinadas a facilitar la transformación de los contaminantes.

Los biomateriales son productos naturales que son sintetizados y catabolizados por diferentes organismos y que han encontrado amplias aplicaciones biotecnológicas. Pueden ser asimilados por muchas especies (biodegradables) y no causan efectos tóxicos en el huésped (biocompatibles) lo que les confiere una considerable ventaja respecto a otros productos sintéticos convencionales.

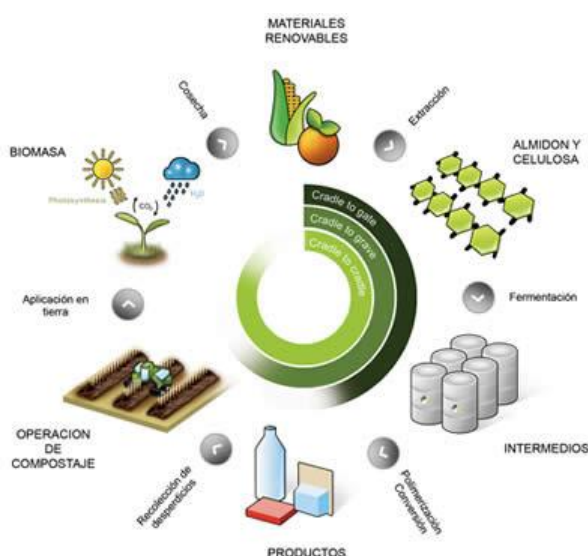


Figura 2-1 Bioplásticos (Tecnología del plástico [46])

Los bioplásticos son un tipo específico de biomaterial. Se trata de poliésteres, producidos por una serie de microorganismos, cultivados en diferentes condiciones nutricionales y ambientales. Estos polímeros, que suelen ser de naturaleza lipídica, se acumulan como materiales de almacenamiento (en forma de gránulos móviles, amorfos y líquidos), permitiendo la supervivencia microbiana en condiciones de estrés. El número y el tamaño de los gránulos, la composición de los monómeros, la estructura macromolecular y las propiedades físico-químicas varían según el organismo productor. Pueden observarse intracelularmente como gránulos que refractan la luz o como cuerpos electronucleares que, en los mutantes sobre productores, provocan una llamativa alteración de la forma de la bacteria [6].

El uso de los bioplásticos se está convirtiendo en uno de las principales alternativas al uso de los plásticos convencionales. Los bioplásticos son unos nuevos materiales que no requieren de la utilización de petróleo para su elaboración en su lugar utilizan plantas y otros materiales. Nosotros en el presente trabajo, vamos a desarrollar un material final que no solo será considerado un bioplástico por tener un origen natural y ser biodegradable, sino que adicionalmente este estará parcialmente compuesto de material textil reciclado, lo que convierte a dicho material en biológico ya que ayuda a reducir la cantidad de residuo textil.

2.1.2 Propiedades de los bioplásticos

En los últimos años el uso de los bioplásticos ha crecido de manera significativa en el campo de la industria debido a sus propiedades termoplásticas y sus similitudes con los plásticos convencionales. Es por ello, han sido considerados como posibles sustitutos de los plásticos derivados del petróleo [7].



Figura 2-2 Bioplásticos como alternativa [8]

La idea principal de este proyecto es crear un bioplástico utilizando como relleno material textil previamente tratado de tal forma que se aumentará el volumen de nuestro bioplástico y adicionalmente seamos capaces de mejorar sus características mecánicas. Esto aportará un material con las mismas características que los bioplásticos actuales y mucho más limpio.

Además de sus propiedades termoplásticas, los bioplásticos poseen múltiples propiedades que hacen que tengan un gran valor: el hecho de que sean materiales que sean degradables soluciona en gran parte el problema de eliminación de plásticos y en nuestro caso reducirán el volumen de residuo textil. Otra propiedad de gran importancia en el uso de estos materiales es que se pueden obtener de recursos renovables. Su producción fermentativa utiliza productos derivados de la agricultura como fuente de carbono. En la naturaleza los microorganismos son capaces de degradar los polihidroxiácido (PHA) mediante la acción de PHA de polimerasas y PHA hidrolasas extracelulares, hasta CO₂ y agua. De esta manera, mientras que los plásticos derivados de hidrocarburos utilizan las escasas reservas

petroquímicas del planeta, la producción de PHA se basa en la utilización de recursos renovables. Las ventajas principales de los bioplásticos son las siguientes:

- Permiten a las empresas reducir la huella de carbono de sus procesos.
- Facilitan la reducción de residuos. Muchos tipos de bioplásticos son biodegradables o reciclables.
- Presentan capacidades similares o superiores a los polímeros tradicionales en sus aplicaciones en construcción o como *packaging* sostenible.
- No contienen sustancias tóxicas como los ftalatos o el bisfenol A, sustancias invisibles presentes en algunas opciones de plástico tradicional.

Llegados a este punto se podría plantear la siguiente pregunta: ¿si los bioplásticos tienen tan buenas propiedades por qué su uso no está mucho más extendido? La respuesta a esta pregunta puede parecer simple. Se podría decir que sale más rentable el hecho de fabricar los plásticos a partir de combustibles fósiles, pero la realidad es que cada vez el coste de los combustibles fósiles es más caro y no solo eso, sino que se están desarrollando nuevas tecnologías para la obtención de PLA que están haciendo abaratar estos procesos. De hecho, en múltiples industrias como la farmacéutica ya se están utilizando estos materiales por defecto ya que este material permite la reabsorción del mismo debido a sus propiedades. Estos materiales ofrecen unas soluciones innovadoras alternativas a las tecnologías ya existentes, por lo que se prevé que su uso aumente de forma exponencial en los años venideros. Los factores que han hecho que aumente la demanda de estos bioplásticos son las siguiente:

- Importante conciencia medioambiental: Cada año la sociedad está más concienciada con el cuidado del medioambiente, es por ello que la demanda de productos sostenibles está también en auge. Un ejemplo de ello es que las empresas más importantes están dejando de usar plásticos convencionales de un solo uso.
- Propiedades de los productos: El hecho de que los productos que se están desarrollando tengan un carácter eminente biodegradable genera que estos productos sean más atractivos para el consumidor.
- Nueva legislación: las regulaciones con la utilización de plásticos de un solo uso han motivado a las empresas a la aceleración en el proceso de buscar materiales más sostenibles con el fin de respetar dichas legislaciones y obtener alternativas respetuosas.
- Reducción de residuos: El hecho de que se haya fijado una cantidad máxima de residuos plásticos, ha contribuido a la utilización de los bioplásticos [8].

2.1.3 Comparación de los bioplásticos con plásticos convencionales

Los bioplásticos fabricados aún no son competitivos en comparación con los plásticos convencionales, debido a su mayor precio y a sus pobres propiedades mecánicas. Para ello, se han estudiado diferentes métodos de refuerzo físico para evaluar el refuerzo de los bioplásticos a base de proteína de soja: aumento de la temperatura del molde (de 70 °C a 130 °C), como la aplicación de un tratamiento deshidrotérmico (4 y 24 h a 50 °C) o de ultrasonidos (durante 5 y 45 min a 20 kHz). En este sentido, se compararon el grado de reticulación, las propiedades mecánicas, las mediciones de absorción de agua y las micrografías electrónicas de barrido de los diferentes bioplásticos. Los resultados concluyen que unas condiciones de procesado y unos postratamientos adecuados podrían favorecer algunas características de los bioplásticos (como la tensión máxima (~5 veces) o la deformación a la rotura (~3 veces)) aunque empeorando otras (como la capacidad de absorción de agua (~50%)). En concreto, los tratamientos térmicos mejoraron las propiedades mecánicas de las estructuras obtenidas, mientras que el tratamiento con ultrasonidos conduce a la formación de una estructura con poros más pequeños [9].

En cuanto a las ventajas que presentan los bioplásticos con los plásticos convencionales son las siguientes:

- Los bioplásticos son plásticos que son biodegradables, luego su eliminación es mucho más sencilla que la de los plásticos convencionales, haciendo que estos no presenten un gran problema para su eliminación.
- Reducción de la huella de carbono, ya que se hacen con materiales completamente reciclados o de materias primas naturales.
- Ahorro energético en su producción.
- Al provenir de fuentes reciclables, como pueden ser el caso de los residuos textiles, se está resolviendo dos problemas en uno, el primer problema que sería gestionar dicho residuo y darle una segunda vida útil y el segundo problema relacionado con la contaminación creada por los plásticos ya que el nuevo plástico es biodegradable.
- No contienen aditivos como ftalatos o bisfenol A [10].

Pero no todos son ventajas. También hay que evaluar los contras que pueden tener estos materiales, que suponen a día de hoy los principales inconvenientes para su total implantación. Entre las principales desventajas que pueden citarse:

- Los bioplásticos son materiales que normalmente cuentan con una menor resistencia. Esto hace que en ocasiones los plásticos convencionales no puedan ser 100% sustituibles por estos bioplásticos.
- Actualmente el precio de producción de estos materiales es superior al costo de plásticos convencionales, aunque cabe reseñar que cada vez se están optimizando los costes de producción de estos materiales y se quiere conseguir que en el futuro estos se produzcan de una forma más económica.
- El bioplástico PLA es muy similar al plástico convencional PET (tereftalato de polietileno), pero no es reciclable. Por tanto, si ambos tipos de plástico se mezclan en un contenedor de reciclaje, este contenido no se puede reciclar.

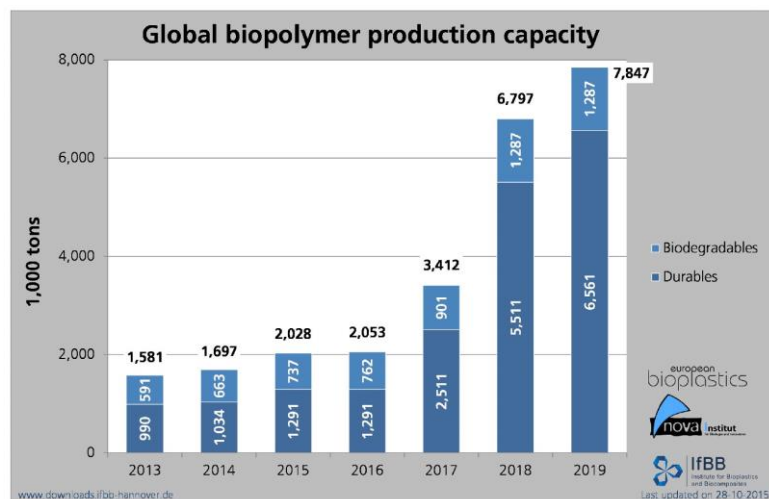


Figura 2-3 Aumento de capacidad de producción de los bioplásticos [48]

2.2 PLA

2.2.1 Historia

Aunque actualmente no es un material muy conocido, fue descubierto en 1932 por Wallace Carothers, más conocido por la invención del nylon y el neopreno. Trabajando para la empresa Dupont, obtuvo un producto de baja masa molecular calentando PLA en vacío. Años después la empresa Dupont patentó el proceso de Carothers tras realizar unas mejoras. Cargill fue una de las primeras empresas en trabajar con este material. Comenzó su investigación en 1987 y abrió su primera planta en el año 1992.



Figura 2-4 Wallace Carothers descubridor del PLA (Biografías y Vidas) [47]

Uno de los inconvenientes al inicio, fue el elevado precio de coste para obtener dicho producto, ya que al ser un producto muy novedoso todavía no se habían optimizados los procesos para obtener este producto de forma rentable. Pero gracias al desarrollo en la fermentación de la glucosa para obtener ácido láctico, han bajado considerablemente los precios de producción del ácido láctico, por consiguiente, eso ha hecho que sea más económico el proceso y ha creado un gran interés por el polímero.

En la actualidad se está convirtiendo en un producto de gran interés debido en gran parte a las políticas del medioambiente y a las nuevas aplicaciones novedosas que se están dando a este polímero, tales como aplicaciones biomédicas o como agente llenante para la impresión 3D. El desarrollo de estas tecnologías a día de hoy es completamente necesario si se quiere conservar el medio ambiente y seguir creciendo como sociedad de forma sostenible.

2.2.2 Introducción al PLA

El ácido poliláctico está demostrado ser una alternativa viable a los plásticos de base petroquímica para muchas aplicaciones. Se produce a partir de recursos renovables y es biodegradable, descomponiéndose para dar H₂O, CO₂ y humus. Además, tiene propiedades físicas únicas que lo hacen útil en diversas aplicaciones, como el recubrimiento de papel, las fibras, las películas y los envases.

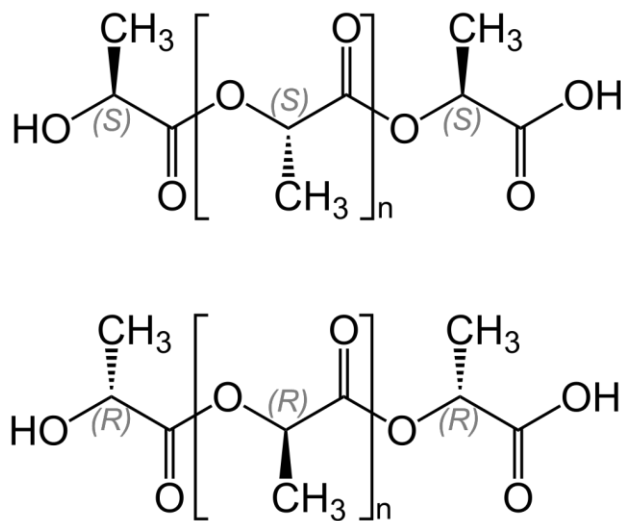


Figura 2-5 Unidad estructural del polímero PLA
(Polylactides Formulae)

El ácido poliláctico (PLA) es un poliéster alifático, biodegradable y muy versátil, derivado de recursos 100% renovables, como el maíz y la remolacha azucarera. El PLA es muy prometedor en una amplia gama de aplicaciones de productos básicos. A pesar de su excelente equilibrio de propiedades, la viabilidad comercial se ha visto históricamente limitada por los elevados costes de producción. Hasta ahora, el PLA ha tenido poco éxito a la hora de sustituir a los plásticos derivados del petróleo en aplicaciones básicas, y la mayoría de los usos iniciales se limitan a aplicaciones biomédicas como las suturas [11]. Las principales características de este material son:

- Temperatura de fusión :180-200 °C
- Uso de laca para mejor adhesión
- Biodegradable
- Reciclable [12]

También hay que tener en cuenta ciertas limitaciones que se encontrarán en este material, pues a pesar de ser una alternativa al uso de ciertos plásticos y una forma de reciclar los residuos textiles, estas hacen que el campo de utilización de este material se vea bastante acotado. Las principales carencias que se encontrarán con este material son las siguientes:

- Limitada resistencia mecánica
- Baja estabilidad térmica
- En cuanto las desventajas del PLA en la impresión 3D se encuentra una alta emisión de humos nocivos y requiere de un cabezal de impresión de alta temperatura

2.2.3 Procesos para la obtención de PLA

Como es sabido, para la obtención de ácido poliláctico, es necesario primero obtener ácido láctico $C_3H_6O_3$. Para ello se han de seguir una serie de procesos que a continuación se describirán. Para obtener ácido láctico se pueden usar tanto procesos químicos como procesos biológicos. se comenzará explicando los procesos químicos.

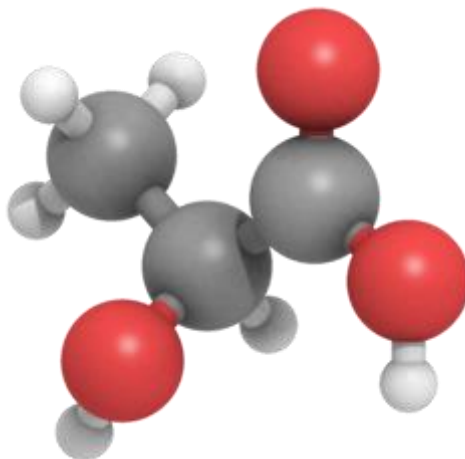


Figura 2-6 Molécula de ácido láctico [56]

A continuación, se explicará cómo obtener ácido láctico utilizando procesos químicos. La síntesis química consiste en hacer que reacciones acetaldehído y ácido cianhídrico (HCN), que da lugar a lactonitrilo, una vez se obtiene el lactonitrilo, se procederá a realizar la hidrólisis de este, obteniendo así finalmente ácido láctico como se puede ver en la Figura 2-7.



Figura 2-7 Síntesis química del ácido Láctico - elaboración propia

La otra forma que se puede usar químicamente para obtener ácido láctico sería utilizando una reacción con condiciones de alta presión de acetaldehído con monóxido de carbono y agua, en presencia de ácido sulfúrico actuando este último como catalizador. La síntesis química tiene como desventaja más importante que el ácido láctico producido es una mezcla de D y L ópticamente inactivos y se utilizan reactivos y se generan productos que pueden ser altamente tóxicos y nocivos como ácido cianhídrico, sulfúrico concentrado, es por ello que el 90% del ácido láctico producido mundialmente se genera de forma biotecnológica [13].



Figura 2-8 Síntesis química del ácido láctico - elaboración propia

Ahora se pasará a hablar de la producción con procesos biológicos, que es la practicada mayoritariamente en la producción de dicho ácido. La producción biotecnológica consiste en la fermentación de sustratos ricos en carbohidratos realizada por bacterias u hongos y tiene la ventaja de formar enantiómeros D (-) o L (+), ópticamente activos. La producción biotecnológica depende de múltiples factores:

- Tipo de microorganismo utilizado en el proceso
- La inmovilización o recirculación del microorganismo
- El pH
- La temperatura
- La fuente de carbono y la fuente de nitrógeno que se tenga
- El método de fermentación empleado
- La formación de subproductos

Como existen diferentes formas de producir ácido láctico por este medio, eso nos permitirá elegir la forma de producir el ácido láctico de tal forma que sea más eficiente, por consiguiente, esto permitirá obtener dicho producto de la forma menos costosa posible. Los estudios previos indican que la utilización de bacterias tipo termófilas (de fermentación rápida) es un buen punto de partida para la obtención de lacto nitrilo de ácido láctico [14]. Para la producción de ácido láctico de fuentes renovables se requieren los siguientes pasos:

- 1) Hidrólisis del sustrato hasta azúcares fermentables.
- 2) Fermentación de azúcares a ácido láctico.
- 3) Separación de biomasa y partículas sólidas del medio de fermentación.
- 4) Purificación del ácido láctico obtenido.

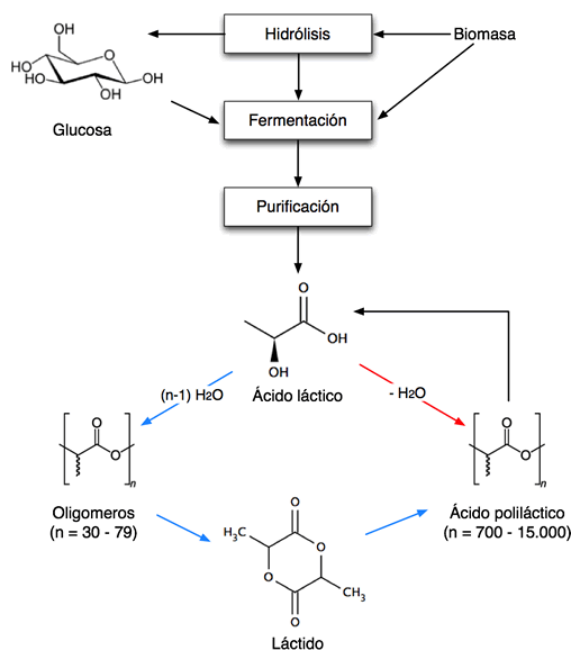


Figura 2-9 Proceso de obtención de ácido láctico y polimerización (textos Científico)

Por último, se elaboraría un proceso de recuperación y purificación con el fin de tener un ácido láctico más puro y de mayor calidad. Ahora vendría el proceso de la polimerización, existen dos procesos usados mayoritariamente para la polimerización del ácido láctico. El proceso indirecto vía láctico, cuyo producto se denomina poliláctico, y el proceso directo de polimerización por policondensación, produciendo ácido poliláctico. Ambos productos son agrupados bajo la denominación PLA.

- Primer proceso: La polimerización de la lactida utilizando octoato de estaño se piensa generalmente que ocurre a través de un mecanismo de coordinación-inserción con la apertura del anillo de la lactida para añadir dos moléculas de ácido láctico al extremo creciente de la cadena polimérica.

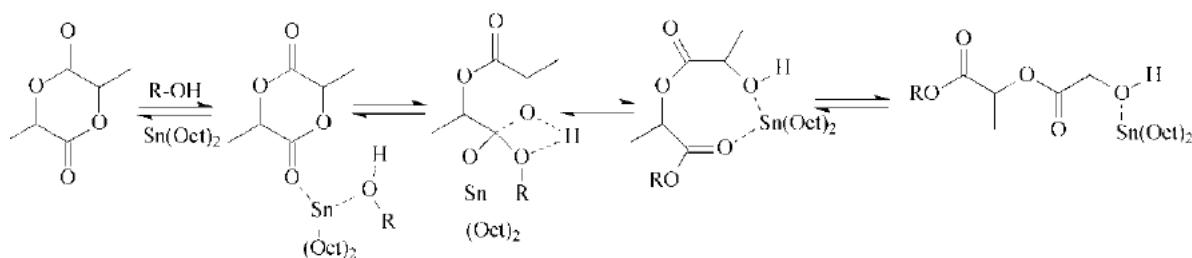


Figura 2-10 Polimerización por octoato de estaño [11]

- Segundo proceso: En la segunda vía, utilizada por Mitsui Chemicals, el ácido láctico es policondensado directamente en polímeros de alto peso molecular, manipulando el equilibrio entre: ácido láctico, agua y ácido poliláctico en un solvente orgánico.

En resumen, para la producción de PLA siempre se sigue un proceso similar que se basa en: partiendo de unas materias primas con un alto contenido en azúcares, estas son debidamente procesadas utilizando las técnicas comentadas anteriormente para obtener el ácido láctico. Una vez que se ha conseguido la obtención de este ácido, el siguiente paso sería tratar el ácido láctico o bien mediante una policondensación directa del ácido láctico o por polimerización tras la apertura del anillo de L-lactida y gracias a estos dos procesos se podría obtener directamente el PLA.

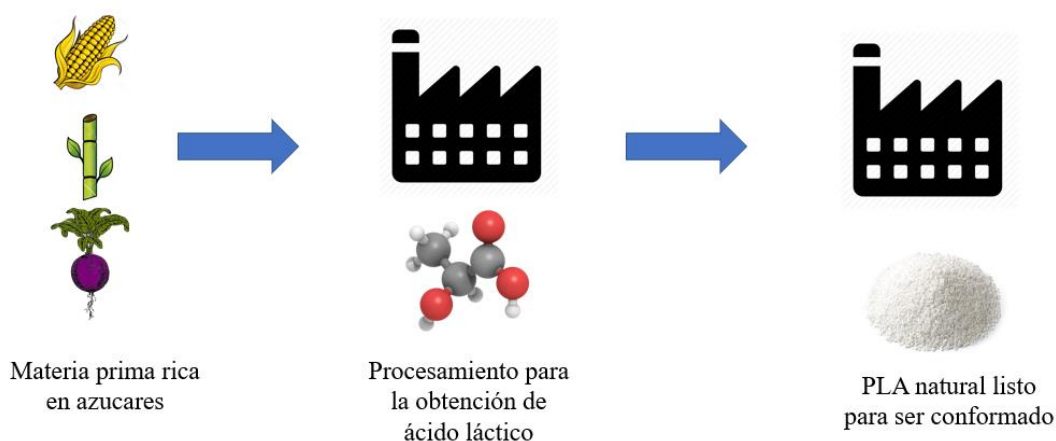


Figura 2-11 Esquema general de obtención de PLA - elaboración propia

2.2.3.1 Materiales utilizados para la obtención de relleno para el PLA

El estado actual del medio ambiente y la explotación de los recursos hace que el ser humano trate de buscar otros materiales que sustituyan a los convencionales utilizando materias primas que sean limpias y renovables. Es por ello que el PLA puede llegar a ser una apuesta muy importante en el ámbito de los materiales y podría llegar a ser el sustituto de algunos plásticos existentes. Como es sabido, el PLA puede ser obtenido de diversos tipos de materiales, dichos materiales se suelen caracterizar por contener altas cantidades de glucosa, algunos de estos materiales utilizados para obtener el PLA son el maíz, el algodón, la caña de azúcar, la remolacha, etc.

En la realización de este trabajo nos centraremos principalmente en los residuos textiles principalmente como materia prima. Como se sabe, los residuos de los textiles son productos con una alta cantidad de algodón. Para partir de una base, se puede decir que los residuos textiles se componen principalmente de prendas de vestir, calzado y textiles de los hogares (pantalones, camisas, camisetas, abrigos, zapatos, sábanas, toallas, etc...) [15]. Cuando estos residuos dejan de ser útiles deben de ser tratados de manera específica para conseguir el producto deseado. Aunque en primera instancia, la sociedad no está muy concienciada con este tipo de residuos, según la ONU estos representan el 20% de las aguas residuales mundiales y el 10% de las emisiones globales de carbono, por lo que estos residuos son la segunda industria del mundo más contaminante solo por detrás de la industria petrolífera. Es por ello, que ya que su producción es altamente contaminante es necesario que estos tras su vida útil, tengan otra vida.

Existe una amplia variedad de sustratos que pueden ser utilizados con este fin y los residuos textiles constituyen uno de ellos, pues en su mayoría están compuestos por algodón, el algodón será el elemento que se usará en el presente trabajo para su procesamiento y su obtención de material de relleno [16]. Nos

interesa buscar productos textiles con la mayor concentración de algodón posible, ya que cuanto más algodón se encuentre más alta será la cantidad de celulosa que se tendrá. Para ello se analizará a partir de que concentración de algodón se deberá partir para poder obtener un PLA de calidad. También se variarán más variables, la cantidad del PLA que se le añadirá a la muestra será fundamental pues nos permitirá utilizar residuos textiles con una menos cantidad de algodón. Una vez comprendido que uno de los factores que más nos interesa en la obtención de residuos textiles con la mayor cantidad de algodón posible se tendrá que analizar la forma en la que vamos a recoger los distintos textiles y categorizarlo según su concentración de algodón.

Se define como fibra textil a toda fibra o filamento fabricado tanto artificialmente como obtenida directamente de la naturaleza. De todas las fibras que se encuentran nos centraremos en el algodón que es la que más interés nos suscita. El algodón es la fibra más utilizada a nivel mundial, luego esto en gran parte nos facilitará la tarea de encontrar y separar el algodón. Lo que hace que el algodón se la fibra más popular del mundo es su fácil obtención, adicionalmente absorbe fácilmente la humedad y es fácil de lavar lo que la convierte en un material ideal para climas cálidos. Se estima que el 60% del algodón producido a nivel mundial. El algodón se utiliza para la confección de múltiples prendas de vestir, pero el sector donde más uso se le da es la utilización de ropa de cama, sabiendo esta información se podrá seleccionar estos para obtener un PLA de mejor calidad [17].

2.3 Normativa actual de la ley de Residuos

Actualmente los gobiernos tanto en ámbito europeo, como nacional están luchando con la proliferación de la contaminación y están tratando de hacer un entorno más sostenible. Aunque la actual ley de residuos y suelos ya está concienciada con este ámbito, han decidido seguir luchando contra la contaminación y han reformado la actual Ley de residuos y suelos contaminados [18].

Desde hace años el gobierno está fomentando mediante diversas medidas la implantación de una economía circular más sostenible y reducir la huella de carbono, para ello ha promovido diversos objetivos para los años venideros. El 23 de diciembre de 2021 el Congreso de los Diputados ha aprobado el Dictamen de la Comisión de Transición Ecológica y Reto Demográfico sobre el Proyecto de Ley de Residuos y Suelos Contaminados para una Economía Circular, momento tras el cual el texto va a ser remitido al Senado, donde entrará en la recta final de su tramitación parlamentaria.

Este nuevo dictamen trata de fomentar una economía circular modificando y revisando la vigente Ley de residuos y suelos contaminados para hacer cumplir las nuevas metas establecidas por la directiva de plásticos de un solo uso. Esta nueva modificación trata de romper el vínculo entre el crecimiento económico y demográfico con los impactos en el medio ambiente y en la salud humana, para ello ha propuesto una serie de objetivos cuantificables tales como la reducción del peso de los residuos producidos en un 13% para el año 2025 y a partir de 2025 reducirlos en un 15%, todo ello respecto a los residuos generados desde el 2010. De todos los residuos producidos, en línea con nuestro trabajo de fin de grado, los que más nos interesan son los relacionados con la destrucción y el reciclaje de excedentes no vendidos de productos perecederos tales como los textiles. También nos interesa el apartado donde trata de la recogida de residuos domésticos en el cual los residuos textiles tienen cabida. Este nuevo régimen obligará a revisar toda la normativa donde ya se aplica este instrumento antes de 2023 y prevé su aplicación en textiles, muebles y enseres y plásticos agrarios tres años después de la entrada en vigor de la Ley [18].

La implantación de una economía circular supone todo un reto para nuestro país y aunque todavía se está muy lejos de lógralo cada paso en el camino supone un avance en la dirección de la disminución de los residuos y una economía circular. Con la implantación de esta nueva ley se fomentará que las grandes industrias no solo generen un menor residuo, sino que ese residuo sea reutilizado y se le dé una nueva vida consiguiendo así reducir la huella de carbono. Para ello se tomarán medidas para que los residuos sean considerados objeto de preparación para la reutilización, su reciclado u otras posibles

operaciones de valorización como es en nuestro caso, uno de los puntos para conseguir esto es el impulso de recogida del residuo de forma separada.

Uno de los puntos con mayor peso en esta nueva reforma, es la atención a la recogida de residuos de manera selectiva y un tratamiento diferenciado según la procedencia del material. Esto incluye también los materiales domésticos, donde los residuos textiles, cobran un importante rol, ya que de esta forma pueden ser perfectamente recogidos y seleccionados para darles a estos una segunda vida.

Otro de los puntos más interesante es que cada vez se está pensando más a las empresas que utilizan plásticos no reutilizables, esto hará que cada vez los bioplásticos tomen un papel más importante en la economía, fomentando el uso de ellos y haciendo que se investigue e inviertan más recursos en el desarrollo de los mismos. Sin embargo, es considerado que en este apartado se debía de haber fomentado más incentivos económicos a las empresas que reciclasen.

Por último, destacar el hecho de que, gracias a la nueva reforma, se modifica la responsabilidad del productor, pasando de una responsabilidad delegada a una responsabilidad compartida, eso hará más robusta la cadena de gestión completa de los residuos haciendo que las empresas no se desentiendan de los residuos que crean y conciencien a la sociedad para su reutilizamiento. Esta responsabilidad ampliada del producto hará que las empresas utilicen materiales más respetuosos ya que lo que haga el comprador con su producto podrá tener consecuencias negativas para la empresa.

2.4 Técnicas de procesamiento de materiales textiles

Existen múltiples técnicas tanto como físicas como químicas de reciclado de residuos textiles, en este punto vamos a tratar de explicar las formas de procesamiento de estos materiales, enfocándonos especialmente en algodón ya que representa un 55% de toda la producción total de textiles y adicionalmente es la fibra que vamos a utilizar de manera mayoritaria en este TFG para crear nuestro material de relleno de PLA.

La necesidad de reciclar un tejido como el algodón es una cuestión prioritaria, ya que los recursos empleados para producir textiles a partir de este son enormes, lo que hace que su reutilización sea indispensable, los desechos de algodón se centran principalmente en dos pilares diferenciados: los pre-consumo, que serían los sobrantes de la industria textil y los productos post-consumo, que son materiales ya usados y que han sido desechados.

2.4.1 Sistema de reciclado textil

En este apartado se analizará el proceso que sufren los textiles tras su utilización hasta el momento en el que se les asigna una segunda vida a estos. El primer paso para poder procesar los textiles es la recogida de ellos y evaluación de la calidad de los mismos, gracias a esto se conseguirá separar cuáles de los textiles se podrán utilizar para el reciclado y cuáles serán desechados. Una vez realizado esta primera criba, será necesario quitar accesorios como pueden ser botones, cremalleras y demás, ya que estos no se pueden reciclar con los textiles. El siguiente paso a seguir consistiría en una trituración o desfibrado de las fibras, tras este desfibrado se realiza un lavado de las fibras pertinentes y por último se aplicaría un hilado de ellas y almacenamiento.

En el siguiente subapartado se explicará cuáles son las distintas técnicas existentes utilizadas para el procesamiento y el reciclaje de los textiles, diferenciando dichas técnicas según sean procesadas mecánicamente o su procesamiento se basa en procesos químicos. Finalmente se explicará los distintos usos que se le dan a estos textiles en su segunda vida.

2.4.2 Técnicas mecánicas

Estas técnicas son las más utilizadas en la industria del reciclado del algodón y de los tejidos en general. Para ello estas telas se clasifican por procedencia y por la cantidad de algodón por las que estén compuestas. El algodón normalmente lo primero que se hace con él es separarlo por diferentes colores, de tal manera que al clasificarlo de tal forma no es necesario la utilización de químicos para decolorarlos,

de tal forma además de ser más respetuoso con el medioambiente se ahorra el coste de los químicos necesarios [19]. Para su reciclaje los tejidos pasan por diversas máquinas, el primer proceso es hacer pasar estas por un proceso en el que la tela se desgarrar en numerosos hilos, se les aplica una alta tensión a los tejidos haciendo que estos lleguen incluso a desgarrarse completamente. Una vez que se tienen las telas deshilachadas, se procede a hilar la fibra cruda que se ha obtenido, obteniendo así nuevos hilos que pueden volver a ser usados. Es cierto que las nuevas fibras por estar compuestas de distintos materiales y por haber sido sometidas a dichas tensiones, no tendrán la calidad inicial de las fibras de las que se partían, pero si la suficiente calidad para volver a ser confeccionadas y darles una nueva vida a dichos materiales.



Figura 2-12 Hiladora de algodón [20]

Las ventajas principales que se tienen utilizando estas técnicas de reciclado, es que son muy respetuosas con el medio ambiente ya que no utilizan sustancias nocivas con el medioambiente. Por el contrario, al limitarnos a utilizar únicamente técnicas como estas con apenas pretratamiento, no se puede aspirar a conseguir tejidos de muy alta calidad, lo que limita mucho el uso del algodón reciclado.

2.4.3 Técnicas químicas

Las técnicas químicas son las más complejas, pues son en la que se partía de una materia prima más natural y por ende es necesario un largo procesamiento hasta la obtención de un tejido usable como tal. Para el procesamiento de algodón se utilizan eminentemente procesos como el bronceado, el descarchado, la mercerización y el blanqueo.

El primer paso para la fabricación de tejidos de algodón es pasar por un quemador la materia prima gracias al cual se eliminan las fibras elementales. El siguiente paso es el descarchado donde el producto es lavado con una solución de carbonato de sodio junto con aditivos humectantes, estas sustancias son sustancias seguras y no tóxicas, por lo que hacen que esos baños de agua sean apenas nocivos. El siguiente de los pasos para la obtención de fibras de algodón es la mercerización, en este proceso lo que se busca es aumentar la resistencia a las fibras y proporcionar un brillo adecuado al material. El último de los procesos a realizar será realizar un blanqueamiento de este, básicamente consiste en decolorar el color original de este algodón y pasar de tener un color de tono marrón a un algodón blanco.

También para el procesamiento de estas fibras existen subprocesos para el desmanchado y desengrasado antes del teñido. En este paso se utilizan algunos detergentes que son de vital importancia para el proceso. También se emplean sustancias como la glicerina, que proporciona elasticidad y suavidad al material; algunas sales también participan en el proceso para teñir o colorear distintos textiles, ayudando estas a mejorar la distribución del tinte. En el caso de las fibras de algodón, el acabado conlleva un tratamiento especial, dado que se requiere resistencia al encogimiento y suavidad, esto se hace mediante la catalización de una resina de dimetildihidroxietilén urea [21].

Otro de los procesos químicos utilizados en la confección de fibras textiles es el de utilizar auxiliares químicos para teñir fibras de celulosas a través de agentes oxidantes como el peróxido de hidrogeno y destacar el uso de detergentes para el posterior lavado de estas [22].

Aunque normalmente para el tratado de residuos no se suele utilizar este método, para el desarrollo del trabajo, se sometió a los tejidos a una hidrólisis ácida, con el fin de separar las cadenas de celulosas en nanocelulosas. Para efectuar esta hidrólisis ácida se utiliza ácido sulfúrico, el uso del sulfúrico también tiene una característica bastante importante y es la de dar cierto color, ya que al añadir el ácido sulfúrico el tejido se vuelve completamente oscuro.

2.4.4 Usos de tejidos reciclado

El uso de tejidos reciclados es un campo que está en auge. Con la implantación de políticas que buscan la sostenibilidad este sector está incrementando exponencialmente y tejidos que antes eran inservibles, ahora reciben una nueva vida fomentando una economía circular y un mundo más sostenible.

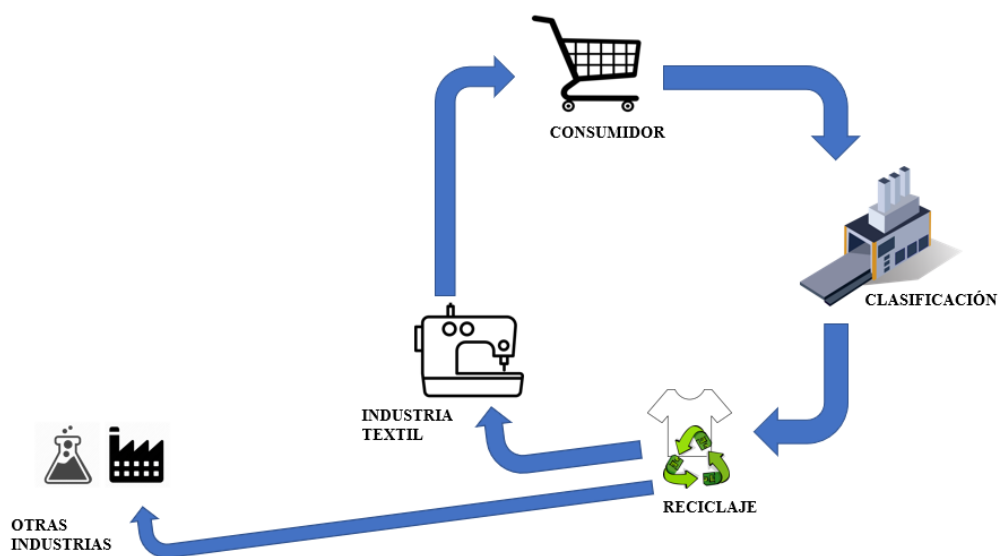


Figura 2-13 Esquema de reciclado de textiles – elaboración propia

La gran mayoría de tejidos reciclados vuelve a utilizarse para la confección de nuevos textiles. El uso de tejidos ecológicos y reutilizados cada día está cobrando más importancia en la sociedad, ya que se pueden adquirir prendas de origen reciclado de gran calidad. Gracias a este gesto, se puede reducir enormemente la cantidad de recursos necesarios para confeccionar estas prendas. El uso del algodón reciclado hace que este no deba de ser plantado de nuevo para crear nuevas prendas y el tratamiento que suele ser solo mecánico dista mucho del reto que supone confeccionar algodón desde cero.

La otra parte de tejido reciclado suele ir destinado al uso de distintas industrias, en el caso del presente trabajo de fin de grado, lo utilizaremos para la industria de producción de plásticos. Otra de las funciones bastante innovadora a día de hoy que se les da a los textiles reciclados es el de su uso como aislante térmico. Este aislante compuesto mayoritariamente de algodón suele ser complementado con otras fibras para su mejor rendimiento. Las ventajas que aportan estos materiales reciclados frente a otros aislantes son diversas, las más reseñables son que es un producto no contaminante proveniente de materia reciclada por lo que su coste es muy bajo y que debido a su baja conductividad es posible reducir el grosor de las paredes lo que conlleva un mayor aprovechamiento de la superficie útil.

2.5 Tecnologías de fabricación aditivas

La impresión 3D es una de las tecnologías más disruptiva y actual. Desde la invención de este tipo de impresión, hace ya cerca de 40 años [23] no ha dejado de desarrollarse tanto en las distintas técnicas de impresión como en los distintos materiales utilizados para ella. Estas tecnologías nos permiten transformar objetos virtuales diseñados en cualquier momento con distintos softwares informáticos y tenerlos al alcance de nuestras manos. Ha revolucionado completamente la industria de la impresión y nos ha permitido el poder de fabricar múltiples objetos con muy pocos recursos.

Este campo, es fundamental para el desarrollo de nuestro proyecto, pues nosotros seremos los encargados de fabricar el material que se utilizará de agente llenante para la fabricación de objetos en estas impresoras. Es por ello que a continuación se hablará de los distintitos tipos de impresoras 3D que existen, de los distintos materiales o fibras que se pueden utilizar y por último nos centraremos en las fibras PLA.

2.5.1 Tecnologías de impresión 3D

Hoy en día existen múltiples técnicas distinta de impresión 3D, cada una de ellas se diferencia dependiendo del método empleado para la fabricación de las piezas. Cada impresora cuenta con unas características diferenciadas como son la calidad final del producto, la velocidad de impresión, la escalabilidad de las piezas y dependiendo de su precio podrán ofrecer mejores o peores prestaciones, a continuación, se hablará de los modelos de impresión más conocidos.

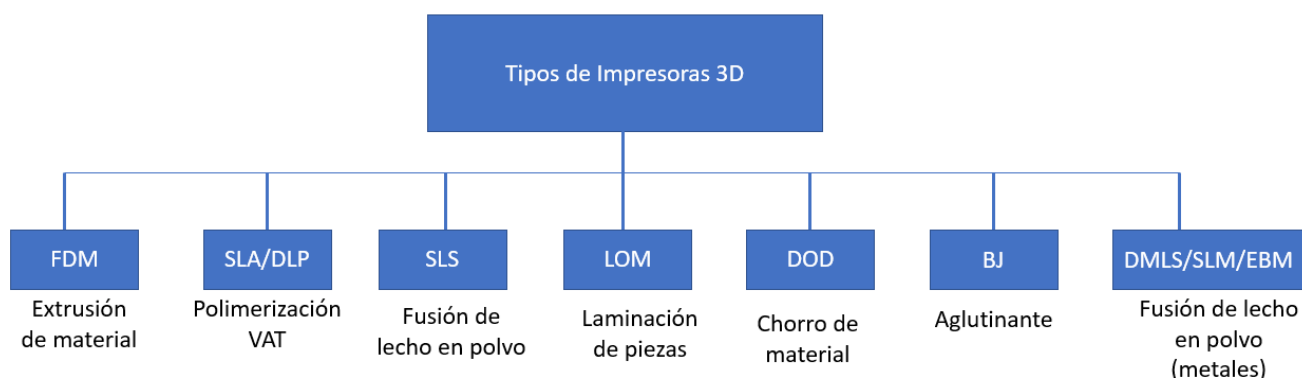


Figura 2-14 Tipos de impresoras 3D - elaboración propia

2.5.1.1 Modelado por deposición fundida (FDM)

El modelado por deposición fundida es una de las tecnologías de impresión 3D que se basa en la utilización de filamentos que se encuentran en una bobina en las que un cabezal controlado mediante temperatura extruye material de forma precisa capa a capa sobre una plataforma en la que se construye la pieza. Este tipo de impresoras son las más sencillas y la más económica relación prestaciones precio. Una de las mejores características de esta impresora es que admite diversos tipos de material [24].

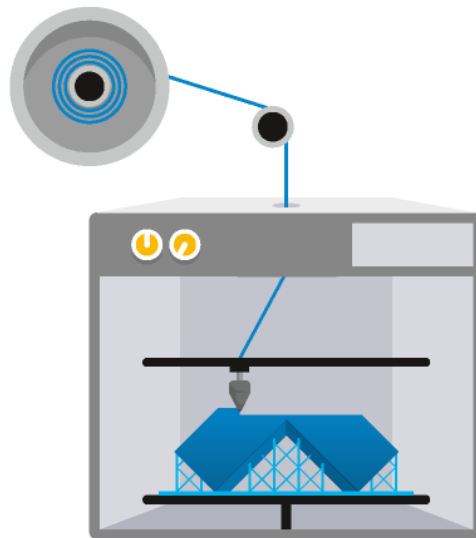


Figura 2-15 Impresora FDM [25]

2.5.1.2 Estereolitografía (SLA)

Son las llamadas impresoras de resinas, la gran ventaja que tienen este tipo de impresoras es que se obtienen piezas de gran calidad y de altísimo detalle, el problema que contemplan estas piezas es que son bastantes frágiles por lo que no tiene sentido el uso de ellas para fines mecánicos. Para la impresión de las piezas utiliza una resina que es sensible a la luz ultravioleta, un láser escanea la superficie de la resina y endurece de forma selectiva hasta obtener la pieza deseada [25].

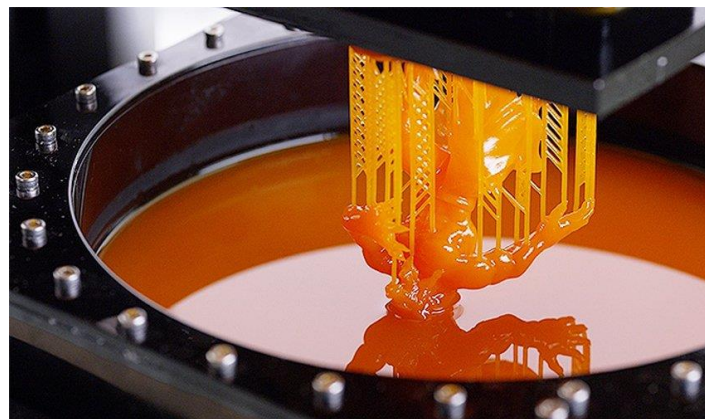


Figura 2-16 Impresión SLA (3Danitives)

2.5.1.3 Sinterización Selectiva por Láser (SLS)

La sinterización selectiva por láser es una tecnología que utiliza un láser de CO₂ de tal modo que agrega las partículas para crear formas, el material que utiliza es polvo que puede ser de diversas procedencias como el plástico, la cerámica, metales y vidrio. Para el funcionamiento de la impresora lo primero que hace es calentar por debajo de la temperatura de fusión, una vez calentado el polvo, se descarga la primera capa sobre la superficie de construcción, a continuación, el láser de CO₂ fusiona las partículas del polímero en el polvo, posteriormente a sección transversal completa del componente se escanea. Cuando la capa se completa, la plataforma de construcción se mueve hacia abajo y se vuelve recubrir la superficie de material. El proceso se repite hasta que toda la parte está completa [26].

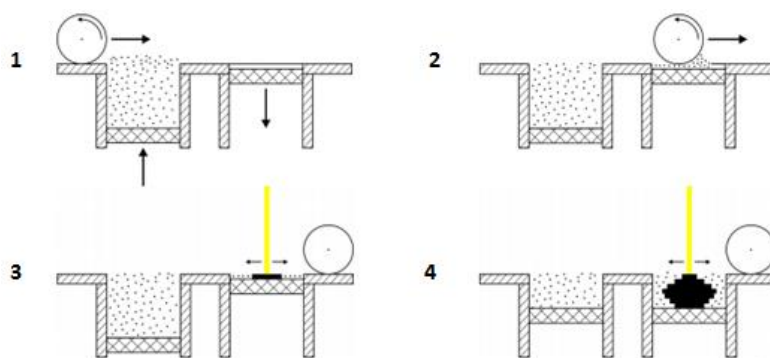


Figura 2-17 Sinterización selectiva por Láser (3D natives)

2.5.1.4 Procesamiento digital de la luz (DLP)

Esta técnica de impresión es muy similar a la de estereolitografía, ya que en los procesos ambas utilizan fotopolímeros, un láser y ambas hacen uso de resinas en el proceso de endurecimiento. Para ello se utiliza el proceso de fotopolimerización, en el cual se endurece la pieza deseada con un láser, posteriormente la base va bajando la distancia equivalente al grosor de la capa de tal modo que poco a poco va construyendo la pieza capa por capa [27].

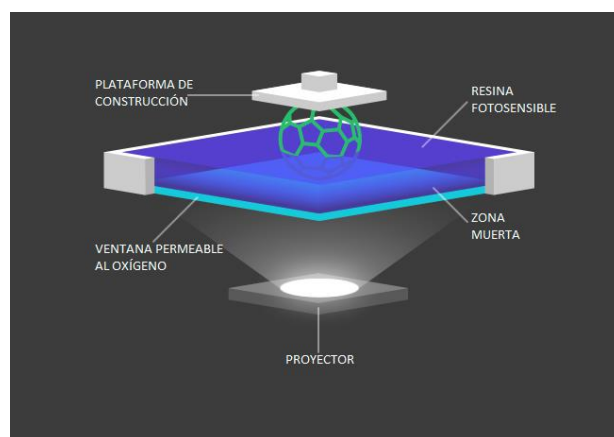


Figura 2-18 Procesamiento digital de la luz [58]

2.5.1.5 Drop on demand (DOD)

La tecnología *Drop on Demand* se basa en el principio de inyección de tinta, que a su vez se divide en inyección de tinta térmica y piezoeléctrica. El concepto en el que se basa es el que da nombre a esta tecnología: la tinta sólo pasa por el cabezal de impresión cuando realmente se va a poner un punto de impresión, es decir, bajo demanda. En cambio, con la inyección de tinta continua (CIJ), el chorro de tinta se genera de forma continua, independientemente de si se va a producir o no el marcado.

Delante de la boquilla hay una cámara que se llena de tinta. Al reducir el volumen de esta cámara, la tinta es expulsada a través de la boquilla. Este principio es el mismo tanto para la impresión de inyección de tinta térmica como para la piezoeléctrica. La diferencia radica únicamente en la técnica utilizada para lograr la reducción de volumen. En la inyección de tinta térmica, el líquido del interior de la tinta provoca la formación explosiva de una burbuja de vapor, que a su vez presiona la tinta a través

de la boquilla. En cambio, las impresoras piezoeléctricas empujan la tinta a través de la boquilla con la ayuda de un elemento piezoeléctrico [28].

2.5.1.6 *Inyección de material (MJ)*

La inyección de material crea objetos con un método similar al de una impresora de chorro de tinta bidimensional. El material se inyecta en una plataforma de construcción utilizando un enfoque continuo o de gota a demanda (DOD). El material se inyecta en la superficie o plataforma de construcción, donde se solidifica y el modelo se construye capa a capa. El material se deposita desde una boquilla que se mueve horizontalmente por la plataforma de construcción. Las máquinas varían en complejidad y en sus métodos de control de la deposición de material. A continuación, las capas de material se curan o endurecen mediante luz ultravioleta.

Como el material debe depositarse en gotas, el número de materiales disponibles para su uso es limitado. Los polímeros y las ceras son materiales adecuados y comúnmente utilizados, debido a su naturaleza viscosa y a su capacidad para formar gotas [29].

2.5.1.7 *Fusión por haz de electrones (EBM)*

En la técnica de EBM se utiliza un haz de electrones con el que se fusionan las partículas de polvo. Lo más característico de esta técnica de impresión es que para provocar la fusión de las partículas es necesario que el haz de electrones trabaje en vacío lo que dificulta el proceso y provoca que solo se pueda trabajar con materiales conductores. La gran ventaja de este método es que nos permite crear objetos con bastante dureza y de alta densidad. Un ejemplo de los materiales que trabaja la fusión por haz de electrones es el titanio, material de extrema dureza y densidad.

2.5.1.8 *Inyección de aglutinante / Binder Jetting (BJ)*

Para este proceso 3D es necesario dos tipos de materiales, hace falta el polvo del material y un agente aglutinante. La función del aglutinante actúa como adhesivo y une de forma selectiva los polvos del material. Se podría comparar este proceso con el de sinterización selectiva por láser, la única diferencia es que en este caso en lugar de utilizar un láser se utilizará el agente aglutinante. Por último, las piezas fabricadas por este proceso tendrían un proceso de curado con el fin de que esta pieza alcance las propiedades de resistencia y dureza requeridas.

2.5.1.9 *Sinterizado láser directo sobre metal (DMLS) / Fusión selectiva por láser (SLM)*

Dichos métodos de impresión 3D, utilizan los mismos principios que la sinterización selectiva láser, en la que emplearíamos una fuente de calor para crear la fusión entre las partículas del material en estado polvo. El proceso DMLS se diferencia principalmente en que en el sinterizado láser directo sobre metal caliente directamente este, lo que provoca que sus moléculas se fusionen mientras que en la fusión selectiva láser utilizamos el propio láser para efectuar la fusión.

Uno de los mayores puntos a destacar es la capacidad de construir piezas de carácter metálico con una única temperatura de fusión, el problema es que las piezas corren el riesgo de deformarse ya que las altas temperaturas crean tensiones residuales dentro del propio objeto, debido a esto las piezas pasan una última fase en la que se ven sometidas a un proceso térmico con el fin de eliminar las tensiones que puedan llegar a aparecer [30].

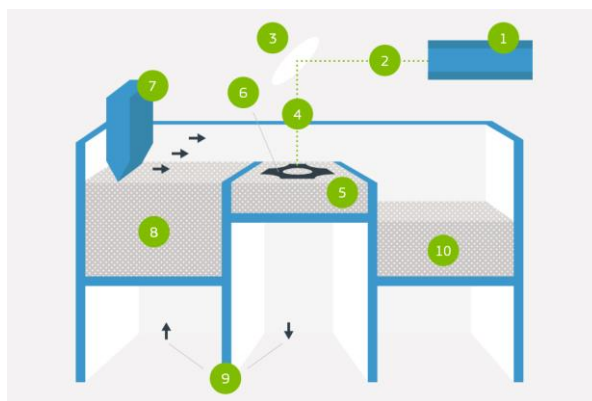


Figura 2-19DMLS [30]

2.5.2 Materiales de impresión 3D

Tras haber realizado una explicación somera de las múltiples tecnologías de impresión 3D que existen ahora se pasarán a conocer los diversos materiales que se pueden utilizar para imprimir. Existen diversos materiales entre los que se encuentran principalmente los plásticos y los metales. En nuestro caso nos vamos a centrar principalmente en describir los materiales plásticos que son los que más interés nos suscitan en nuestro trabajo.

2.5.2.1 Plásticos

Los plásticos más utilizados para la impresión 3D son el PLA y el ABS, no obstante, se hablará de los demás plásticos utilizados para la impresión ya que existen diversos tipos de plástico, aunque su uso no es tan común.

- ABS (acrilonitrilo butadieno estireno)

El ABS es uno de los plásticos más utilizados en la industria de impresión 3D, pertenece a la familia de los termoplásticos, este tipo de plástico se denomina plástico de ingeniería. Este plástico tiene numerosas características que lo convierten en un material de bastante utilidad, sus más importantes propiedades mecánicas son su rigidez, la resistencia que posee a los ataques químicos y la estabilidad que tiene a las altas temperaturas [31].

Este material ha ganado es uno de los predominantes debido a su buena resistencia a las temperaturas y a que posee un peso liviano. El ABS es utilizado para diversos usos tanto como en el casco de los barcos como para la producción de juguetes (los famosos LEGO). La industria de la inyección del plástico es uno de los principales consumidores de este material ya que junto con el PLA son los materiales más económicos y resultan más fáciles de imprimir que otros termoplásticos.

- Nailon / Poliamida

El nailon es un polímero sintético que pertenece al grupo de las poliamidas. Es un termoplástico semicristalino que posee buenas propiedades químico-mecánicas. Los materiales que se obtiene con esta técnica son de altas propiedades. El problema es que para confeccionar dichos materiales hace falta altas temperaturas y para ello es necesario impresoras profesionales. En conclusión, el nailon nos permite obtener materiales con una gran calidad, pero los precios necesarios para obtener las impresoras que trabajan este material son elevados.

- PVA (alcohol polivinílico)

El alcohol polivinílico es un polímero sintético que es soluble en agua. Este material es utilizado en la industria de la impresión 3D, pero no a modo de agente llenante si no que actúa como soportes solubles de la pieza cuando se está creando con impresoras del tipo FDM, de tal modo se podrán fabricar piezas que requieran soportes o que cuenten con huecos en el interior de la misma, de tal modo que al acabar la pieza como contamos con un agente que se disuelve en agua, solo se tendrá que mojar para eliminar el PVA y quedarnos con nuestra pieza.

- TPU

El poliuretano es un termoplástico que posee diversas características mecánicas destacando su flexibilidad y la alta resistencia a la abrasión. Este termoplástico actualmente está siendo utilizado en varios procesos de fabricación. El filamento TPU cuenta con la ventaja de su larga durabilidad, también puede aguantar altas temperaturas ambientales.

Este versátil filamento puede ser comprimido y doblado sin apenas esfuerzo, lo que permite la creación de piezas con formas complejas, el mayor inconveniente que cuenta este material es su alto precio, la dificultad de impresión y los largos tiempos de espera necesarios para crear estos objetos.

2.5.3 Fibras PLA

Las fibras PLA también pertenecen a los plásticos, pero hemos decidido dejar un único apartado solo para este plástico debido a que es el que más importancia cobra en este trabajo. Este plástico junto al ABS son los más relevantes en la industria de la impresión 3D debido tanto a sus características, como su facilidad para trabajarlo y por su bajo precio.



Figura 2-20 Bobina de PLA [32]

Como ya hemos descrito anteriormente, el PLA es un plástico biodegradable proveniente del ácido láctico. Es un plástico biodegradable y esto hace que sea el plástico ideal para la realización de dicho TFG, aunque esta es una de las más importantes características también hay que reseñar que es un plástico proveniente de recursos naturales. En cuanto a las desventajas del uso de este plástico, al ser un material que se deshace de fácil manera, este no es capaz de aguantar altas temperaturas por lo que limita su aplicación para ciertas aplicaciones. Su uso en su comienzo se limitaba a la medicina, ya que las fibras de este material pueden ser reabsorbidas por el propio organismo. Con el paso de los años y el avance tecnológico se han encontrado múltiples utilidades para este tipo de plástico destacando su utilización en el ámbito de la impresión 3D.

En cuanto a su uso en la industria 3D es uno de los plásticos más utilizados los factores que hacen que su uso este tan extendido son los siguientes:

- No requiere de una cama caliente, aunque en el caso de disponer de una, es aconsejable configurarla a 60 °C.
- Dado que su temperatura de fusión se encuentra en torno a los 200 °C, eso hace posible que se imprima a bajas temperaturas, lo que no hace necesario una impresora altamente costosa.
- Es un material con un *warping* casi inexistente (el *warping* es la deformación de las piezas con respecto a la base) [32].

2.6 Técnicas de optimización

En las últimas décadas las herramientas quimiométricas se han utilizado como un recurso recurrente para la optimización de procesos. Las técnicas de optimización son de las formas más eficientes de resolver problemas que se pueden encontrar en el ámbito de la química. Estas técnicas se han convertido una de las herramientas de uso más extendido en el ámbito de la química experimental que permite el diagnóstico y la solución de problemas complejos lo que nos permite ahorrar bastantes experimentos y crear un modelo predictivo en base a los experimentos realizados, este ahorro no se limita a un número menor de experimentos, sino que supone también una reducción en cuanto a gastos económicos. Hoy en día se utilizan estos modelos que consiguen optimizar y facilitar la evaluación de distintos resultados que se basan en la iteración entre distintas propiedades para comprobar las variaciones más significativas que se puedan producir en los parámetros que suscitan un mayor interés. Este es el motivo por el cual las técnicas de optimización han tomado un papel tan primordial en este campo [33].

Para la optimización de procesos en el campo de la química es necesario seguir una serie de pasos sistemáticos que se seguirán en nuestros experimentos:

1. **Desarrollo de los métodos:** en este apartado es donde se definirá cual es el objetivo del proceso que se van a realizar. Para ello, en esta primera etapa será en la cual se elegirán que distintas variables vamos a analizar y como estas variables afectarán a la que se medirán finalmente que será la función objetivo.
2. **Instrumentación y toma de datos:** en esta fase se realizarán las medidas necesarias. Para ello se explicará someramente cada instrumento usado y se tendrá en cuenta el porcentaje de error que presenta cada cual.
3. **Tratamiento de datos y análisis:** aquí se utilizará un modelo matemático donde se obtendrán unos valores experimentales que nos permitirán comprobar si se han conseguido los objetivos planteados.

Resumido el proceso necesario en los procesos químicos para la implementación de técnicas de optimización faltaría hablar de la última parte, el análisis de datos que se obtendrán con estos procesos. Dichos análisis nos proporcionan la comparación de unos datos con otros asimismo observar la tendencia que siguen los datos en la variable del tiempo. Para ello se utilizarán técnicas basadas en la renderización de figuras y para su posterior digitalización.

Una de las técnicas más utilizada y más conocida actualmente es el uso de diseños factoriales. Estos experimentos implican el estudio de los efectos de múltiples factores. Para tales estudios, el diseño experimental factorial es muy útil. Un diseño factorial completo, también conocido como diseño completamente cruzado, se refiere a un diseño experimental que consta de dos o más factores, y cada factor tiene múltiples valores discretos posibles o "niveles". Con este diseño, se pueden investigar todas las combinaciones posibles de niveles de factores en cada repetición. Aunque varios factores pueden afectar a la variable estudiada en los experimentos factoriales, este diseño tiene como objetivo específico identificar los efectos principales y los efectos de la interacción entre los diferentes factores. Las mayores ventajas de la utilización de métodos de análisis factorial son su eficiencia, su coste reducido y conseguir unos resultados fácilmente comprensivos [34]. El método a utilizar será Box-Behnken, a continuación, se pasará a describir dicho método factorial.

2.6.1 Box-Behnken

Creados por George P. Box y Donald Behnken en el año 1960 desarrollaron una familia de diseños eficientes para factores con dos o tres niveles que permiten, además, un ajuste con modelos cuadráticos. Se trata de un diseño creativo basado en la construcción de bloques incompletos balanceados. Lo más reseñable de este método es la utilización de un modelo cuadrático en vez de un modelo lineal. ¿Qué nos proporciona un modelo cuadrático que no nos pueda dar un modelo lineal? La respuesta a esa pregunta se basa en la capacidad del modelo cuadrático de obtener una superficie curva como respuesta, ya que

las variables con las que se trabajarán no varían de forma línea y la mejor forma para caracterizarlas posiblemente sea una curva. Es por eso que se utiliza el modelo BBD, este modelo se basa en un diseño incompleto de tres niveles distintos, combinando diseños factoriales con otros diseños de bloque incompletos de forma particular. Además, se introdujeron con el fin de limitar el número de parámetros crecientes consiguiendo así una muestra de un tamaño aceptable. Para el tamaño de la muestra se utilizará una ecuación polinomial de segundo grado. En el BDD el conjunto de la muestra corresponde a un diseño factorial de dos niveles repetido sobre diferentes combinaciones de parámetros. Los parámetros que no están incluidos en el diseño factorial de dos niveles, se pondrán en su valor medio. Gracia a esto, se podrá mapear la región de la superficie de respuesta [35].

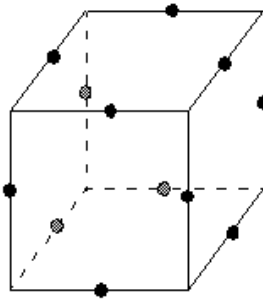


Figura 2-21 Representación modelo BBD [36]

Para realizar este método el primero de los pasos será seleccionar las variables más influyentes e independientes en el experimento que vamos a realizar. Una vez seleccionada cada de nuestras variables (cantidad de agua, cantidad de ácido...) se pasará a seleccionar el valor medio, el valor máximo y el valor mínimo de cada una de estas variables y se modelará según el polinomio de Box-Behnken.

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1x_2 + b_5x_1x_3 + b_6x_2x_3 + b_7x_1^2 + b_8x_2^2 + b_9x_3^2$$

Ecuación 2-1 Polinomio que constituye la base de obtención de datos BBD

El siguiente paso que se seguirá es el de crear una tabla en el que vamos a construir los diversos experimentos que vamos a realizar, estos experimentos consistirán en la mezcla de los distintos variables independiente que se ha seleccionado combinando cada una de ellas como experimentos independientes y por último analizando las variables dependientes que se han obtenido tras cada uno de los experimentos. Como se puede observar en la Tabla 2-1 los valores en la tabla van desde -1 hasta 1 siendo el -1 el valor mínimo, el 0 el valor centrado y por último el 1 el valor máximo. Una vez obtenida la tabla, solo se tendrá que utilizar el software STATISTICS para conseguir las mejores combinaciones optimizadas, así como una superficie de respuesta con curvatura.

	Variables independientes			Variables dependientes
Experimentos	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁
1	0	-1	-1	
2	0	1	-1	
3	0	-1	1	
4	0	1	1	
5	-1	-1	0	
6	-1	1	0	
7	1	-1	0	

Experimentos	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁
8	1	1	0	
9	-1	0	-1	
10	-1	0	1	
11	1	0	-1	
12	1	0	1	
13	0	0	0	
14	0	0	0	
15	0	0	0	Datos obtenidos

Tabla 2-1 Tabla Box-Behnken

Se puede observar que las últimas tres casillas, es decir, el experimento 13, 14 y 15 tienen los valores centrados en el punto medio en las variables independientes, de tal forma que se debería obtener la misma variable dependiente. En el apartado de métodos se explicará cómo se efectuará dicho método con las variables que nos interesan y se analizarán los resultados.

3 DESARROLLO DEL TFG

En el siguiente capítulo se describirá los procesos elaborados en el laboratorio para obtener el material que se utilizará de relleno de PLA, asimismo se explicará el método utilizado para ello y los distintos ensayos que se han realizado para la culminación de dicho plástico.

3.1 Material y métodos

3.1.1 Material y equipos utilizados

- 1) Materiales utilizados:
 - Vaso de precipitado de 500ml
 - Probeta de 200ml
 - NaOH LabKem 98%
 - H₂O₂ Foret 30%
 - Agitador/Calentador
 - H₂SO₄ LabKem 98%
 - Algodón puro
 - Residuos textiles
 - PLA
 - Estufa
 - Agitador de varilla digital
- 2) Elementos de medición y análisis de resultados:
 - Software STATICS
 - Durómetro PCE-DX-DS
 - Báscula “BLAUSCAL”

3.1.1.1 Agitador/Calentador

Como se puede ver en el apartado de metodología, en la mayoría de nuestros procesos se necesitará la acción simultánea de calentamiento y agitación de una solución para que esta sea totalmente homogénea. Para ello se ha utilizado el agitador/calentador MaXtir 500, este aparato nos permite regular la temperatura, las revoluciones y el tiempo requerido. El único problema que nos ha proporcionado este aparato, es que hasta antes de añadir el ácido sulfúrico la solución era demasiado espesa y debido al espesor el agitador magnético no era capaz de mezclar todo de forma que quedase de forma homogénea. Por esta razón se ha utilizado adicionalmente otro mezclador para ayudar a que la mezcla sea mejor en los primeros procesos.



Figura 3-1 Agitador/calentador MaXtir 500 [37]

3.1.1.2 Agitador de varilla digital

Como se ha comentado anteriormente, a la hora de mezclar todos los elementos de la solución en los pasos previos a la hidrólisis ácida nos encontramos que la solución que se tiene inicialmente es demasiado espesa, ya que únicamente está compuesto por agua, NaOH y algodón. El algodón dificulta bastante la tarea del agitador magnético y debido a las características que este presenta le es muy difícil remover el contenido del vaso de precipitado. La solución que se ha encontrado a este problema es la utilización de un agitador de varilla digital OS20 series de IBX instruments. Este agitador al tener más potencia que el agitador magnético MaXtir si permite remover todo el contenido permitiendo que los primeros procesos sean efectivos.



Figura 3-2 Agitador varilla digital OS20 [38]

3.1.1.3 Agitador orbital digital

Para realizar el diseño factorial utilizando el método de Box-Behnken se utilizará un agitador orbital digital, este instrumento nos presentan diversas prestaciones que hacen que sea el instrumento más adecuado para la elaboración de dicho proceso factorial. La utilización de este elemento nos permite la elaboración de varias muestras simultáneamente, por lo que tendrán exactamente la misma agitación y estarán sometidos a la misma temperatura, lo que hace que estas variables no tengan una gran influencia en nuestro proyecto.



Figura 3-3 Agitador orbital digital [39]

3.1.1.4 PLA utilizado

Uno de los elementos más importantes para la elaboración de nuestro plástico, es el PLA base que se ha utilizado para ello. Este PLA será el que nos dará las características más notables que presentará nuestro futuro plástico. En nuestro caso el PLA que se ha añadido es obtenido de bobinas a medio usar del laboratorio de diseño. Resulta interesante analizar el origen de dichos restos de PLA. Dado que la mayoría de piezas necesitan una gran cantidad de PLA para ser confeccionadas y las bobinas no se pueden cambiar durante el proceso de impresión en las impresoras utilizadas, muchas veces cuando las bobinas se han utilizado para crear una pieza, posteriormente no pueden volver a ser utilizadas ya que no queda material suficiente para ello, con lo que se consigue que aparte de utilizar residuos textiles se usan también residuos de PLA.

El PLA utilizado se ha obtenido a través de la empresa The Smart 3D filament, específicamente para este trabajo se ha utilizado un PLA smartfil y presenta las siguientes características [36]:

- Densidad: 1.24 g/cm^3
- Diámetro de filamento: 2.85 mm
- Temperatura de impresión: $190\text{-}220^\circ\text{C}$
- Resistencia a tracción: 53 MPa
- Resistencia a flexión: 485 kg/cm^2
- Temperatura de fusión: 175°C
- Módulo de tracción: 3309 MPa
- Temperatura de reblandecimiento: $55\text{-}60^\circ\text{C}$



Figura 3-4 Filamento PLA utilizado [40]

3.1.1.5 PLA en pellets

Además del PLA en filamentos mencionado anteriormente, se analizaron también pellets de PLA, observándose resultados muy distintos entre ellos. Aunque ambos materiales tienen el mismo punto de fusión, al realizar los ensayos con el PLA en fibra se quemaba muy fácilmente, por lo que dificultaba el proceso de manera notable, el pellet al tener un formato menos compacto que los filamentos nos resulta mucho más fácil para fundir. También podría haber sido un motivo de influencia en el proceso, el hecho de que se desconoce si el PLA en filamentos tiene algún aditivo que dificulte su reciclado. En el caso de pellets este se comportaba al calentarlo como un termoplástico y en su temperatura de trabajo este fundía sin aparentes daños sobre el material.

El PLA utilizado se ha obtenido a través de la empresa The Smart 3D filament, específicamente para este trabajo se ha utilizado un PLA Pellet de Smart Materials 3D. El pellet, es el termoplástico granulado, sin procesar, que se utiliza para la posterior fabricación de filamentos, en nuestro caso en vez de transformarlo en filamentos se utilizará para mezclarlo con nuestro material de relleno y posteriormente rellenar las matrices con una mezcla de estos dos. Se trata de 100% Pellet de primera calidad, que no incorpora materiales ni reciclados ni recuperados, y tiene una excelente resolución, el hecho de que sea un material sin aditivos, puede ser uno de los factores por el cual este material funciona mucho mejor que otros para el uso que se le va a dar.

Se ha encontrado dicho material en numerosos colores, en nuestro caso se decide utilizar un color neutro de tal manera que así se podrá observar el color que nuestro material le transmitía al PLA. En cuanto a una de las diferencias más notables con respecto al PLA en filamentos es el hecho de que al venir este material en forma de pellets su temperatura de fusión es ligeramente mayor a la del PLA en filamentos, no obstante, esto no nos va a suponer un inconveniente a la hora de fundir este material para fusionarlo con nuestro material de relleno.



Figura 3-5 Pellets de PLA [40]

La gran ventaja que tienen los pellets en comparación con las fibras de PLA es que al ser un material que apenas está pretratado hace que su coste sea mucho menor al del PLA en filamentos. Este hecho se suma a que ofrece también los mejores resultados debido a su facilidad para el conformado.

En cuanto a las desventajas que encuentra este material es que es necesario tener un extrusor de pellets para poder utilizar este modo de impresión ya que sin él no se podría utilizar este material en una impresora convencional. Dicha pieza no posee un coste muy elevado y es rápidamente amortizada, luego este factor tampoco supone una gran problemática.

3.1.1.6 Durómetro PCE-DX-DS

El durómetro sirve para la medición de la dureza de la superficie (Shore D) de goma dura y plásticos térmicos blandos, aunque el PLA se asemeja más a un termoplástico rígido al realizar las medidas pertinentes los resultados medidos fueron muy similares a los teóricos por lo que se decide que el uso de este instrumento a pesar de no ser el más adecuado nos permitía conseguir valores de dureza con exactitud. El durómetro está compuesto de una sola pieza con un cabezal de medición y un reloj antideslumbrante de 360 °. Para una mejor capacidad de lectura del valor de pico (*Peak*), el durómetro dispone adicionalmente de una aguja de arrastre, que permanece inmóvil en el punto de medición máximo. Después de su lectura se puede poner a cero. Con el modelo PCE-DX-DS (D) obtendrá siempre unos valores de medición de dureza de máxima precisión y reproducibilidad [37].



Figura 3-6 Durómetro PCE-DX-D [41]

3.1.2 Metodología

Para la elaboración de PLA se ha necesitado la utilización de diversos materiales y equipos específicos para el tratamiento de los materiales con el fin de obtener el plástico. En este subapartado se describirá todos los elementos que han sido utilizados, sus características, su concentración, el fabricante y por último se explicarán los equipos utilizados y de la forma en las que han sido utilizados.

Para fabricar la disolución necesaria el primer elemento que se ha utilizado es una disolución de NaOH (LabKem 98%) de 4% en peso. Una vez se ha obtenido dicha disolución se necesitará el residuo textil, en nuestro caso dado que lo que nos interesa es un textil con la mayor concentración posible de algodón, se ha utilizado algodón puro. De este algodón lo que se necesita es eliminar la lignina, la hemicelulosa y otras impurezas. Para ello se realizarán dos pretratamientos, en el primero de ellos se utilizará la disolución creada con NaOH, en esta disolución se producirá la mercerización del algodón. Para ello la solución estará 1 hora a 50 °C mezclándose de tal forma que quede perfectamente homogéneo.

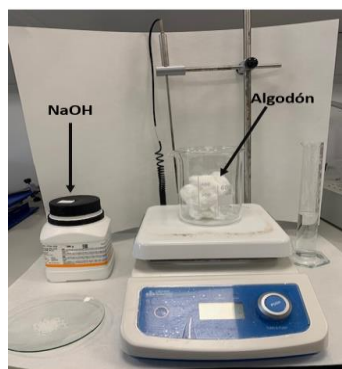


Figura 3-7 Proceso de mercerización

En el segundo proceso se añadirá a la disolución inicial H_2O_2 (Foret 30%) volumen/volumen y se añadirá también NaOH (LabKem 98%) al 2% en peso. Con esta nueva solución se busca el blanqueo de dicho material. Para ello se repetirá el proceso mezclándolo a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora [38]. Al final del tratamiento, la composición final fue de 2% de extractivos, 12% de hemicelulosa, 8% de lignina, 16% de cenizas y 62% de celulosa. Con los dos primeros procesos efectuados lo que se conseguirá es la eliminación de las impurezas del material, por lo que tras estos procesos se habrán eliminado la mayoría de la lignina y las hemicelulosas quedando la mayoría de celulosa como se puede observar en la Figura 3-10 .



Figura 3-8 Proceso de blanqueo

Para el tercer proceso con el que se tratará nuestra muestra se utilizará H_2SO_4 (98% LabKem) al 40% en peso, con la adición de este ácido sulfúrico a nuestra solución se conseguirá el aislamiento de las nanocelulosas mediante una hidrólisis ácida. El aislamiento de nanocelulosas consiste en a partir de la celulosa que se ha obtenido tras los procesos anteriores, separarlas de la cadena principal de celulosa mediante la adición de ácido sulfúrico, este provocará una reacción química en la que como se ha comentado anteriormente se producirá una hidrólisis ácida. Durante este proceso se pondrá a mezclar de nuevo la solución durante 90 minutos a una temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$. Normalmente tras este proceso se hace se neutralizan las suspensiones con membranas de celulosa de diálisis con el fin de obtener una mezcla con menos impurezas, ya que en nuestro caso no se va a utilizar el PLA realmente para impresión 3D sino únicamente de forma experimental, se omitirá este paso.

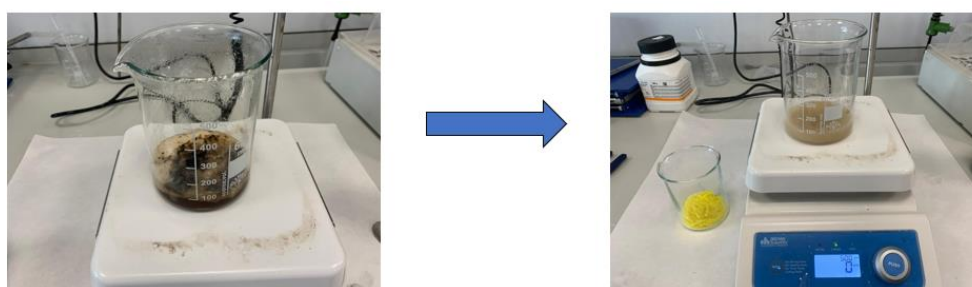


Figura 3-9 Hidrólisis ácida

Una vez efectuados dichos pasos, se llegará a la recta final del camino en la obtención del llenante, para la adición al PLA el último de los pasos consistirá de dos fases, en la primera fase se añadirá el PLA que se tiene cortado en pequeños trozos para una mejor homogenización del PLA con la solución con la que se cuenta. Una vez homogenizado ambos componentes durante 3 minutos a 800 rpm, se pasará a la última fase, esta última fase consiste en un fundido a la alta velocidad de rotación. En esta fase se calentará la mezcla hasta unos $190\text{ }^\circ\text{C}$, alcanzando esta temperatura se busca el punto de fusión del PLA de tal forma que pueda integrarse perfectamente a la solución, esta vez se pondrá la mezcla a 1500 rpm y transcurridos unos 5 minutos se obtendrá una masa de carácter viscoso que se dejará secar durante unas 48h con el fin de que pierda toda la humedad que tiene. Si no perdiese toda la humedad en el tiempo transcurrido se podría poner en la mufla a baja temperatura ($40\text{ }^\circ\text{C}$) con el fin de que seque totalmente. Tras estos procesos ya se tendrá el PLA al que a continuación se pasaría a realizarle diversas pruebas para así comprobar sus propiedades.

El esquema general del proceso se muestra a continuación:

Lo primero que se tiene son las dos primeras fases, que como se explica anteriormente son las que se emplean para la eliminación de las hemicelulosas y de la lignina.

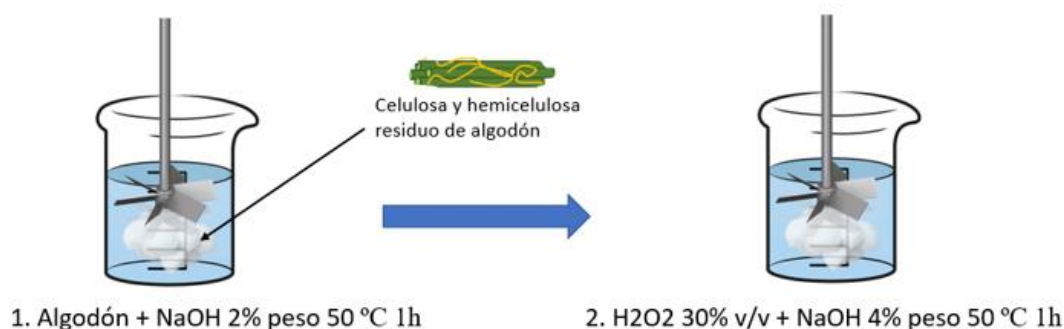


Figura 3-10 Proceso de eliminación de hemicelulosas y lignina (elaboración propia)

Tras este proceso, se procederá a efectuar la reacción de hidrólisis ácida mediante la adición H₂SO₄ con este proceso principalmente se conseguirá la separación de las cadenas de celulosas en nanocelulosas. En el último proceso se añadirá el PLA que será calentado hasta su punto de fusión y se homogenizará.

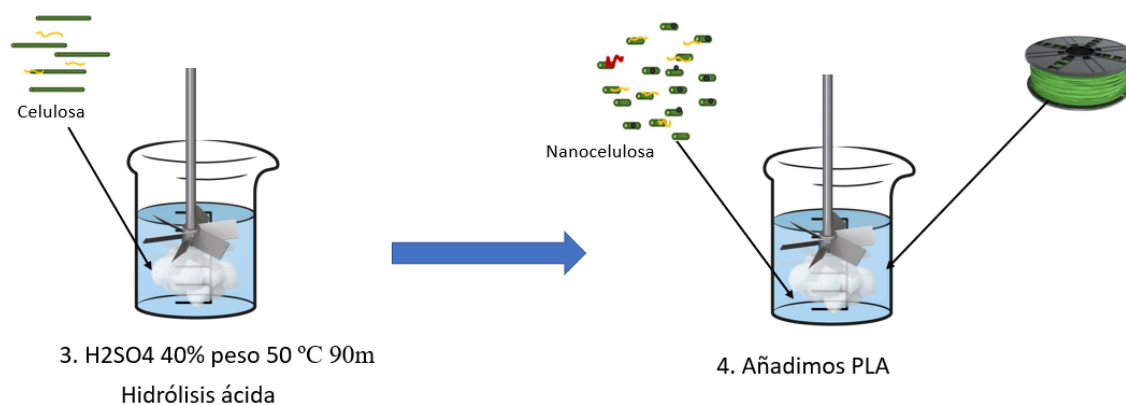


Figura 3-11 Proceso de hidrólisis ácida y adición de PLA (elaboración propia)

Tras realizar los primeros ensayos y viendo que el objetivo de conseguir un producto final de PLA se dificultaba y los ensayos realizados no daban los resultados esperados se decidió realizar el experimento, pero utilizando un PLA en pellets, calentando independientemente y posteriormente homogenizándolo. Para ello será necesaria la trata de esos residuos según el proceso descrito anteriormente. A continuación, se explicará el proceso que finalmente se utilizará para la obtención de dicho producto de relleno. Por lo que finalmente quedara descartado el uso del PLA en filamentos y se implementarán los experimentos utilizando PLA en pellets ya que a la hora de derretirlos daban mucho mejor resultado que el PLA convencional.

3.1.3 Proceso de obtención de material de relleno de PLA

Como se comentó anteriormente el proceso de obtención de dicho producto seguirá los mismos pasos, únicamente cambiará que no se añadirá PLA y el producto restante se secará y se molerá para poder utilizarlo como material de relleno de PLA, el PLA será calentado de manera independiente y se obtendrán unas probetas con las que se medirán sus propiedades. Por lo que como se puede observar en la Figura 3-12 este primer proceso se mantendrá igual.

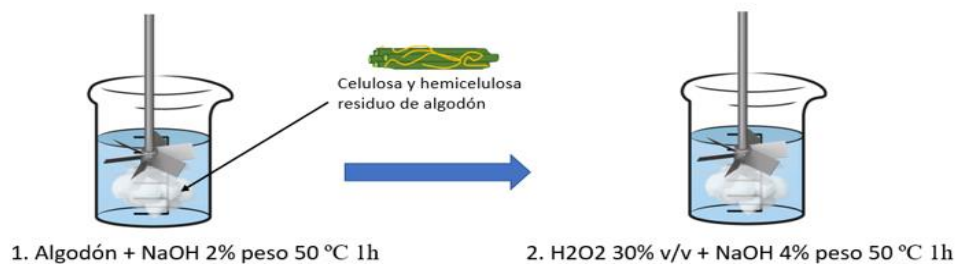


Figura 3-12 Proceso de eliminación de hemicelulosas y lignina – elaboración propia

El proceso continuo de igual forma a lo descrito anteriormente, ya que, para la elaboración de este producto, es necesario también la eliminación de las hemicelulosas y de la lignina. Para ello el algodón se tratará previamente con NaOH para la mercerización y tras este proceso se tratará de nuevo con NaOH y H₂O₂ para su blanqueo. Una vez llegados a este punto se tendrá que realizar la hidrólisis ácida. Esta hidrólisis ácida será realizada con la adición de ácido sulfúrico al 40%.

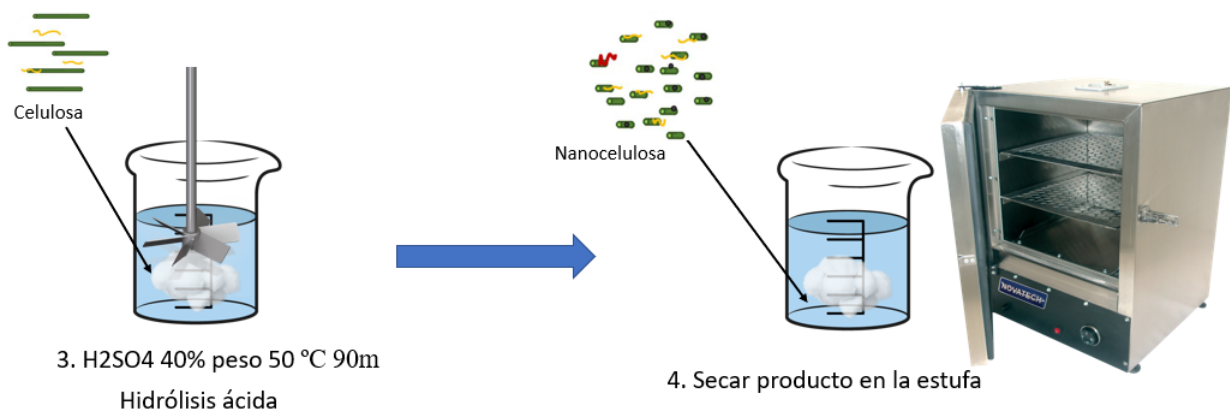


Figura 3-13 Hidrólisis ácida y posterior secado en estufa – elaboración propia

Tras la hidrólisis ácida y haber transformado las cadenas de celulosas en nanocelulosas, el cambio más sustancial con respecto al anterior proceso aparece, ya que ahora en lugar de añadir el PLA homogeneizarlo y calentarlo hasta el punto de fusión, este no se añadirá directamente. En su defecto se meterá el producto en la estufa y posteriormente será molido para la obtención de material de relleno de PLA. Una vez el material este molido pasará a mezclarse con los pellets de PLA. Quedando como se puede observar en la Figura 3-14.

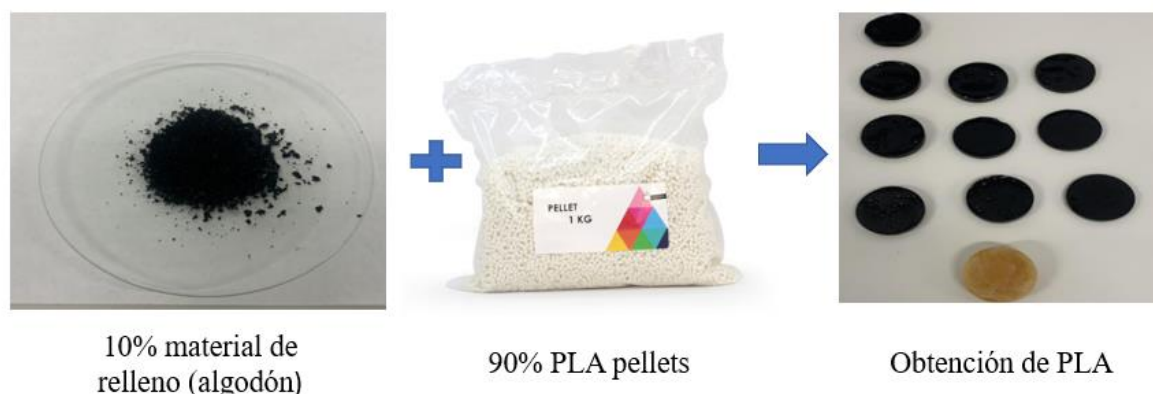


Figura 3-14 Obtención de PLA a partir de textiles tratados – elaboración propia

En el siguiente apartado se realizarán una serie de experimentos con el método de Box-Behnken, para la realización de los experimentos se llevará a cabo una primera fase en la que se tendrán 15 experimentos utilizando algodón al 100% de concentración, en la segunda fase en el apartado de resultados se analizarán los resultados de esos 15 experimentos estudiando la dureza de cada una de las muestras y la cantidad de material obtenido. En la Figura 3-14 se observa el proceso final para la obtención de las probetas de las que mediremos posteriormente su dureza.

3.1.4 Optimización del proceso mediante la utilización del método Box-Behnken

Una vez llegados a este punto, tras haber realizado ensayos previos, se procedió a aplicar el método de optimización de Box-Behnken. Para ello eran completamente necesarios los ensayos previos ya que nos permitieron conocer cuáles eran las variables más influyentes en cada uno de los procesos. Para aplicar este método es necesario, identificar cuáles son las variables independientes con las que se van a trabajar. Se realizarán 15 experimentos en los que en 12 de ellos se variarán las variables independientes de tal forma que cada experimento sea distinto entre cada cual, también se realizarán 3 experimentos iguales con las variables independientes centradas en su punto medio. En la Tabla 3-1 se muestran las proporciones utilizadas para cada uno de los ensayos.

En este caso se realizarán los experimentos, se obtendrá en primer lugar el material de relleno de PLA, una vez obtenido este material, se añadirá con los pellets de PLA para posteriormente crear unas matrices compuestas de la mezcla de ambos materiales y comprobación de las propiedades que presentan cada una de las matrices preparadas.

Los parámetros utilizados para las variables independientes y sus rangos de variación [-1 0 1] serán los siguientes:

- Cantidad de NaOH en %wt [3 3,5 4]
- Cantidad de H₂O añadida en ml para 1gr de algodón [10 15 20]
- Cantidad de H₂SO₄ en %wt [20 30 40]

	NaOH (wt%)	H ₂ O (ml)	H ₂ SO ₄ (wt%)
1	3,5	10	20
2	3,5	20	20
3	3,5	10	40
4	3,5	20	40
5	3	10	30
6	3	20	30
7	4	10	30
8	4	20	30
9	3	15	20
10	3	15	40
11	4	15	20
12	4	15	40
13	3,5	15	30
14	3,5	15	30
15	3,5	15	30

Tabla 3-1 Diseño factorial Box-Behnken

Los demás parámetros empleados durante el proceso se mantendrán constantes con el objetivo de modificar el resultado de los experimentos con las iteraciones anteriores y que solo varíen las variables independientes.

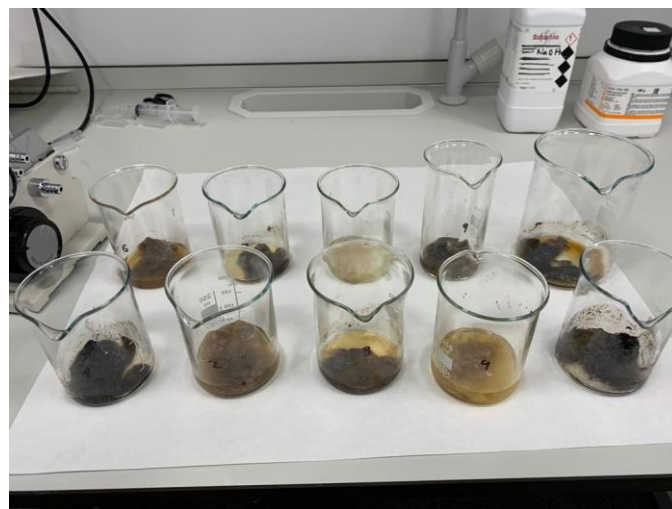


Figura 3-15 Ensayos de Box-Behnken

Una vez sacado de la estufa, el sólido se muele y se obtiene producto de relleno que es lo que pasará a mezclarse con PLA en pellets. En último lugar se comprobarán sus propiedades mecánicas.

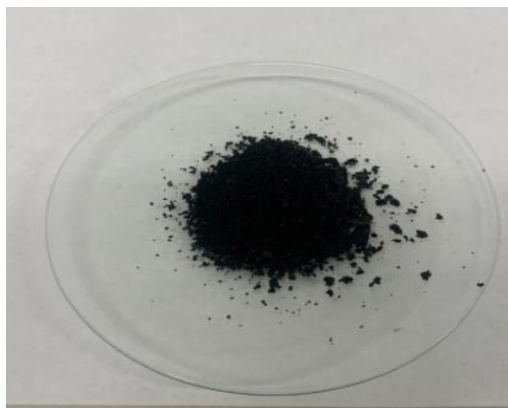


Figura 3-16 Material de relleno de PLA

Como se puede observar en la Figura 3-16 este es el resultado de todo el proceso tras el proceso completo de obtención y tratamiento. La adición del PLA en pellets con el residuo seco se realiza según las proporciones descritas en el diseño Box-Behnken y, manteniendo en todo caso un 90% PLA en pellets y un 10% de material de relleno, una vez los materiales están perfectamente homogeneizados se verterá el material fundido en unas matrices y se dejará reposar hasta su solidificación.

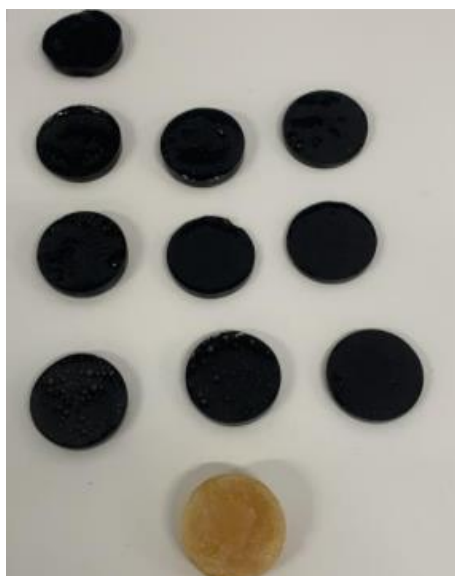


Figura 3-17 Matrices solidificadas

Como se puede apreciar en la Figura 3-17 las matrices ya están totalmente solidificadas. En la parte inferior de la imagen se observa como quedaría una matriz únicamente compuesta por el PLA en pellets, constituirá el blanco del diseño. Tanto el color como la consistencia se puede apreciar a simple vista que ha cambiado, pero ambas siguen manteniendo la naturaleza de plástico son objeto de estudio.

En el siguiente apartado se evaluarán las propiedades del material creado a partir de relleno de PLA, se explicará el proceso seguido hasta la obtención de un PLA de calidad, relatando los ensayos sucesivos que se realizaron. Se comprobará la dureza de este material en comparación con el PLA sin añadir material de relleno, se determinará la cantidad de relleno obtenido a partir de cada uno de los experimentos realizado con el método de Box-Behnken comparando la cantidad de material que se obtuvo con la dureza. Por último, se estudiará cuanto material textil se puede procesar utilizando esta técnica y su viabilidad tanto a nivel de tecnología como a nivel económico.

4 RESULTADOS

4.1 Ensayos previos realizados

Debido a la naturaleza novedosa del proyecto y, al carecer de resultados previos que orientasen las proporciones de los distintos reactivos a utilizar, se realizaron una serie de experimentos previos, variando las proporciones de los distintos reactivos hasta empezar a tener texturas parecidas al PLA.

En el primer ensayo realizado, se seguirá el proceso utilizando las proporciones dadas, con la excepción de que se probará el resultado dado al no añadir PLA. Los resultados que se obtuvieron fueron bastantes alejados con respecto a lo esperado, el motivo de estos resultados fue que sin la adición de nada de PLA es prácticamente imposible conseguir la textura del PLA ya que este es el que hace que la mezcla se espese y quede como una masa plástica. Tras este primer experimento, se decidió subir la proporción de PLA hasta lograr una textura más cercana a lo deseado.

En el segundo experimento se añadió la misma proporción de PLA que de algodón, los resultados obtenidos tampoco resultaron satisfactorios, ya que el plástico obtenido tenía un carácter demasiado cristalino y la dureza era mínima, tanto era así que se deshacía nada más quitarlos del molde donde se dejó reposar la masa. Si que se podría decir que la solución tenía una consistencia plástica como se puede ver Figura 4-1 , pero al solidificar quedo un plástico bastante endeble.



Figura 4-1 Ensayo 2

En el tercer ensayo realizado, se procedió a repetir el proceso, esta vez se decidió añadir el doble de PLA que, de algodón, los resultados que se obtuvieron fueron mejores, pero lejos de la realidad continuaban siendo insatisfactorios, este plástico si tenía una consistencia más sólida pero aun así no nos

resultaba de la suficiente dureza y seguía deshaciéndose muy fácilmente. Es por ello que dado los datos obtenidos se siguió aumentando la cantidad de plástico a añadir.



Figura 4-2 Ensayo 3

Como se puede observar en la Figura 4-2 se obtiene un plástico de carácter muy poroso, lo que hace que el plástico sea muy débil. Al ser demasiado poroso el plástico se deshace prácticamente al tacto lo que hace que los resultados de este plástico no sean suficientemente válidos.

Tras los tres primeros ensayos, se decidió aumentar significativamente la cantidad de PLA, hasta llegar a una proporción 10/90 residuo de algodón a PLA [43]. El objetivo es maximizar la proporción de residuo de algodón utilizado para producir PLA que tenga unas propiedades suficientes para satisfacer los ensayos de dureza requeridos. Por ese motivo para el siguiente ensayo se decidió aumentar bastante esa cantidad de PLA utilizado y se realizó dicho ensayo con una proporción de 20/80, lo que quiere decir que se usó cuatro veces más PLA que residuo de algodón.



PLA sin solidificar



PLA solidificado

Figura 4-3 Ensayo 4

Como se puede ver en la Figura 4-3, se observa un plástico con una densidad mucho mayor a los experimentos anteriores. No obstante, aunque el plástico tiene un carácter más denso que los anteriores la dureza sigue siendo insatisfactoria ya que, aunque presenta una mayor resistencia que los otros ensayos sigue siendo de carácter muy débil.

Tras realizar los primeros ensayos y viendo que el objetivo de conseguir un producto final de PLA se dificultaba y los ensayos realizados no daban los resultados esperados se decidió realizar el experimento, pero utilizando un PLA en pellets, calentando independientemente y posteriormente homogenizándolo. Para ello será necesaria la trata de esos residuos según el proceso descrito anteriormente. A continuación, se explicará el proceso que finalmente se utilizará para la obtención de dicho producto de relleno. Por lo que finalmente quedara descartado el uso del PLA en filamentos y se

implementarán los experimentos utilizando PLA en pellets ya que a la hora de derretirlos daban mucho mejor resultado que el PLA convencional.

4.2 Tratamiento de datos en software STATISTICS

Para analizar los datos obtenidos tras la realización de los experimentos, se utilizó el software STATISTICS. Este software nos permite realizar un análisis estadístico de los experimentos realizados obteniendo modelos predictivos e información de especial relevancia para la comprensión de los datos obtenidos tras los experimentos. Para ello se utilizó el diseño factorial de Box-Behnken en el que se introdujeron una serie de variables independientes cuya combinación será el resultado de las dos variables dependientes que se han obtenido que serán la dureza que presentarán las muestras obtenidas y la cantidad de relleno de PLA que se ha obtenido. El tratamiento de datos será realizado con el software STATISTICS, accediendo al comando Design of Experiments (DOE), donde se creará una tabla en la que se pondrá el diseño factorial diseñado para Box-Behnken.

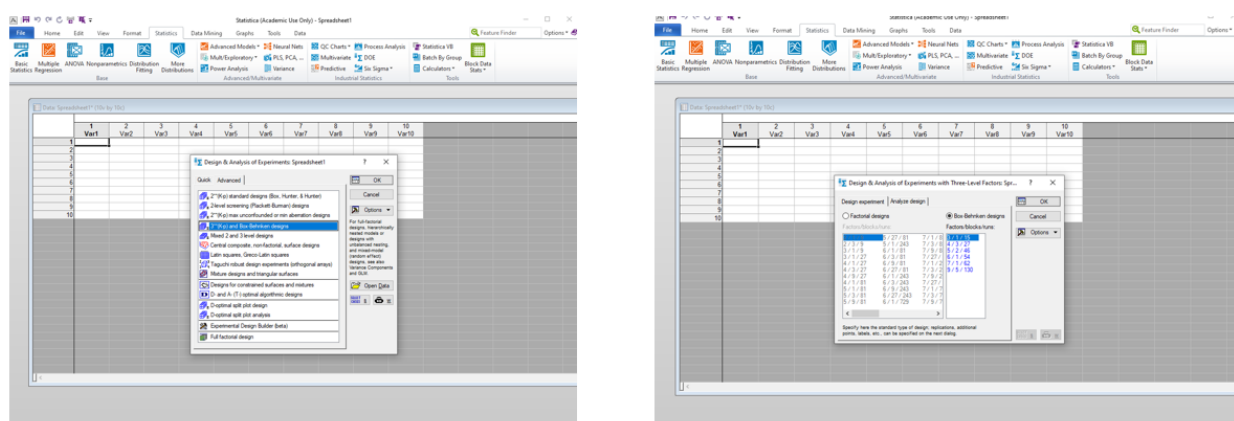


Figura 4-4 Selección de tabla para Box-Behnken

Una vez elaborada la tabla, en la que se añadirán nuestras variables independientes, y obtenido los datos de las variables dependientes, solo se tendrán que obtener los datos que nos proporciona este software y a continuación analizarlos, se enfocarán los resultados obtenidos en las variables dependientes del diseño factorial.

4.3 Análisis de datos con Box-Benhken

A continuación, se pasará al análisis de datos obtenido gracias al software utilizado. Se analizará en dos subapartados independientes los distintos valores obtenidos de las variables dependientes, siendo estos apartados la dureza y la cantidad de material de PLA obtenido en los experimentos realizados.

4.3.1 Análisis de la dureza

La medida de la dureza será una de las variables dependientes más influyente para la analizar los resultados obtenidos tras los experimentos, ya que el valor de ésta y su similitud a la del PLA harán que este proyecto pueda llegar a ser viable o no.

Para tener una referencia de las medidas de dureza que se quiere obtener, se realizará una matriz únicamente compuesta por PLA, de tal manera que se pueda hacer la comparativa con ésta. Se utilizará un durómetro para termoplásticos. El resultado de esta medida fue 62 en la escala Shore, aunque realmente su valor teórico es de 63,5. Dado que el instrumento utilizado cuenta con un error de ± 2 el resultado obtenido sería coherente [44].

En la Tabla 4-1 se puede observar las distintas durezas obtenidas en los distintos experimentos realizados. A la vista de los datos obtenidos se puede apreciar como la dureza de muchos de los experimentos realizados tienen un valor muy cercano al del PLA, lo que hace que la experiencia realizada tras dichos experimentos sea muy positiva, ya que como se puede leer en los datos, incluso en alguno de los experimentos la dureza obtenida es igual o mayor. Para obtener un valor con más precisión se realizaron tres medidas distintas de cada muestra y se hizo la media aritmética de las tres medidas para obtener una medida final.

Dureza			
Mediciones			Valor medio
57	54	57	56
59	62	62	61
62	59	59	60
50	54	52	52
50	45	49	48
49	50	54	51
45	41	40	42
40	44	45	43
54	57	57	56
43	45	44	44
44	46	45	45
60	66	63	63
59	59	59	59
62	59	59	60
60	62	61	61

Tabla 4-1 Medida dureza PLA con material de relleno

A continuación, se expondrán los datos obtenidos con el software utilizado empezando con la utilización de un diagrama de Pareto. Para la utilización de dicho diagrama es necesario comprender la importancia que cobran en dicho diagrama la iteración de las variables independientes entre sí. Para el diagrama de Pareto cada variable representa su influencia como magnitud lineal (L) o cuadrática (Q). Éstas a su vez interaccionan entre ellas produciendo otras influencias representadas en el diagrama de Pareto bajo los nombres de las variables que se relacionan. Dichas variables en el diagrama vendrán representadas compuestas por el número de variable y adicionalmente se podrá leer en el diagrama de Pareto si la variable es lineal o es cuadrática. Por lo que en el diagrama se encontrarán las doce variables o combinaciones que componen el diagrama, de las cuales tres son independientes cuadráticas, otras tres son independientes lineales y las otras seis son producto de las iteraciones tanto lineales como cuadráticas de los distintos valores seleccionados con anterioridad. Por lo que se puede concluir que las variables lineales son las que dicen como afecta la adición de dicho parámetro en el experimento y las variables cuadráticas serán las encargadas de dar forma a la superficie de resultados que nos permitirá hacer una predicción de los experimentos en función de las variables y poder conseguir el punto donde se obtendrá mayor dureza.

Debido a la cantidad de datos obtenidos en el diagrama de Pareto, se realizará un cribado utilizando un coeficiente de influencia de tal manera que solo se tendrá como relevantes aquellos datos que sobrepasen el umbral de $p = 0,05$. Un nivel de 0,05 o mayor a este, expresara que dichos valores si serán representativos para el estudio, mientras los que sean menores a éste serán automáticamente desechados por su escasa influencia en los experimentos. Esto expresado, se podría asemejar al uso de una distribución normal, en el cual el 95% de los datos se encuentran presentes en el intervalo de la curva que nos interesa.

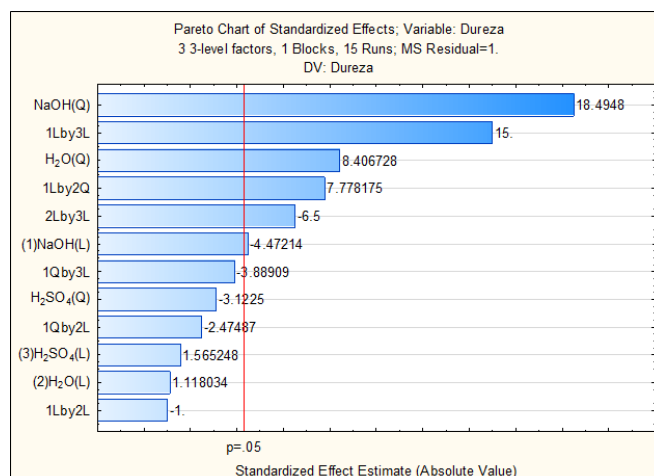


Figura 4-5 Diagrama de Pareto para la Dureza

Como se ha comentado anteriormente, en la Figura 4-5 se puede observar la línea roja que marca los valores que serán más influyentes en los diversos experimentos. Se puede apreciar que el valor que mayor relevancia tiene en el diagrama obtenido es la variable de adición de NaOH. Así, esta variable será la más influyente en la dureza de los compuestos de PLA con relleno de algodón. La cuestión aquí planteada, es por qué el NaOH es la variable más dependiente. Como se ha explicado en el desarrollo, el NaOH es el hidróxido utilizado para la eliminación de hemicelulosas y ligninas, dado que la eliminación de estas es un proceso clave para la elaboración del material de relleno la concentración en peso del NaOH en los distintos experimentos hará que éste cobre tal importancia. La siguiente variable con mayor importancia en el proceso será el producto de la variable de NaOH y la variable de adición de H₂SO₄, se puede suponer que la influencia de estos componentes será de especial relevancia ya que ambos se ven envueltos en sucesos de especial relevancia durante el proceso.

Para ver si nuestros experimentos se correlacionan entre los valores previstos y los valores observados se utilizará la Figura 4-6. Como se puede observar en el gráfico, la mayoría de nuestros valores observados se encuentran sobre la recta de valores previstos. Esto nos quiere decir que el modelo utilizado se ajusta muy bien con nuestros experimentos y que la capacidad que tiene para predecir valores de dureza variando las variables independientes será excelente. Esto es un punto muy favorable para el estudio, pues nos permitiría, sin gastar recursos algunos, predecir con gran exactitud el comportamiento de la dureza.

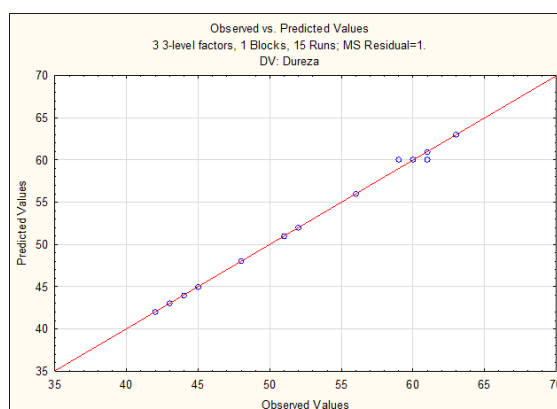


Figura 4-6 Valores previstos vs valores observados

En ANOVA la dureza se muestra las variables con un nivel de significancia menor que 0,05 (en rojo), con la mayor cantidad de la adición de NaOH. Las variables en negro son las no influyentes por encima de $p=0,05$, teniendo valores absolutos más bajos, sobre todo las lineales, se ha decidido recalcar rellenando los valores de la columna de p ya que son los datos de mayor relevancia en la tabla adjunta.

	Regr. Coefficients; Var.:Dureza; R-sqr=.99741; Adj.:.9819 (3 factor Box- Behnken design, 1 block , 15 runs (Spreadsheet1) in BBD) 3 3-level factors, 1 Blocks, 15 Runs; MS Residual=1. DV: Dureza					
Factor	Regressn	Std.Err.	t(2)	p	-95.%	+95.%
Mean/Interc.	60,00000	0,577350	103,9230	0,000093	57,5159	62,48414
(1)NaOH (L)	2,00000	0,500000	4,0000	0,057191	-0,1513	4,15133
NaOH (Q)	-9,62500	0,520416	-18,4948	0,002911	-11,8642	-7,38583
(2)H ₂ O(L)	-0,75000	0,500000	-1,5000	0,272393	-2,9013	1,40133
H ₂ O(Q)	-4,37500	0,520416	-8,4067	0,013856	-6,6142	-2,13583
(3)H ₂ SO ₄ (L)	-1,25000	0,500000	-2,5000	0,129612	-3,4013	0,90133
H ₂ SO ₄ (Q)	1,62500	0,520416	3,1225	0,089073	-0,6142	3,86417
1L by 2L	-0,50000	0,500000	-1,0000	0,422650	-2,6513	1,65133
1L by 2Q	-5,50000	0,707107	-7,7782	0,016130	-8,5424	-2,45757
1Q by 2L	1,75000	0,707107	2,4749	0,131757	-1,2924	4,79243
1L by 3L	7,50000	0,500000	15,0000	0,004415	5,3487	9,65133
1Q by 3L	2,75000	0,707107	3,8891	0,060207	-0,2924	5,79243
2L by 3L	-3,25000	0,500000	-6,5000	0,022860	-5,4013	-1,09867

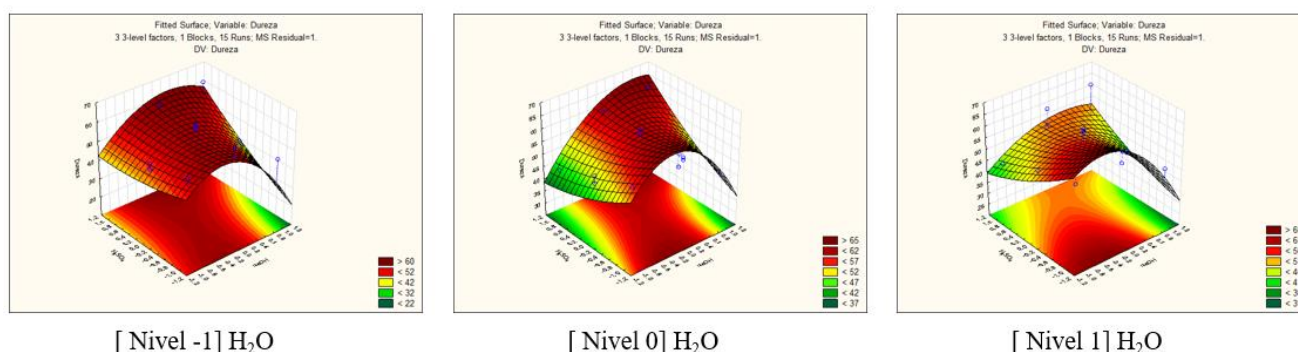
Tabla 4-2 Tabla ANOVA de los datos obtenidos de dureza

De los valores extraídos de la Tabla 4-2 se puede deducir una expresión matemática que permita predecir los valores de dureza en función de los parámetros estudiados y se construye ignorando aquellos factores que no afecten significativamente en el resultado.

$$\text{Dureza} = 0,000093 + 0,002911[\text{NaOH}]^2 + 0,014[\text{H}_2\text{O}]^2 + 0,016[\text{NaOH}][\text{H}_2\text{O}] + 0,0044[\text{NaOH}][\text{H}_2\text{SO}_4] + 0,023[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{SO}_4]$$

Ecuación 4-1 Dureza obtenida de valores relevantes

Una de las formas más intuitivas de analizar los datos obtenidos con el software utilizado es mediante el análisis de las distintas superficies de respuestas. En la Figura 4-7 se puede observar la variación de la dureza en las distintas curvas obtenidas. Se puede reseñar que en los dos primeros casos de las curvas los valores máximos de dureza se obtienen con valores máximos de NaOH y con valores máximos de ácido sulfúrico. Una de las observaciones más reseñables que se han observado es que, conforme los niveles de agua aumentaban la dureza disminuye de manera notable. Esto se ha podido observar durante la realización de los diversos experimentos, ya que el material de relleno obtenido en los experimentos en los cuales los niveles de agua eran más elevados, era de menor consistencia y tenía un carácter mucho más graso que los experimentos que estaban menos hidratados. Es por ello, que al tener una consistencia menos sólida los ensayos realizados con mayor nivel de agua, hacen que al usarse como material de relleno las matrices creadas sean menos robustas, lo que hace que su dureza disminuya con la adición de esta.

Figura 4-7 Comparación de niveles H₂SO₄ y NaOH

También se puede reseñar de las superficies de respuesta el hecho de que cuando se tienen altas concentraciones de NaOH la dureza se ve altamente reducida. Esto puede ser debido a que, al tener un medio muy agresivo causado por altas concentraciones de NaOH, pueda hacer que se produzca una sobredigestión del algodón haciendo que éste pierda propiedades, resultando en una pérdida de dureza.

4.3.2 Análisis de material de relleno obtenido

La segunda variable que se ha tomado como dependiente en el diseño factorial realizado es la cantidad de material de relleno, que se podrá obtener a partir de 1gr de algodón, para poder mezclarlo con el PLA y obtener nuestras matrices compuestas por dicho material. La cantidad de material que seamos capaces de crear es uno de los valores más importantes a la hora de analizar este experimento, ya que gracias a ello se podrá ver si puede ser rentable y se podrá estudiar la relación que existe entre la dureza del material y la cantidad de material creado.

Nº experimento	Material obtenido
1	4,59
2	5,95
3	6,35
4	6,89
5	5,37
6	6,45
7	5,92
8	6,23
9	6,34
10	6,82
11	5,25
12	6,23
13	5,59
14	5,79
15	5,67

Tabla 4-3 Cantidad de material de relleno obtenido

En Tabla 4-3 se observa la cantidad de material de relleno de PLA obtenido para cada uno de los experimentos realizados, realizando una media de todos los experimentos que se han obtenido que de cada gramo de algodón se pueden obtener aproximadamente 6 gramos de material de relleno.

En el diagrama de Pareto obtenido Figura 4-8 para él, la cantidad de material obtenido de relleno de PLA muestra como la variable de la que más depende el peso es del H₂SO₄. Este resultado obtenido se muestra bastante coherente ya que el ácido sulfúrico de todos los componentes que se han tenido en el experimento es el que más reacciona con el algodón. En este caso, se observa que la cantidad de variables

que dependen del peso son muchas menos, ya que la mayoría se sitúan por detrás del umbral fijado en $p = 0,05$.

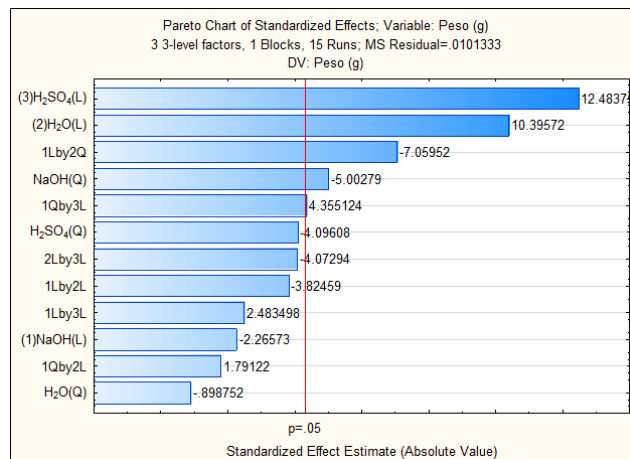


Figura 4-8 Diagrama de Pareto cantidad de material de relleno

La ventaja que se encuentra al tener menos variables que afecten de manera notable a la masa de material de relleno obtenido, es que a la hora de estudiar su comportamiento será más sencillo, ya que no se tendrá que tener en cuenta muchos factores.

En cuanto al gráfico de valores observados frente a valores previstos, se puede volver a afirmar que nuestro modelo funciona y se ajusta a casi a la perfección a la recta de valores predictivos, por lo que se ha evaluado este experimento de forma positiva, ya que nos permitiría calcular valores de cantidad de material obtenido, dentro del rango valores que se asignan a las variables independientes, de una forma bastante precisa.

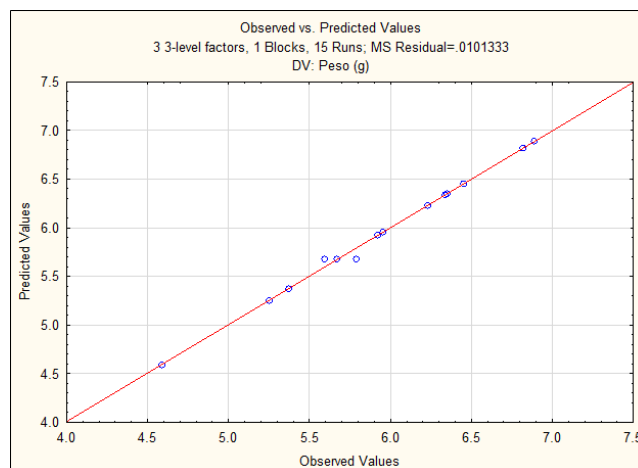


Figura 4-9 Valores observados vs Valores previstos para material de relleno obtenido

Como se puede observar en la Tabla 4-4 los resultados coinciden con lo comentado anteriormente en el diagrama de Pareto, siendo la variable más influyente la cantidad de H₂SO₄ añadida. Los valores de la p que se encuentren en rojo son los que nos proporcionarían un mayor grado de influencia.

Regr. Coefficients; Var.:Peso (g); R-sqr=.99615; Adj.:.97307 (3 factor Box- Behnken design, 1 block , 15 runs (Spreadsheet1) in BBD) 3 3-level factors, 1 Blocks, 15 Runs; MS Residual=.0101333 DV: Peso (g)						
Factor	Regressn	Std.Err.	t(2)	p	-95.%	+95.%
	Coeff.				Cnf.Limt	Cnf.Limt
Mean/Interc.	5.683.333	0.058119	9.778.846	0.000105	5.433.269	5.933.398
(1)NaOH (L)	-0.420000	0.050332	-834.455	0.014059	-0.636562	-0.203438
NaOH (Q)	0.262083	0.052387	500.279	0.037710	0.036678	0.487488
(2)H ₂ O(L)	0.475000	0.050332	943.729	0.011042	0.258438	0.691562
H ₂ O(Q)	0.047083	0.052387	0.89875	0.463635	-0.178322	0.272488
(3)H ₂ SO ₄ (L)	0.675000	0.050332	1.341.089	0.005514	0.458438	0.891562
H ₂ SO ₄ (Q)	0.214583	0.052387	409.608	0.054753	-0.010822	0.439988
1L by 2L	-0.192500	0.050332	-382.459	0.062068	-0.409062	0.024062
1L by 2Q	0.502500	0.071181	705.952	0.019481	0.196235	0.808765
1Q by 2L	-0.127500	0.071181	-179.122	0.215137	-0.433765	0.178765
1L by 3L	0.125000	0.050332	248.350	0.131015	-0.091562	0.341562
1Q by 3L	-0.310000	0.071181	-435.512	0.048889	-0.616265	-0.003735
2L by 3L	-0.205000	0.050332	-407.294	0.055326	-0.421562	0.011562

Tabla 4-4 Tabla ANOVA masa obtenida

Al igual que en el caso de los valores de dureza, puede deducirse una expresión matemática que relacione los factores más influyentes del proceso y permitan predecir los gramos de material de relleno que se podrán obtener en función del proceso experimental:

$$Masa = 0,0000105 + 0,014[NaOH] + 0,038[NaOH]^2 + 0,011[H_2O] + 0,0055[H_2SO_4] + 0,019[NaOH][H_2O]^2 + 0,049[NaOH]^2[H_2SO_4]$$

Ecuación 4-2 Masa obtenida de valores relevantes

En cuanto a la superficie de respuesta obtenida Figura 4-10, de la relación de H₂SO₄ y de H₂O con respecto a la cantidad de material, el resultado será una superficie que tendrá un comportamiento eminentemente lineal, ya que como se ha observado anteriormente en el diagrama de Pareto (referencia cruzada) las dos variables que más importancia tenían en la variable dependiente eran tanto el H₂SO₄ como el H₂O, ya que en este caso las dos variables con más importancia en el experimento son ambas lineales como se puede observar en el diagrama de Pareto Figura 4-8.

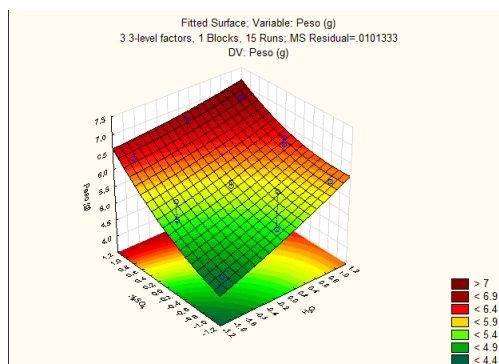


Figura 4-10 Superficie de respuesta masa de relleno obtenida

Finalmente destacar de la superficie de respuesta Figura 4-11 el hecho de que, a la vez que se va aumentando la cantidad tanto de H₂O como de H₂SO₄ aumenta la cantidad de material de relleno obtenido, lo cual evidencia que la digestión del algodón se está produciendo de forma eficiente.

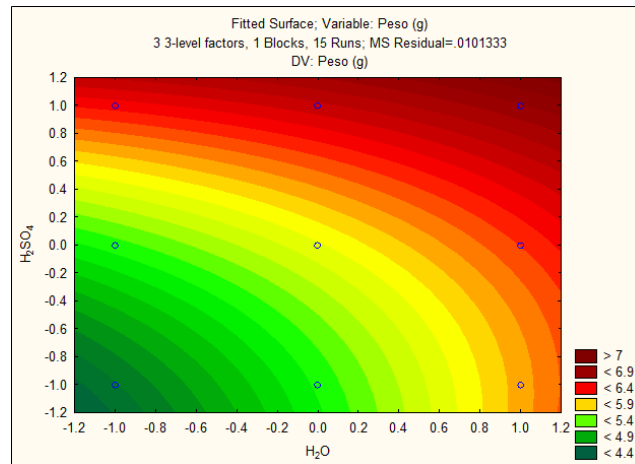


Figura 4-11 Superficie de respuesta H_2SO_4 y H_2O

4.4 Estudio de viabilidad del proyecto

En España anualmente se generan en torno a 900.000 toneladas de residuo textil. De este residuo generado solo se recicla en torno a un 12% del total. La normativa sobre la recogida y el reciclado de estos residuos cada vez se está haciendo más exigente, por lo que se espera que en los años venideros la cantidad de residuo recogido crezca, lo que implica que habrá más material textil para ser reciclado [45].

Trata de residuos en España



Figura 4-12 Residuos producidos en España

Según la organización de naciones unidas para la alimentación y la agricultura el algodón representa un 41% del total de consumo de fibras en el mundo, lo que implica que de ese 12% de residuo recogido, el 41% del total pertenece a algodón, lo que representaría unas 44.280 toneladas. Dicho porcentaje de algodón reciclado tiene múltiples usos actualmente, desde su reciclaje para fabricación de nuevos tejidos de algodón para confeccionar prendas, como su uso de aislante térmico en construcción y entre otros el uso que se le quiere proporcionar en este trabajo de utilizar el procesado de algodón como material de relleno de PLA para su posterior uso en la industria de impresión 3D.

Porcentaje de algodón de los residuos



Figura 4-13 Porcentaje de algodón de los residuos recogidos

Partiendo de la base de que se ha conseguido crear un material, compuesto por un 10% de material reciclado y cuyas características tras ser debidamente tratado se ha observado que se comporta muy similar al PLA se estima que se puede utilizar para la industria de la impresión 3D. Para ello lo más conveniente sería crear Pellets de PLA y posteriormente extruirlo, con un extrusor de tal forma que sea posible obtener fibras de este material.

Los beneficios que nos aportará dicho nuevo material serán numerosos ya que nos permitirá darle una segunda vida al algodón dándole a este un hueco en un campo tan tecnológico e innovador como es el de la impresión 3D. Además, como se ha comentado anteriormente durante la elaboración del TFG, los gobiernos de todo el mundo están empezando a intentar implantar unas políticas más verdes y más respetuosas con el medio ambiente. Esto hace que la aparición de este producto en medio de esta problemática pueda llegar a tener gran interés por las empresas que se dedican al mundo de la impresión 3D. Aunque seguramente el uso de este PLA será más costoso que el PLA 100%, ya que para fabricar este conllevará un proceso en el que se tendrán que tratar previamente los textiles, supone la solución parcial al problema de los residuos textiles, unos de los agentes más contaminantes actuales. Esto posiblemente hará que los gobiernos incentiven tanto el reciclado de los textiles a las empresas encargadas de generar esto, como al consumidor que decida utilizar este material ecológico frente a otro plástico.

Actualmente queda mucho por hacer en esta área de investigación, pues a pesar de que tanto el mundo de la impresión 3D como el del reciclaje se encuentren a la orden del día, la simbiosis de estos combinándolos todavía no ha sido un punto que se haya investigado en profundidad. Por lo que se cree que, aunque nuestro proceso para tratar textiles es completamente válido y ha funcionado, todavía se pueden optimizar más los procesos ya sea probando con nuevos disolventes o probando con distintos residuos compuestos por otros tejidos.

También se ve conveniente que previos a utilizar el material creado la industria de impresión 3D e introducirlo dentro de una impresora, este debe de pasar más pruebas, ya que, aunque se ha visto que en cuanto a dureza y textura este material se comporta como el PLA, no se sabe si al introducirlo en una impresora debido a las impurezas que pueda tener, este dañe la impresora. Por lo que antes de introducir este material este debe de ser examinado más a fondo valorando si por su composición y propiedades se podría utilizar.

Por último, concluir este apartado comentando que a pesar de ser un trabajo de investigación bastante innovador en el campo y muy pionero, ya que apenas existen otros estudios utilizando materiales textiles y no se tienen resultados previos que nos permitan orientarnos, se considera que el estudio de este nuevo material ha sido muy positivo, ya que este nos brinda la oportunidad de poder reciclar productos textiles adaptándonos a las futuras leyes y obtener nuevo material para ello, que nos sirve como punto de partida para futuros trabajo de investigación sobre el reciclaje y uso de textiles para este fin.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Descripción del apartado

En el presente apartado se busca la valorización del presente trabajo de fin de grado, concluyéndolo con unas líneas futuras donde se orientará y aconsejará en la investigación para nuevos trabajos de desarrollo con una temática similar a la nuestra.

La realización de este trabajo ha permitido el estudio del uso de materiales de procedencia textil como posible material de relleno de PLA, permitiendo no solo solventar parcialmente la problemática de la contaminación producida por la industria textil y sus residuos, sino también la creación de un nuevo material con posible uso dentro de la industria 3D y otros campos.

Los objetivos de este trabajo se han conseguido satisfactoriamente en cuanto a conseguir un buen procesado de residuo y un material con unas características mecánicas bastante similares al PLA original. Con el presente proyecto se presenta un gran avance en el mundo de los materiales utilizados para la impresión 3D, fomentando el reciclaje de otros materiales y un mundo más sostenible con una economía circular.

Se puede concluir que los razonamientos y conclusiones derivados del presente estudio son los siguientes:

- El tratado químico de los residuos textiles se ha considerado bastante satisfactorio, ya que gracias a los diversos procesos realizados se logró conseguir un relleno de material de PLA, el hecho de ser capaces de obtener este material de relleno lo que se considera un hito bastante reseñable, ya que este se usará para poder obtener un mayor volumen de PLA.
- El fomento de una economía circular mediante el reciclaje del algodón y la posible introducción de este en el mercado es uno de los puntos más favorables, ya que el material creado a partir de los residuos textiles fomentará un uso de materiales más limpios y estará en consonancia con la Ley de Residuos y Suelos Contaminados para una Economía Circular.
- El hecho de poder obtener un material compuesto por un 10% de residuos de algodón, con unas características similares al PLA supone un resultado muy positivo, ya que el nuevo material creado además de tener una dureza y textura similar al PLA convencional proviene de residuos a los que somos capaces de darles una segunda vida útil.
- El uso del software STATISTICS como herramienta de análisis e interpretación de datos ha sido decisivo para la elaboración del presente TFG. Ha permitido facilitar la comprensión de los resultados mediante las gráficas que han mostrado gráficamente lo que realmente ocurría combinando las diferentes variables durante los distintos experimentos realizados. Asimismo, nos ha ayudado a seleccionar cuales de estas variables cobraban mayor peso en

el proceso haciendo más sencillo el posterior análisis. En la presente memoria se ilustran los gráficos más representativos del programa.

- A pesar de que se hayan cumplido los objetivos del trabajo, se llega a la conclusión de que para poder validar dicho material como un posible sustituto en la impresión 3D será necesario probarlo en una impresora 3D para confeccionar piezas con este mismo ya que a pesar de que se ha comprobado sus características mecánicas no se sabrá como se comportará cuando se utilice como filamento.

5.2 Líneas futuras

En este apartado se comentarán posibles líneas de mejora del mismo proyecto y se propondrán nuevos trabajos de investigación relacionados con la temática del mismo:

- La valorización de utilizar el material de relleno creado a partir de los residuos textiles con otros materiales de impresión a parte del PLA como puede ser por ejemplo el ABS e investigar las propiedades de este material si se le añade el relleno creado anteriormente.
- Realizar un trabajo en el que se utilice este material para la impresión 3D con un extrusador de Pellets y comprobar las propiedades de la pieza y si se obtiene un acabado tan bueno como con el PLA puro.
- Tras la elaboración de este trabajo y la investigación realizada, se encontró que también se habían planteado proyectos de material de relleno utilizando desechos de papel, dado que es un residuo que en lugares como las universidades se genera en un gran volumen y en muchas de las ocasiones no es reciclado debidamente, se plantea su posible valorización para la obtención de material de relleno para PLA.
- Se podría realizar un futuro trabajo de investigación, en el que busquen métodos más efectivos y más económicos para la trata de los residuos textiles o incluso que se valoren otros residuos como posibles sustitutos a los textiles como uso de material de relleno de PLA, haciendo así que el proceso pueda llegar a ser más económico.
- Se plantea la realización de un estudio en el que se utilicen residuos textiles jugando tanto con la proporción de la pureza del algodón como con la del PLA añadido a la mezcla y viendo hasta qué punto se pueden obtener materiales con buenas condiciones. Una vez realizado el estudio y seleccionando una serie de materiales, pelletizar el material y calcular las propiedades también de las fibras obtenidas. Aunque puede parecer de larga extensión, para la realización de ese trabajo ya se partiría de una idea aproximada de las proporciones a utilizar y solo debería de bajar o subir dichas proporciones en función de la pureza del textil que se use.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. GIBBENS, «Todo lo que necesitas saber sobre los bioplásticos,» *National Geographic*, 2018.
- [2] ZhanhongWang, «Improvement of polylactic acid film properties through the addition of cellulose nanocrystals isolated from waste cotton cloth,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 129, pp. 878-886, 2019.
- [3] A. R. R. T. R. U. R. R. V. POR RESIDUOS PROFESIONAL, «Residuos Profesional,» Noviembre 2018. [En línea]. Available: <https://www.residuosprofesional.com/residuos-textiles-terminan-vertederos/>.
- [4] C. Comunicacion, «Cerem International Bussines School,» 24 Abril 2019. [En línea]. Available: <https://www.cerem.es/blog/la-segunda-vida-de-los-textiles>.
- [5] D. C. Gallardo, «Comunidad Ism,» 3 Octubre 2019. [En línea]. Available: [http://www.comunidadism.es/blogs/valorizacion-material-del-residuo-textil#:~:text=El%20residuo%20textil%20est%C3%A1%20compuesto,%2C%20mantas%2C%20s%C3%A1banas%E2%80%A6\).&text=Deshechos%20de%20la%20propia%20industria%20textil..](http://www.comunidadism.es/blogs/valorizacion-material-del-residuo-textil#:~:text=El%20residuo%20textil%20est%C3%A1%20compuesto,%2C%20mantas%2C%20s%C3%A1banas%E2%80%A6).&text=Deshechos%20de%20la%20propia%20industria%20textil..)
- [6] B. A. G. E. R. José MLuengo, «Bioplastics from microorganisms,» *Science Direct*, vol. 6, nº 3, pp. 251-260, 2003.
- [7] A. Almeida, J. A. Ruiz, N. I. López y M. J. Pettinari, «Bioplásticos: una alternativa ecológica,» *Química Viva*, vol. 3, nº 3, pp. 122-133, 2004.
- [8] «Bio Fed,» K.D. FEDDERSEN, 2021. [En línea]. Available: <https://bio-fed.com/es/acerca-de-los-bioplasticos/#:~:text=Las%20ventajas%20de%20los%20biopl%C3%A1sticos,huella%20de%20carbono%20del%20producto..>
- [9] P. R. G. a. By Ray E. Drumright, «Polylactic Acid Technology,» *Advanced Materials*.
- [10] C. S. México, «Blog CPS,» 2021. [En línea]. Available: <https://chintpowerlatinoamerica.com/blog/medio-ambiente/los-bioplasticos-una-alternativa-al-plastico-convencional/>.

- [11] P. R. G. Ray E. Drumright, «Polylactic Acid Technology,» *Advanced materials*.
- [12] M. P. Alamillo, «Diseño y puesta en marcha de nuevos filamentos,» 2017.
- [13] Alberto, «Biopolímeros,» Universidad de Valladolid, 24 Mayo 2007. [En línea]. Available: <http://www.eis.uva.es/~biopolimeros/alberto/index.htm>.
- [14] X. I. E. Carrera, «Diseño del proceso de bioproducción de ácido láctico a partir de residuos de la agricultura,» 2019.
- [15] G. d. I. Rioja, «LaRioja.org,» 2016. [En línea].
- [16] Z. Menéndez-Ramírez, A. Jeihanipour, M. Taherzadeh y Zumalacárregui-de, «Posibilidad de aprovechamiento de residuos textiles para la obtención de etanol,» *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*, vol. 3, n° 41, pp. 185-188, 2010.
- [17] «Reciclario,» [En línea]. Available: <https://reciclario.com.ar/indice/textiles/>.
- [18] VICEPRESIDENCIA, «La Ley de Residuos y Suelos Contaminados para,» 2021.
- [19] J. A. Puerto, «Moda sostenible y responsable,» [En línea]. Available: <https://modasostenible.wordpress.com/tejidos-sostenibles/algodon-reciclado/#:~:text=El%20algod%C3%B3n%20se%20recicla%20combinando,combinadas%20con%20otros%20materiales%20textiles..>
- [20] J. Subirats, «Cómo se transforma el algodón en hilo,» Club SOGOOD, [En línea]. Available: <https://www.sogoodsocute.com/como-se-transforma-el-algodon-organico-en-hilo/>.
- [21] M. V. G. ACOSTA, «SISTEMA DE RECICLAJE DE TEXTILES POST-CONSUMO PARA EL DESARROLLO DE ECONOMIA CIRCULAR EN LA CIUDAD DE BOGOTÁ,» BOGOTÁ, 2018.
- [22] «Fabricación de textiles,» PCC group, [En línea]. Available: <https://www.products.pcc.eu/es/k/fabricacion-de-textiles/>.
- [23] D. Matus, «Digital Trend,» 1 Marzo 2018. [En línea]. Available: <https://es.digitaltrends.com/fotografia/historia-de-la-impresion-en-3d/>.
- [24] «Modelado por deposición fundida (FDM),» [En línea]. Available: <https://www.materialise.com/es/manufacturing/tecnologia-de-impresion-3d/modelado-por-deposicion-fundida>.
- [25] «Modelado por deposición fundida (FDM),» Materialise, [En línea]. Available: <https://www.materialise.com/es/manufacturing/tecnologia-de-impresion-3d/modelado-por-deposicion-fundida>.
- [26] J. L. Endrino-Armenteros, «Caracterización microscópica de texturas superficiales fabricadas,» 2017.
- [27] L. Contreras, «3D natives,» 12 Marzo 2019. [En línea]. Available: <https://www.3dnatives.com/es/sinterizado-selectivo-por-laser-les-explicamos-todo/#!>.
- [28] M. X. G. OSCULLO, «IMPRESORA 3D BASADA EN PROCESAMIENTO DIGITAL DE LUZ,» 2019.
- [29] «Drop on Demand (DOD) – THE Inkjet Technology of the Future?,» 12 Marzo 2021. [En línea]. Available: <https://blog.drupa.com/de/drop-on-demand/>.

- [30] «About Additive Manufacturing,» Loughborough University, [En línea]. Available: <https://www.lboro.ac.uk/research/amrg/about/the7categoriesofadditivemanufacturing/materialjetting/#:~:text=Material%20Jetting%20builds%20objects%20in,two%20dimensional%20ink%20jet%20printer.&text=Droplets%20are%20formed%20and%20positioned,entire%20object%>.
- [31] «Sinterizado Directo de Metal por Láser,» Protolabs, [En línea]. Available: <https://www.protolabs.es/servicios/impresion-3d/sinterizado-directo-de-metal-por-laser/>.
- [32] T. Q. T. e. P. A. d. N. I. 9. Mariano, «Tecnología de los Plásticos,» 8 Junio 2011. [En línea]. Available: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/06/abs.html>.
- [33] «Filament2print,» [En línea]. Available: <https://filament2print.com/es/pla-especial/656-fibra-carbono-proto-pasta.html>.
- [34] Caballero, «Simulación y Optimización de los Procesos Químicos,» 24 Febrero 2022. [En línea]. Available: <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/19734/1/Introducci%C3%B3n.pdf>.
- [35] «VOXCO,» Factorial Experimental Design, [En línea]. Available: <https://www.voxco.com/blog/factorial-experimental-design/>.
- [36] M. Inc, ««Diseño factorial y diseño fraccionario factorial,» [En línea]. Available: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/supporting-topics/response-surface-designs/response-surface-central-composite-and-box-behnken-designs/#what-is-a-box-behnken-design>.
- [37] «Agitador magnético con calentamiento MaXtir 500 digital,» QuimiCompany, [En línea]. Available: <https://quimicompany.com.co/productos-2/equipos-para-laboratorio-2/agitadores-magneticos/agitadores-magnetico-con-calentamiento/agitador-magnetico-con-calentamiento-maxtir-500-digital/>.
- [38] «AGITADOR DE VARILLA DIGITAL, OS20 Y OS40,» Labbox, [En línea]. Available: <https://esp.labbox.com/producto/agitador-de-varilla-digital-lbx-os20-os40/>.
- [39] «Agitador Orbital Digital Orbital Maxi,» Labopolis, [En línea]. Available: <https://www.labopolis.com/producto/orbital-maxi/>.
- [40] «The smart 3D filament,» [En línea]. Available: <https://filament2print.com/es/pla-smartfil/1100-pla-smartfil-amarillo.html>.
- [41] PCE, «Durometro,» [En línea]. Available: https://www.pce-instruments.com/espanol/instrumento-de-medida/medidor/durometro-kat_150806_1.htm.
- [42] A. G. d. B. S. d. SantosRosa, «Valorization of industrial paper waste by isolating cellulose nanostructures with different pretreatment methods,» *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 143, pp. 133-142, 2019.
- [43] A. G. d. S. . R. F. S. B. . D. S. Rosa1, «Nanocellulose from Industrial and Agricultural Waste for Further Use,» *Springer Science+Business Media*, p. 1854, 2020.
- [44] M. A. Castro, «PLA. Material, interés y consejos de impresión,» DIMA 3D printer, [En línea]. Available: <http://www.dima3d.com/pla-material-interes-y-consejos-de-impresion-3/>.
- [45] «CONAMA 2020 CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE,» Fundación Conama, 2 Junio 2021. [En línea]. Available: <http://www.conama2020.org/web/es/prensa/noticias/espana-recoge-poco-mas-del-12-de-los->

- residuos-textiles-generados-cada-
ano.html#:~:text=Espa%C3%B1a%20recogi%C3%B3%20108.292%20toneladas%20de,a%20m%C3%A1s%20de%20890.000%20toneladas..
- [46] «Web de La Moncloa,» [En línea]. Available: <http://www.lamoncloa.gob.es>. [Último acceso: 13 enero 2015].
- [47] J. Rodríguez y V. Fernández, *Cómo redactar el estado del arte de un trabajo*, Editorial Genios, 2010.
- [48] P. Martínez y A. García, *Cómo escribir una buena memoria de TFG*, Publicaciones del 2000, 2013.
- [49] A. Pérez, *Cómo escribir una bibliografía*, Nuevas publicaciones.
- [50] D. C. Gallardo, «Comunidad ISM,» 3 octubre 2019. [En línea]. Available: [http://www.comunidadism.es/blogs/valorizacion-material-del-residuo-textil#:~:text=El%20residuo%20textil%20est%C3%A1%20compuesto,%2C%20mantas%2C%20s%C3%A1banas%E2%80%A6\).&text=Deshechos%20de%20la%20propia%20industria%20textil..](http://www.comunidadism.es/blogs/valorizacion-material-del-residuo-textil#:~:text=El%20residuo%20textil%20est%C3%A1%20compuesto,%2C%20mantas%2C%20s%C3%A1banas%E2%80%A6).&text=Deshechos%20de%20la%20propia%20industria%20textil..)
- [51] Protolabs, «Sinterizado Directo de Metal por Láser,» [En línea]. Available: <https://www.protolabs.es/media/1013217/3d-printing-dmls-process-illustration-cte-large.png>.
- [52] «PLA, Ácido poliláctico: El plástico respetuoso con el medio ambiente,» [En línea].
- [53] «70 años de 'boom' del plástico,» Statista, 9 Enero 2020. [En línea]. Available: <https://es.statista.com/grafico/20441/produccion-de-plastico-a-nivel-mundial/>.
- [54] «Clarín,» 11 Noviembre 2021. [En línea]. Available: https://www.clarin.com/fotogalerias/montanas-toneladas-ropa-usada-gran-problema-prendas-desuso-residuos-textiles-chile_5_jVJfi5RoK4.html.
- [55] «Tecnologías de plásticos,» Agosto 2019. [En línea]. Available: <https://www.plastico.com/temas/Entendiendo-las-diferencias-entre-compostables,-bioplasticos-y-biodegradables+95010>.
- [56] T. y. T. E. Fernández, «Biografía de Wallace Carothers,» En *Biografías y Vidas*, 2004. [En línea]. Available: <https://www.biografiasyvidas.com/biografia/c/carothers.htm>. [Último acceso: 1 Febrero 2022].
- [57] «Canales sectoriales. Interempresas,» 16 Marzo 2016. [En línea]. Available: <https://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/153335-Los-bioplasticos-ya-estan-aqui-ahora-hay-que-trabajar-con-ellos.html>.
- [58] «iresiduo,» 5 Agosto 2018. [En línea]. Available: <https://iresiduo.com/noticias/espana/aimplas/16/08/05/espana-se-generan-21-millones-toneladas-plastico-34-se-recicla-y-17>.
- [59] M. BERNETTI, «Montañas de ropa usada, en desuso, los residuos textiles que se desechan en el desierto de Atacama, Chile,» Clarín, [En línea]. Available: https://www.clarin.com/fotogalerias/montanas-toneladas-ropa-usada-gran-problema-prendas-desuso-residuos-textiles-chile_5_jVJfi5RoK4.html.
- [60] M. A. Rivas, «Modelo 3D de la molécula de ácido láctico,» 2014. [En línea]. Available: [Acido-lactico.png](#).

- [61] «PROCESAMIENTO DIGITAL DE LUZ (DLP),» Comprar impresoras 3D, [En línea].
Available: <https://comprarimpresoras-3d.com/tipo/dlp/>.

