



COMILLAS
UNIVERSIDAD PONTIFICIA

ICAI

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

TRABAJO FIN DE GRADO

CREACIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO MOLDEABLE A PARTIR DE SUBPRODUCTOS RECICLADOS DE OTRAS INDUSTRIAS

Autor: Llanos Brasa Fuentes

Director: Noemí Cortizas Martínez

Madrid

Julio de 2022

Declaro, bajo mi responsabilidad, que el Proyecto presentado con el título
“Creación de un Material Compuesto Moldeable a partir de Subproductos Reciclados de
otras Industrias”

en la ETS de Ingeniería - ICAI de la Universidad Pontificia Comillas en el
curso académico 2021/22 es de mi autoría, original e inédito y
no ha sido presentado con anterioridad a otros efectos.
El Proyecto no es plagio de otro, ni total ni parcialmente y la información que ha sido
tomada de otros documentos está debidamente referenciada.

Fdo.: Llanos Brasa Fuentes

Fecha: 14/ 07/ 2022



Autorizada la entrega del proyecto
EL DIRECTOR DEL PROYECTO



Fdo.: Noemí Cortizas Martínez

Fecha: 14/ 07/ 2022



COMILLAS
UNIVERSIDAD PONTIFICIA

ICAI

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

TRABAJO FIN DE GRADO

CREACIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO MOLDEABLE A PARTIR DE SUBPRODUCTOS RECICLADOS DE OTRAS INDUSTRIAS

Autor: Llanos Brasa Fuentes

Director: Noemí Cortizas Martínez

Madrid

Julio de 2022

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a Noemí, por guiarme y ayudarme durante todos estos meses a lo largo del proyecto, abrir las puertas y sembrar en mí la curiosidad que dio fruto a este trabajo. Gracias por la cercanía a pesar de la distancia entre Madrid y París, ha sido un placer.

Gracias a Mariano Jiménez, David de Mingo y Eva Paz, por abrirme las puertas de los laboratorios de Fabricación y Materiales de la Escuela, así como a todos los profesores que han contribuido a mi formación durante estos años.

A mis padres y compañeras de piso, que también vivieron conmigo el traerme el laboratorio a casa y ser un apoyo fundamental.

CREACIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO MOLDEABLE A PARTIR DE SUBPRODUCTOS RECICLABLES DE OTRAS INDUSTRIAS

Autor: Brasa Fuentes, Llanos.

Director: Cortizas Martínez, Noemí.

Entidad Colaboradora: ICAI – Universidad Pontificia Comillas

RESUMEN DEL PROYECTO

En este TFG se proyecta el proceso de creación, además de la caracterización, de un nuevo material compuesto, aprovechando como material principal la cáscara de almendra, subproducto procedente de la industria de uno de los árboles leñosos más abundantes en España. Para darle un uso tangible y basándonos en los principios de la Economía Circular se propone como fin, desarrollar un juego de utensilios desechables y biodegradables.

Palabras clave: Cáscara de almendra, alginato, biomaterial, sostenible.

Los materiales plásticos son productos inorgánicos que provienen del petróleo. Además, presentan dos grandes problemas: su *procedencia* de una fuente de energía no renovable. Se prevé que para 2050 el plástico sea responsable del consumo de la mayoría de los combustibles fósiles [1]; su *biodegradabilidad y gestión de residuos*, el uso de materiales plásticos continúa creciendo, y se calcula que en total se necesitarían 1,7 planetas para satisfacer el ritmo actual de consumo ya que solo se recicla el 27% de los plásticos en España y un 9% en el mundo [2].

El problema de los residuos y qué hacer con ellos también afecta a los de origen orgánico. Debido al cambio de tendencias de la sociedad hacia hábitos más saludables se ha producido un auge en la producción de frutos secos. En España, el más producido es el almendro, cuyos datos de superficie cultivada han aumentado en un 31,3% en los últimos quince años, posicionándose como segundo país productor de almendra del mundo, solo por detrás de Estados Unidos [3]. Por cada kilogramo de almendra producida, se generan dos kilogramos de cáscara, cuyo uso, se utiliza principalmente como combustible en plantas de generación de biomasa, debido a su alto poder calorífico. Sin embargo, debido a las emisiones de CO₂ a la atmósfera, este uso tiene un enfoque muy cuestionado por los ODS de la ONU.

Se plantearon tres objetivos fundamentales para el proyecto: ser capaces de crear un material **innovador, sostenible y resistente** que sirviese como alternativa ecológica de la cáscara de almendra.

Se recopilaron las tendencias actuales para el diseño del producto, cuya forma se llevó a cabo mediante moldes de silicona. Para los prototipos de los moldes se llevaron a cabo dos líneas de trabajo: un *diseño funcional*, en la que se realizan moldes de probetas normalizadas para poder ensayar posteriormente el material; y un *diseño artístico* que constó de un bocetado y diseño de los modelos a mano, la elección y dibujado del producto final en *SolidEdge*, impresión en 3D y síntesis de los moldes de silicona a partir de dichos prototipos.

Para la síntesis del material compuesto, se fue probando con diferentes aglutinantes, granulometrías de la cáscara de almendra y procesos de producción y secado. Se pueden agrupar en tres líneas de trabajo diferenciadas:

1. Bioplástico con refuerzo de cáscara de almendra: Con maicena, glicerina, vinagre y agua se consiguió un material demasiado flexible para el uso planteado.
2. Biocomposite con arcilla como aglutinante: Debido a las altas temperaturas a las que se debe someter la arcilla tampoco fue posible obtener un material apto.
3. Biocomposite con alginato de sodio como aglutinante. Mejor combinación y única que se pudo someter a los ensayos de caracterización.

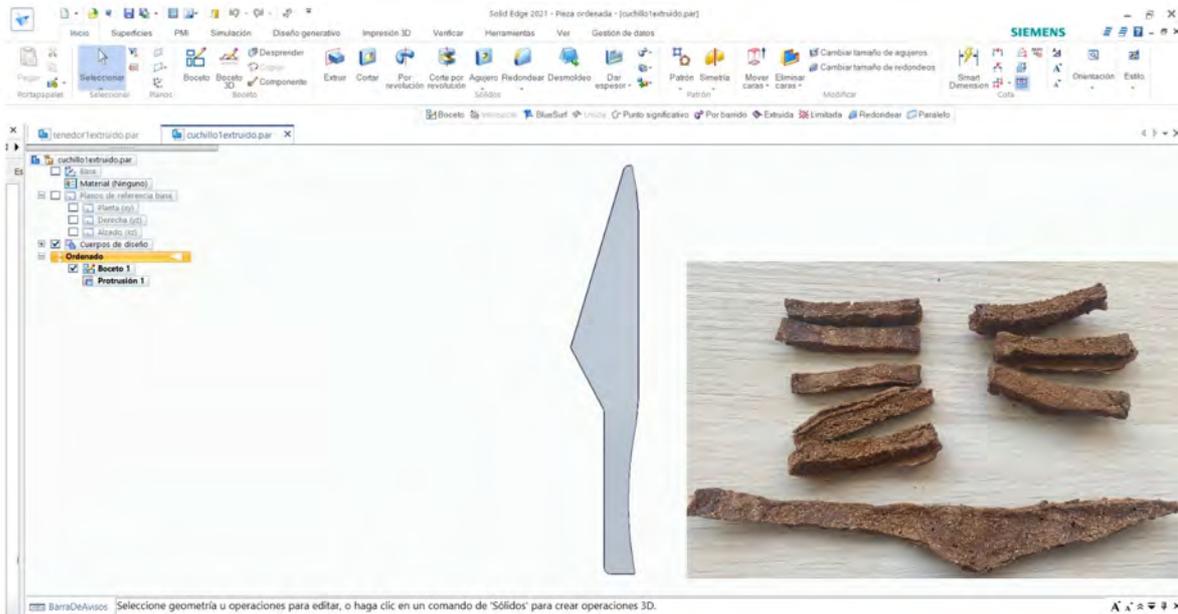


Ilustración 1: Diseño en SolidEdge de utensilio biodegradable y desechable, junto con fotografía del resultado de la puesta en producción del prototipo

Se realizaron dos ensayos para caracterizar el biocomposite con alginato de sodio como aglutinante: ensayo de flexión en una máquina de ensayos universal, para comprobar las propiedades resistentes del material y ensayo de biodegradación en el que se sometió al material a unas condiciones determinadas para comprobar la cantidad de agua que el material era capaz de absorber, la masa que se perdía y cómo afectaba esto a sus propiedades resistentes.

Resultados

Ensayo de flexión	Fuerza Máx. (N)	Sección, So (mm ²)	Largo, Lo (mm)	Carrera (mm)	Tensión, σ (MPa)	Deformación, ϵ (%)	Módulo de Young, E (GPa)
No biodegradado	91,48	50,90	49,54	1,43	1,93	2,81%	0,0688
Biodegradado	80,56	53,98	45,26	3,51	1,47	1,19%	0,1241

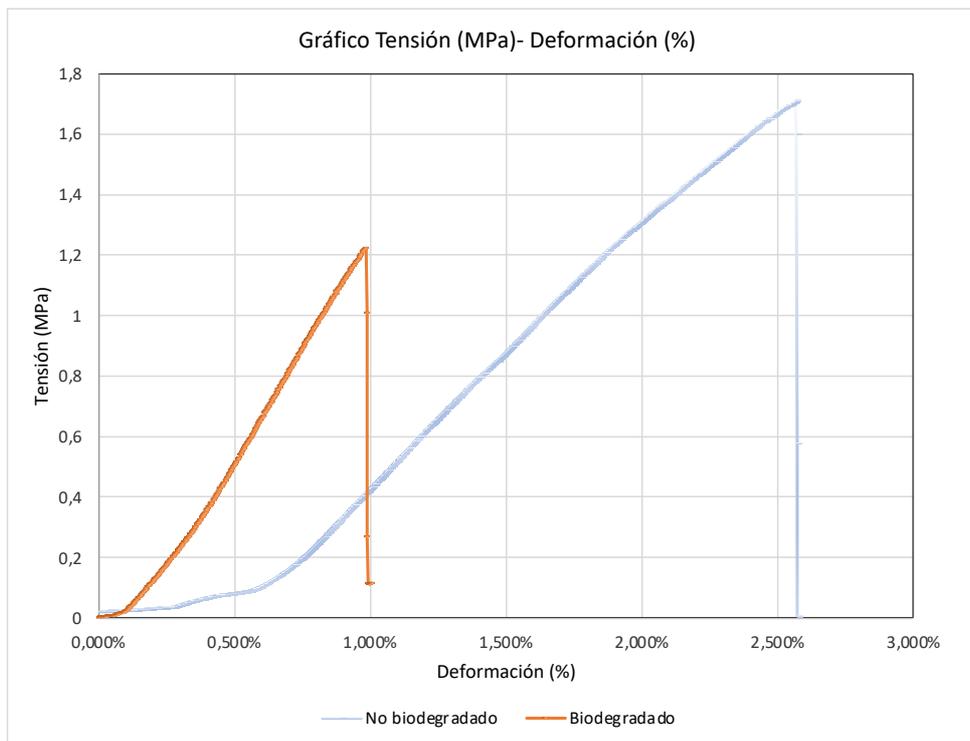


Ilustración 2: Gráfica Tensión-Deformación comparando los valores medios de los ensayos de las probetas originales y las sometidas a biodegradación

Tras someter las probetas de material al ensayo a flexión se observó un comportamiento frágil. Solo dispone de zona elástica en su curva tensión- deformación y a pesar de que presenta módulos de rigidez bastante bajos (de media 0,0688 GPa), estos son comparables a los módulos de rigidez de materiales termoestables o corchos.

También se somete al ensayo a flexión a las probetas que previamente fueron biodegradadas en el laboratorio para observar cómo afecta la degradación en las propiedades mecánicas y se comprueba que la pendiente resultante de su curva tensión-deformación (su Módulo de Young) es mayor (0,1241 GPa) cuyo comportamiento se compara con el de materiales termoestables o polietileno de baja densidad.

En este proyecto se desarrolló un nuevo material compuesto siguiendo una metodología iterativa de prueba y error para cada uno de los ensayos realizados hasta alcanzar una combinación apropiada que cumpliera con los tres objetivos establecidos.

De las tres pruebas realizadas, se puede concluir que, el alginato de sodio fue lo que mejor se adecuó a los requerimientos de resistencia y acabado que se plantearon inicialmente. Las otras dos, bioplástico reforzado y biocomposite con arcilla como aglutinante podrían ser fuente de desarrollo para otras líneas de trabajo.

Referencias

- [1] Vallette ,J. The new coal. Plastics and climate change. Bennington College https://static1.squarespace.com/static/5eda91260bbb7e7a4bf528d8/t/616ef29221985319611a64e0/1634661022294/REPORT_The_New-Coal_Plastics_and_Climate-Change_10-21-2021.pdf. 2021.
- [2] “Ministerio de agricultura, pesca y alimentación” <https://www.mapa.gob.es/es/agricultura/temas/producciones-agricolas/> (Accedido marzo 22, 2022).
- [3] “Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la agricultura. FAOSTAT” <https://www.fao.org/faostat/es/#data/QI> (Accedido marzo 25, 2022).

SYTHESIS OF A NEW MOULDABLE COMPOSITE MATERIAL MADE OUT OF RECYCLED SUBPRODUCTS FROM OTHER INDUSTRIES

Author: Brasa Fuentes, Llanos.

Supervisor: Cortizas Martínez, Noemí.

Collaborating Entity: ICAI – Universidad Pontificia Comillas

ABSTRACT

In this thesis the process of synthesis and characterization of a new bio-composite material is presented, in order to exploit the almond shell, which is a subproduct of one of the most extensive woody crops. To provide the project with a tangible use, we suggest the creation of a biodegradable and disposable cutlery based on principles of Circular Economy.

Keywords: almond shell, alginate, biocomposite, sustainable

Plastic materials are inorganic products that come from petrol. They raise two major problems regarding: their *origin*, as they come from a non-renewable source. By 2050, plastic is presumed to be responsible for the consumption of most of the fossil fuels [1]; their *biodegradability and waste management*, as plastic usage continues growing, it is estimated that, humanity would need 1.7 planets to satisfy consumption rate, as in Spain we just recycle 27% of plastics and 9% are recycled in the world [2].

The waste management issue also implies the ones with an organic origin. Due to society leaning towards a healthier lifestyle, tree nuts are on the rise. In Spain the almond tree is the most grown. There has been an increase of 31,3% in the last 15 years. Spain has become the second biggest producer of almond just behind the United States [3]. Per kg of almond produced, 2 kg of shell are generated, whose actual usage is in biomass plants as fuel, thanks to its calorific value. However, this use is very questioned by the UN due to their CO₂ emissions.

Three main objectives were aimed to tackle the project: being able to create an **innovative, sustainable, and resistant** material, to become an alternative to the biomass usage.

We studied the last design trends and made silicon molds as shaping tool. To make the prototypes, we worked in two lines: a *functional* design line, in which we created standardized test tubes, and an *artistic* design line, consisted of a sketching phase, the selection and the output in *SolidEdge*.

To develop the composite, we tried with different binding agents and particle sizes of the almond shell, as well as production and drying procedures. Three lines of study can be gathered:

1. Bioplastic reinforced with almond shell: with cornstarch, glycerin, vinegar and water, the obtained material was too flexible to it previously stated purpose.
2. Biocomposite with red clay as binding agent: Clay must be cured under a very high range of temperatures, which was the limitation and the reason why this material was not right for the stated purpose.
3. Biocomposite with sodium alginate as binding agent: Best combination of materials and the only tested to evaluate its characteristics.

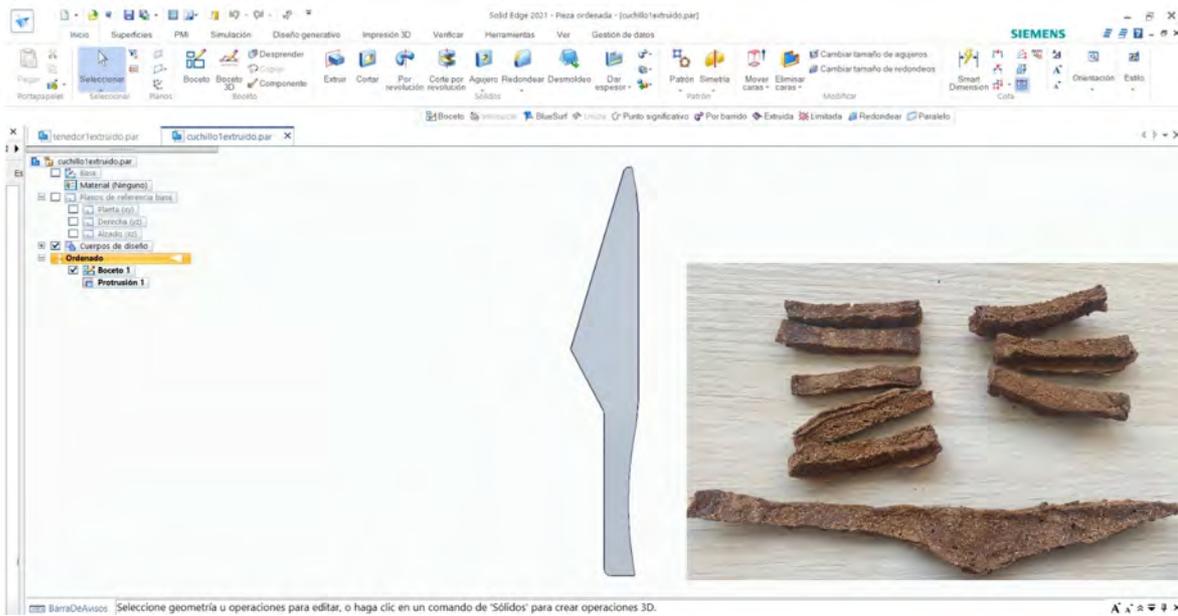


Illustration 3: SolidEdge design of the biodegradable and disposable utensils with the photograph of the resulting prototype.

We carried out two different characterization tests to the sodium alginate biocomposite: a bending test, to determine mechanical, resistant properties and a biodegradability test, in which, the material was put under certain conditions to assess how much water was able to take, the mass loss during the process and check how this affected to its mechanical properties.

Results

Bending test	Peak Load (N)	Section So (mm ²)	Length, Lo (mm)	Strain (mm)	Max Stress, σ (MPa)	Deformation, ε (%)	Young Modulus, E (GPa)
Non biodegraded	91,48	50,90	49,54	1,43	1,93	2,81%	0,0688
Biodegraded	80,56	53,98	45,26	3,51	1,47	1,19%	0,1241

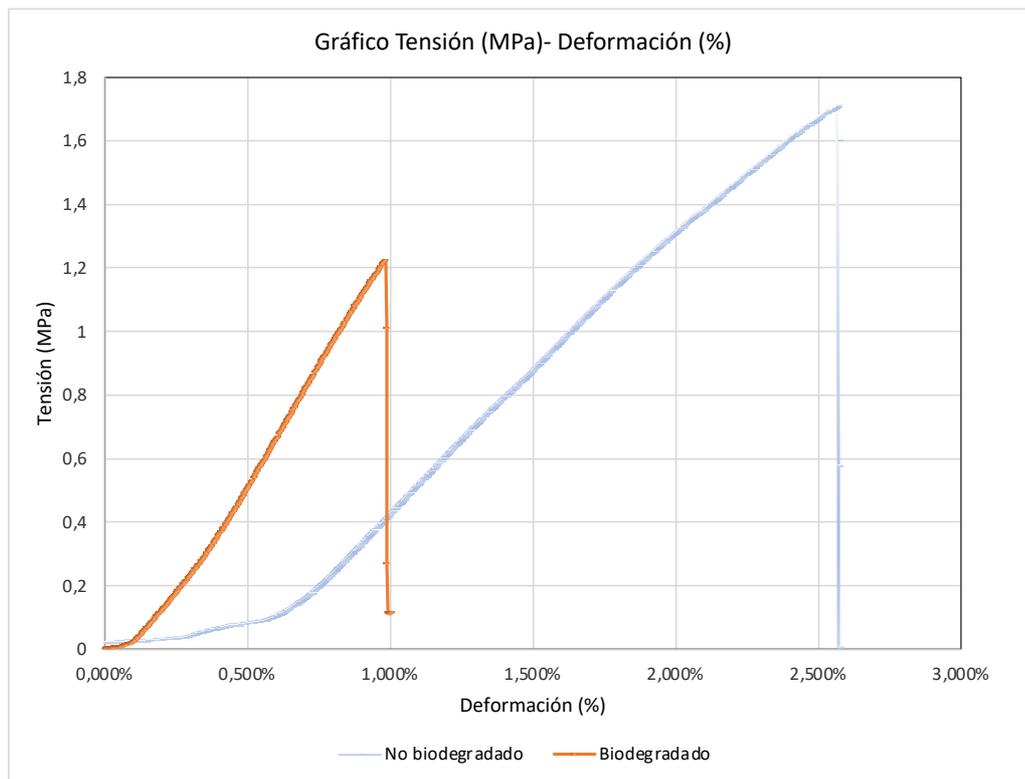


Illustration 4: Stress-Strain graph comparing the medium value tests of original test tubes and biodegraded test tubes

From bending test, the test tubes presented a fragile behavior. Its curve in the graph, is only constituted by an elastic section. Although the Young Modulus are quite low (0,0688 GPa average), they are comparable to thermostable materials or cork.

Previously lab biodegraded test tubes, were also flexural tested to discover how biodegradation affected to its mechanical properties. The slope of the graph (i.e., its Young's Modulus) is higher (0,1241 GPa) than the resulting from the previous experiment.

Therefore, its behaviour can be related to thermostable materials or low-density polyethylene.

In this project, a new composite material was developed, following a heuristic procedure for each different test. The final combination of materials meets all three objectives established.

From all three trials, we can conclude that sodium alginate was the best and only mixture that accomplished strength and surface goals targeted in the beginning. Reinforced bioplastic and clay based biocomposite could be source of future studies.

References

- [1] Vallette, J. The new coal. Plastics and climate change. Bennington College https://static1.squarespace.com/static/5eda91260bbb7e7a4bf528d8/t/616ef29221985319611a64e0/1634661022294/REPORT_The_New-Coal_Plastics_and_Climate-Change_10-21-2021.pdf. 2021.
- [2] "Ministerio de agricultura, pesca y alimentación" <https://www.mapa.gob.es/es/agricultura/temas/producciones-agricolas/> (Access March 22nd, 2022)
- [3] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la agricultura. FAOSTAT" <https://www.fao.org/faostat/es/#data/QI> (Access March 25th, 2022).

Índice de la memoria

Capítulo 1. Introducción	5
1.1 Contexto.....	5
1.2 Estado de la cuestión	10
Capítulo 2. Justificación y Objetivos	13
2.1 Justificación del proyecto	13
2.2 Objetivos del proyecto.....	14
2.3 Descripción de las tecnologías	15
2.4 Alineación con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).....	17
2.5 Metodología de Trabajo y Cronograma.....	18
Capítulo 3. Materiales y Métodos.....	21
3.1 Fase 1: Planteamiento del caso de estudio.....	21
3.2 Fase 2: Diseño de la puesta en producción.....	22
3.2.1 Diseño del prototipo del molde.....	22
3.2.2 Procesado de la almendra	27
3.3 Fase 3: Elección y síntesis de posibles materiales compatibles.	28
3.3.1 Bioplástico con refuerzo de cáscara de almendra.....	29
3.3.2 Biocomposite de cáscara de almendra con arcilla como aglutinante.....	31
3.3.3 Biocomposite de cáscara de almendra con alginato de sodio como aglutinante.....	32
3.4 Fase 4: Ensayos de caracterización del material.....	37
3.4.1 Ensayo de flexión	38
3.4.2 Ensayo de biodegradación.....	39
Capítulo 4. Análisis de los resultados	41
4.1 Bioplástico con refuerzo de cáscara de almendra.....	41
4.2 Biocomposite de cáscara de almendra con arcilla como aglutinante	44
4.3 Biocomposite de cáscara de almendra con alginato de sodio como aglutinante	46
4.3.1 Ensayo de flexión	53
4.3.2 Ensayo de biodegradación.....	59
4.3.3 Comparación de resultados de los ensayos de flexión pre y post tratamiento de biodegradación	63
Capítulo 5. Conclusiones y Trabajos Futuros.....	66
Bibliografía	68

Índice de figuras

Figura 1: Uso de energía no renovable en los plásticos petroquímicos (izqda.), así como su potencial en el calentamiento global (dcha.) [1].....	6
Figura 2: Producción y área cultivada de almendro en España de 2005-2020 [5].....	9
Figura 3: Producción de almendra mundial 2020 [5].....	9
Figura 4: Moodboard de recopilación de tendencias para el diseño artístico de los cubiertos.....	24
Figura 5: Diseños preliminares realizados en septiembre de 2021	25
Figura 6: Diseño final realizado en noviembre de 2021.....	26
Figura 7: Diseño en SolidEdge del prototipo final de utensilios.....	27
Figura 8: Trituradora de polímeros con la cáscara de almendra ya procesada.....	28
Figura 9: Disposición de materiales para la creación del bioplástico.....	31
Figura 10: Probeta de arcilla y cáscara de almendra secada al horno	32
Figura 11: Mecanismo de gelificación del alginato de sodio [15]	33
Figura 12: Aplicaciones de películas de alginato de sodio para: (a) café soluble, (b) vegetales deshidratados, (c) medicinas en forma de polvo, (d) lonchas de queso, (e) lonchas de carne.....	34
Figura 13: Concentración de alginato y medida de cáscara de almendra antes de ser mezclado.....	35
Figura 14: Mezclado del alginato con la cáscara de almendra	35
Figura 15: Esquema de una máquina de ensayos universal.....	37
Figura 16: Esquema de un ensayo a flexión a dos puntos	38
Figura 17: Esquema de un ensayo a flexión a tres puntos.....	38
Figura 18: Esquema de un ensayo a flexión a cuatro puntos.....	39
Figura 19: Probetas resultantes de un bioplástico convencional	41
Figura 20: Probeta de bioplástico con cáscara de almendra en partículas de 2mm.....	42
Figura 21: Probetas húmedas del bioplástico con la cáscara de almendra en polvo	43
Figura 22: Probetas secas del bioplástico con la cáscara de almendra en polvo	43
Figura 23: Comparación de probetas de bioplástico con y sin cáscara de almendra.....	44
Figura 24: Trozo de silicona utilizada, sometida a 400 °C para comprobar su resistencia térmica	45
Figura 25: Probeta de arcilla con cáscara de almendra de 2 mm de tamaño de grano secada al horno.....	45
Figura 26: Probetas de arcilla con cáscara de almendra en polvo secadas en horno.....	46
Figura 27: Mezcla de alginato y almendra sin una previa hidratación del alginato	47
Figura 28: Prueba de alginato con almendra con un tamaño de grano de 2 mm.....	47
Figura 29: Probetas de alginato y cáscara de almendra mezclado de forma abrupta	48
Figura 30: Probetas de alginato y cáscara de almendra en un molde de 5 mm de espesor para distintas proporciones de cáscara de almendra (1, 2 y 3 g).....	49
Figura 31: Probetas rotas debido al secado señalizando los puntos críticos	49
Figura 32: Pieza de alginato y almendra secada al aire con moho	50
Figura 33: Probeta de alginato y cáscara de almendra secada al horno a 180 °C.....	51
Figura 34: Probetas finales a ensayar y modelo de cuchillo.....	52
Figura 35: Distancia entre apoyos en la mordaza de la máquina de ensayos.....	53
Figura 36: Ensayo Tensión - Deformación de tres de las probetas ensayadas	55

Figura 37: Comparativa de módulos de rigidez para distintos materiales. [21]	57
Figura 38: Comparativa numérica de módulos de rigidez para distintos materiales [21]	57
Figura 39: Probeta rota tras ensayo de flexión. Rotura frágil.....	58
Figura 40: Tipos de rotura según el comportamiento del material [23]	59
Figura 41: Probetas biodegradadas.....	60
Figura 42: Gráfico de la curva Tensión- Deformación para la probeta sometida al ensayo de biodegradación.....	62
Figura 43: Comparativa de curvas Tensión - Deformación para ensayos biodegradados y no biodegradados	64

Índice de tablas

Tabla 1: Cronograma de trabajo	20
Tabla 2: Proporciones finales de elementos del bioplástico sin y con refuerzo de cáscara de almendra.....	30
Tabla 3: Pruebas realizadas hasta encontrar la proporción idónea del material.....	36
Tabla 4: Medida de las probetas sometidas al ensayo de flexión en mm.....	53
Tabla 5: Resultados para los ensayos de flexión de las probetas	54
Tabla 6: Variación de las masas de las probetas en cada etapa del ensayo de biodegradación.....	60
Tabla 7: Resultados de los ensayos de flexión a las dos probetas resultantes del ensayo de biodegradación.....	61
Tabla 8: Comparativa de los valores medios resultantes de los ensayos de flexión sin realizar el ensayo de biodegradación y con las probetas biodegradadas	63

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se situará el proyecto en su contexto ambiental, social actual y a continuación el estado de la cuestión referente a la Economía Circular del subproducto utilizado.

1.1 CONTEXTO

Uno de los mayores problemas del mundo actual consiste en la excesiva generación de residuos y la posterior gestión y desecho de estos. En un mundo cada vez más consumista, los productos plásticos han tomado un papel esencial en nuestras vidas, ya que su versatilidad y multifuncionalidad, así como su bajo coste permiten abordar una gran cantidad de problemas cotidianos, como son la inmediatez, la frugalidad y el consumismo, entre muchos otros.

El plástico es un material orgánico, que proviene de reacciones de polimerización del petróleo de donde se derivan dos características básicas a considerar: su procedencia, que no es biodegradable y el tratamiento de sus residuos una vez que finaliza su ciclo de vida útil.

- *Procedencia*, pues el petróleo es un recurso limitado, contaminante y una fuente de energía no renovable. Además de que ya desde su extracción, supone un daño considerable al medio ambiente. Se estima que los plásticos derivados del petróleo utilizan un 86% más de energía no renovable que los plásticos derivados de fuentes naturales (*Figura 1*). A medida que el uso de materiales plásticos continúa creciendo, se prevé que la producción de plástico sea responsable de más emisiones de efecto invernadero que el carbón en 2030 y sea responsable del consumo de la mayoría de los combustibles fósiles en 2050 [1].

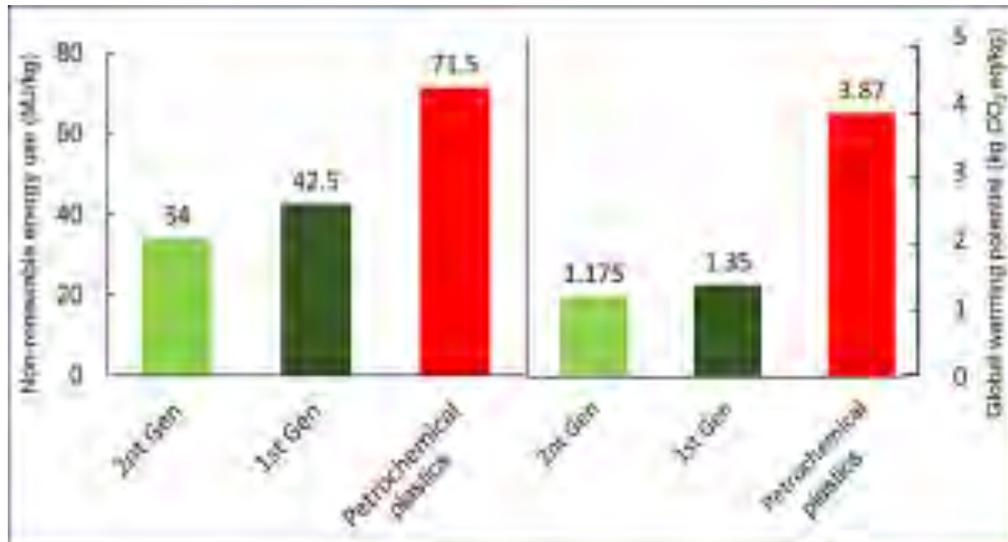


Figura 1: Uso de energía no renovable en los plásticos petroquímicos (izqda.), así como su potencial en el calentamiento global (dcha.) [1]

- El plástico es *no biodegradable* pudiendo tardar hasta 1000 años en descomponerse. Se puede definir como biodegradable, un material que puede descomponerse en los componentes primordiales (agua, biomasa, minerales naturales y dióxido de carbono) por la acción de agentes biológicos como son el sol, el agua, las bacterias, plantas o animales.

El proceso de biodegradación pasa por tres fases diferentes:

- *El Biodeterioro*, período en el cual se puede apreciar una degradación y descomposición visible, esta fase suele ocurrir cuando el material se expone ante factores abióticos como son los cambios de presión, la luz, temperatura o los elementos químicos del entorno.
- *La Biofragmentación*: Corresponde al proceso lítico de los polímeros, generando oligómeros y monómeros. La rotura del material en presencia de oxígeno (aerobia) que no produce metano y, la rotura en ausencia de oxígeno (anaerobia) que no lo produce.

- *La Asimilación:* Es la última fase del proceso donde los productos resultantes de la etapa anterior son integrados en células microbianas que, una vez dentro de la célula el producto conlleva un ciclo catabólico que puede llevar a producir Adenosina Trifosfato (ATP) o elementos de la estructura de la célula [2].

Normalmente se habla de los términos compostables y biodegradables como análogos, sin embargo, no se debe caer en la confusión ya que existen ciertos matices que los diferencian. Como se ha mencionado anteriormente, la biodegradación es la descomposición natural de los materiales llevada a cabo por los microorganismos como bacterias, hongos u otro tipo de actividad biológica, para luego ser reintegrados en el medioambiente. Por otro lado, el compostaje es una actividad guiada por el ser humano en el cual la biodegradación ocurre bajo un conjunto de actividades específicas. En esencia, el compostaje es un proceso de biodegradación acelerado gracias a la fijación de unas condiciones óptimas para que tenga lugar. Además, el compostaje genera microorganismos beneficiosos para el suelo, conocidos como humus, una sustancia orgánica de color oscuro que se encuentra en la parte superior del suelo y es rica en microorganismos, bacterias y nutrientes y retiene la humedad en el suelo. Por tanto, todos los materiales biodegradables son compostables, pero no todos los compostables son biodegradables.

El incorrecto reciclaje y tratamiento de los residuos del plástico, así como su fácil dispersión, hacen que estos acaben acumulándose en los ecosistemas terrestres, especialmente en los océanos, receptores de 12 millones de toneladas de basura cada año, repercutiendo de manera directa y negativa sobre la biota presente. El crecimiento de estos hábitos de uso y desecho se traduce en unos datos cuantitativos de que la humanidad necesitaría 1,7 planetas para satisfacer el ritmo actual de consumo; solo se recicla el 27% de los plásticos en España y un 9% en el mundo [3].

Por otra parte, el problema de los residuos y qué hacer con ellos no solo afecta a los materiales plásticos, sino también a los residuos orgánicos. La sociedad moderna, sus hábitos y costumbres están evolucionando y siguen una tendencia ascendente hacia modos de vida

más saludables. Esto se ve aumentado como resultado de la concienciación social de la población, que a su vez se promueve progresivamente por empresas y gobiernos mediante el consumo de productos vegetales como sustitutos de los animales y los alimentos procesados. El consumo de frutos secos está en auge y su producción se ha intensificado en los últimos años. Según datos del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación [4], el consumo de frutos secos en España es de 3,13 kg al año por habitante, cifra que va en continuo aumento desde 2015. Uno de los motivos es que son alimentos ricos en proteínas, minerales y fibras que, van cada vez más sustituyendo a algunos productos de origen animal.

Esta tendencia se aprecia en el consumo de lácteos. Las leches vegetales han aumentado su producción y venta debido a sus propiedades particulares (sin lactosa, bajas en grasas saturadas y ricas en vitaminas y minerales) que las hacen aptas para ciertos sectores de la sociedad y, están haciendo competencia a un producto esencial y básico en todos los hogares como era la leche animal. De hecho, la “leche” de almendras se ha convertido en Estados Unidos en la primera bebida vegetal más consumida, por encima de la de soja.

Dada su creciente importancia, en este estudio se va a estudiar un subproducto derivado del cultivo y producción del fruto seco más relevante en España, el almendro (*Prunus dulcis* Mill.), cuyos datos de superficie cultivada, así como su producción, se han visto aumentadas en un 31,3% en los últimos quince años [5], como puede observarse en la *Figura 2*.

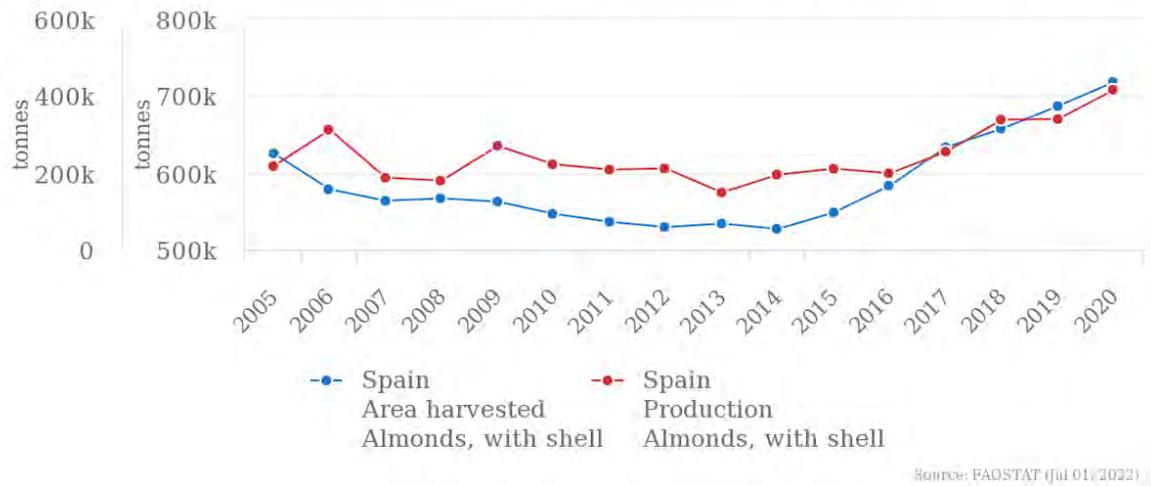


Figura 2: Producción y área cultivada de almendro en España de 2005-2020 [5]

La producción mundial de almendra en 2020 fue de 4,14 millones de toneladas, un 10% de las cuales fueron producidas en España (0,417 millones de toneladas). A nivel continental representa el 74% de la producción total en la Unión Europea [5]. Con estas cifras, España se consolida como primer país productor de almendra de Europa y segundo del mundo, solo por detrás de Estados Unidos, del que destaca el estado de California, con un 57% de la producción mundial (*Figura 3*). A nivel nacional destacan Andalucía, seguida de Castilla-La Mancha, Comunidad Valenciana, Región de Murcia y Aragón [4].

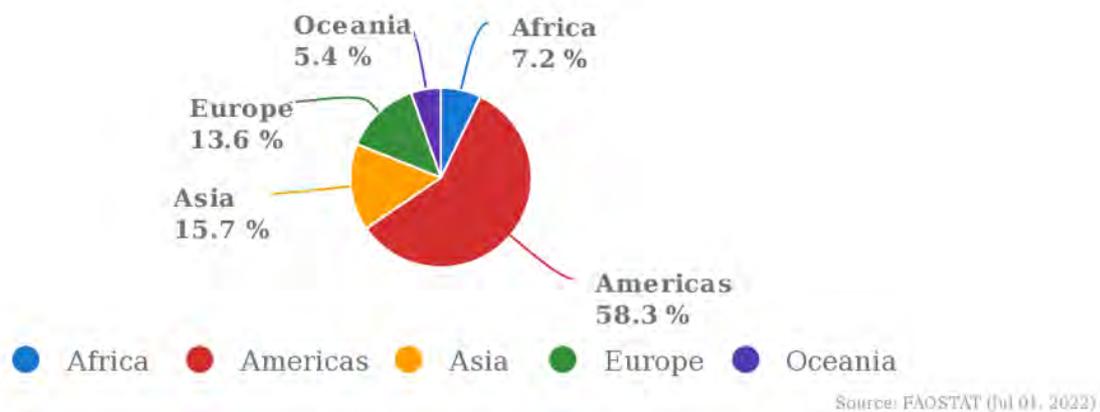


Figura 3: Producción de almendra mundial 2020 [5].

El aumento en la producción de almendra viene acompañado de un aumento de residuos y es que, por cada kilogramo de almendra producido, se generan, aproximadamente 2 kg de cáscara.

Además de sus aplicaciones en la agricultura o ganadería, la cáscara de almendra se viene utilizando como biocombustible en plantas de cogeneración de biomasa, hornos industriales, cerámicas y centrales de calefacción de instalaciones ganaderas, dado su elevado poder calorífico. Este método de eliminación del residuo hace que se disminuya la dependencia externa del abastecimiento de combustibles fósiles, no emite contaminantes sulfurados o nitrogenados, ni apenas partículas sólidas, aunque sí que supone una fuente de emisión de CO₂ a la atmosfera como resultado del proceso de combustión, lo que constituye un enfoque muy cuestionado desde el punto de vista de los objetivos de desarrollo sostenible (ODS) de la Agenda 2030 promovidos por la ONU.

1.2 ESTADO DE LA CUESTIÓN

La Economía circular ha incentivado el estudio y diseño de alternativas cada vez más sostenibles para los desperdicios. Desde bioplásticos hasta materiales que nunca se nos ocurriría que pudieran tener una segunda vida, o incluso que vuelvan al mercado como integrantes de algunos materiales compuestos.

Un material compuesto, es una combinación de dos materiales diferentes cuyas propiedades en conjunto son mejores que las de cada material por separado. En este caso de estudio, se propondrá un material compuesto de origen orgánico y biodegradable, entre cuyas propiedades destacan la gran resistencia a los esfuerzos mecánicos. De este modo se tratará de alargar esa segunda vida que le damos a nuestro material. Es mucha y muy variada la bibliografía existente acerca de la creación de nuevos materiales e infinitas las posibles combinaciones posibles a realizar.

Para nuestro subproducto, con cáscara de almendra, se han realizado estudios en los que se obtiene un material compuesto con un acabado similar a la madera. La cáscara de almendra se compone principalmente de lignina y celulosa, dos de los componentes básicos de la madera. A partir de la síntesis de PVC en polvo con un plastificante no tóxico biodegradable, se consigue formar plastisol, al que posteriormente y mediante técnicas de rotomoldeo, se añade la cáscara de almendra y se consigue un material de acabado similar a la madera y que es utilizado en la industria juguetera [6].

Por otro lado, también se han desarrollado otros estudios en los que mediante la combustión de la cáscara de almendra y, en ausencia de oxígeno, se consigue un material viable para ser utilizado en la producción de un nuevo plástico o como refuerzo de neumáticos, pellets o incluso macetas [7].

Existe un proyecto de iniciativa europea, llamado “*Proyecto Bárbara*” [8], que tiene como objetivo la fabricación de piezas para el sector automovilístico usando materiales circulares. Para ellos se estudia la reutilización de los desperdicios alimentarios como son las pieles de la granada, el limón, el maíz, la zanahoria o la cáscara de almendra. Algunos de los productos de interés para este programa, son los embellecedores las manivelas de las puertas y estructuras de celosías para las puertas. Todos ellos, si el objetivo de esta iniciativa se consigue, podrían ser en un futuro fabricados usando materiales bioplásticos y validados como productos funcionales. Lo cual ofrecerá una solución al problema más urgente de nuestra sociedad, la posibilidad de tener materiales de origen orgánico, biodegradables y/o que se inscriban en los principios de economía circular y, a su vez puedan soportar un rango de temperaturas elevado ($100^{\circ}\text{C} < t < 150^{\circ}\text{C}$), lo que con frecuencia ha sido un inconveniente para la industrialización de estos materiales. Uno de los pocos polímeros que han podido demostrar una compatibilidad con los procesos industriales es el PLA un termoplástico procedente de fuentes orgánicas como son el almidón, las raíces de tapioca o la caña de azúcar. Para fabricar el PLA varios equipos no solo se coordinan para extraer los bio-aditivos necesarios de los residuos vegetales nombrados anteriormente, sino que también obtienen subproductos de la industria alimenticia (como el maíz, por ejemplo). Una vez extraídos,

éstos se incorporan en matrices de bioplástico listas para ser usadas en ámbitos de la ingeniería o, son combinados con diferentes agentes para mejorar las resistencias térmicas y mecánicas. Pero, además se estudian como transformar esos residuos en agentes que puedan dar diferentes colores y una funcionabilidad antimicrobiana. Al final del proceso, todos estos componentes se incorporan a las bio resinas obtenidas de la misma fuente natural para generar filamentos de (nano) composites usados en la impresión 3D.

Para ayudarnos con la preparación, la selección de los “ingredientes” así como la organización de los pasos de investigación, se recopiló información de *Materiom* [9]. “*Materiom*” es una plataforma web *opensource* creada por una comunidad diversa compuesta de científicos, diseñadores, ingenieros y artistas. En esta plataforma se recopilan muchas de las recetas existentes para crear bio materiales, su intención es crear una gran base de datos abierta para todos a la que denominan “*El libro de recetas de la naturaleza*”. Las diversas recetas expuestas en esta plataforma han servido como punto de partida para establecer parte de las bases de investigación de nuestro material. A base de ensayo - error, puesto que se probaron diferentes combinaciones de materiales y aglutinantes (arcilla, glicerina, maicena y alginato), se ha conseguido crear un material orgánico y biodegradable que otorga una segunda vida a las cáscaras de almendra, que es la solución al problema enunciado al principio de esta memoria de TFG.

Capítulo 2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

En este capítulo se va a revisar la justificación del proyecto, los objetivos que se pretende conseguir, se van a introducir los materiales, recursos y tecnologías empleadas y finalmente se va a ver su alineación con los Objetivos de Desarrollo Sostenible.

2.1 JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

El objetivo primordial de este proyecto es dar una segunda vida a un desecho, existente en grandes cantidades y, que por ahora tiene muy pocas salidas (la incineración de biomasa para energía). Otro de los puntos positivos de este objetivo es que estaríamos usando principios de economía circular para dar salida a esos residuos y, que a su vez reviertan en la protección del medioambiente con menos emisiones de CO₂ y menos residuos.

La Economía Circular, se define como un sistema económico y social cuya finalidad es la producción de bienes y servicios, a la vez que se reducen desperdicios de materias primas, se preservan los recursos naturales, se minimiza el consumo de energía, prolongando la vida útil de los productos, e incluso proporcionándoles una segunda vida. Todo ello, junto con las iniciativas económicas pertinentes, también se revierten a la sociedad y mejorando la calidad de vida de las personas.

Para añadir un toque más creativo al proyecto, se diseñarán un juego de utensilios para comer desechables, siguiendo el proceso de “*design thinking*” que sean funcionales y estéticos a la vez que biodegradables (para no generar ningún tipo de residuo líquido, gaseoso o sólido que no sea reabsorbible por la naturaleza).

2.2 OBJETIVOS DEL PROYECTO

El objeto de este proyecto es el desarrollo de un nuevo material compuesto, a partir de la experimentación con distintas muestras, que debe cumplir tres objetivos fundamentales:

1. **Material INNOVADOR:** Aunque el mundo de los materiales es muy amplio, se busca crear algo con cierto nivel de innovación con los medios disponibles a nuestro alcance. Por eso el estudio de materiales similares nos ha servido como base para estructurar el proyecto.
2. **Material SOSTENIBLE:** Se busca ser capaces de producir un material que de un uso alternativo a la cáscara de almendra y que al mismo tiempo sirva de elemento sustitutivo a los utensilios de plástico que se suelen usar.
3. **Material RESISTENTE:** Un material que cumpla con ciertos criterios de rigidez, dureza y firmeza.

Mediante la determinación de la proporción adecuada de los componentes integrantes, se pretende conseguir sintetizar un material compuesto 100% biodegradable con finalidad de reducir la huella de carbono y ofrecer una alternativa sostenible, viable económicamente en la que se aprovechen todos los desperdicios. Por último, ser capaz de aprender, desarrollar y llevar a cabo una línea de trabajo de I+D, metódica y organizada.

2.3 DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS

Los recursos que se van a utilizar se pueden englobar en recursos materiales, mecánicos y recursos informáticos de soporte a la elaboración del proyecto.

Los materiales principales que se han utilizado se pueden englobar en las 3 líneas de trabajo que se ha seguido para el desarrollo de este trabajo y que posteriormente se explican en detalle. El recurso común a esas tres vías es la cáscara de almendra y lo que se fue modificando fueron los distintos aglutinantes:

- La cáscara de almendra utilizada se obtuvo de una explotación agrícola situada en la provincia de Albacete, cuyo propietario dedica la producción de almendra a la industria alimentaria.
- En primer lugar, se trató de realizar un bioplástico convencional a partir de maicena, glicerina y vinagre reforzándolo con la cáscara de almendra, pero el acabado final no dio el resultado adecuado para el uso planteado.
- Por otro lado, se utilizó fue la arcilla roja, debido a su uso típico en la construcción de ladrillos y tejas. Sin embargo, debido a su capacidad de atracción del agua, resultó ser un material demasiado poroso y mezclado con la cáscara de almendra no dio un resultado adecuado.
- Finalmente, se optó también por llevar a cabo la síntesis del material con alginato de sodio que, debido a su origen vegetal y naturaleza espesante, dio los resultados más favorables de estudio.

Estos materiales son elegidos con el criterio de crear un material biológico, cuya definición, frecuentemente se confunde con el término de *biomaterial*. Hemos de ser rigurosos en el uso de esta terminología porque a pesar de que frecuentemente se entienden

como lo mismo, existen matices que los diferencian. Para entender esta diferencia se tomará la definición de biomaterial de la IUPAC, la cual estipula que un biomaterial es un material natural o industrial, apto para el uso en contacto con tejidos, organismos o microorganismos vivos [10].

Aparentemente la posición del termino bio delante o detrás de material, no debería afectar a su terminología etimológicamente. Sin embargo, en 1991, la Sociedad Europea de Biomateriales decidió utilizar biomaterial para “materiales utilizados para evaluar, tratar, corregir o reemplazar cualquier tejido, órgano o función en el cuerpo humano” mientras el término material biológico se entiende como cualquier material procedente de la naturaleza [11].

Los medios mecánicos que se emplean en este trabajo comprenden distintas máquinas que se encuentran en los laboratorios de fabricación y materiales de la Escuela.

- Se utilizó la *impresora 3D* del laboratorio de fabricación para los prototipos de las probetas y cubiertos.

- La cáscara de almendra se trituró en la *tritadora de polímeros* que se encuentra en el laboratorio de materiales. Sin embargo, la granulometría obtenida, tras realizar varios ensayos fallidos resulto ser demasiado grande, por lo que se tuvo que recurrir a una batidora doméstica para conseguir el tamaño de partícula deseado debido a la carencia de una maquinaria industrial adecuada disponible.

- Se utilizó el horno industrial del laboratorio de fabricación para llevar a cabo procesos de curación de las mezclas, y también, se puso a disposición una *placa de inducción* para calentar y realizar algunas de las pruebas con temperatura.

- Para la posterior caracterización de sus propiedades, en el laboratorio de materiales, se usaron las *máquinas para ensayo a tracción*, y el *durómetro* entre otros. Aunque, a medida

que se avance en el proyecto, se irán proponiendo o descartando, elementos para este trabajo de estudio.

En referencia al soporte informático, se utilizarán *SolidEdge* para el diseño de los prototipos que se imprimen en 3D, que servirán de forma para los moldes de silicona donde se deposita el material; *Microsoft Excel* para llevar seguimiento de las diferentes proporciones de todos los materiales de los que se compone nuestro material compuesto y realizar los cálculos de resistencia pertinentes una vez realizados los ensayos mecánicos y *Microsoft Word* para la redacción de la memoria.

2.4 ALINEACIÓN CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE (ODS)

Existen 17 objetivos que propone la ONU para el desarrollo sostenible bajo la Agenda 2030. Estos objetivos persiguen la igualdad entre personas, proteger el planeta y asegurar la sostenibilidad [12].

En este apartado se desarrollan los objetivos que se consideran cumplidos en la realización del proyecto fin de grado:



Mediante el uso eficiente de los recursos se pretende promover una industrialización sostenible promoviendo procesos industriales limpios y apoyando el desarrollo de las tecnologías, investigación e innovación.



Proponiendo un elemento de economía circular, desvinculando el crecimiento económico de la degradación medioambiental, reduciendo los desechos y realizando una gestión y uso eficiente de estos.



Uno de los objetivos del proyecto es evitar que la cascara de almendra se use como elemento de combustión para biomasa. Por tanto, se promueve la reducción de emisiones de CO₂ a la atmósfera.



Al otorgarle importancia incluso a los residuos procedentes de la almendra, se promueve la participación justa y equitativa en los beneficios que se deriven de la utilización de los recursos y promover el acceso adecuado a ellos, como se ha convenido internacionalmente.

2.5 METODOLOGÍA DE TRABAJO Y CRONOGRAMA

La línea de acción que se va a seguir para llevar a cabo este proyecto se puede englobar en las siguientes fases:

Fase 1: Planteamiento del caso de estudio

La primera fase abarcó la toma de conciencia de la situación, es decir, identificación y formulación del problema. Se planteó un caso de estudio (creación de un nuevo material compuesto) que aborda una necesidad (alargar la vida de un subproducto de la almendra) y se plantearon hipótesis de cómo abordarlo realizando una investigación profunda de las fuentes bibliográficas.

Fase 2: Diseño de la puesta en producción

En segundo lugar, la fase de diseño y ejecución del estudio engloba la estructura general que va a tomar el trabajo, así como las variables para tener en cuenta, metodología y recogida de datos. Esta segunda fase es la introductoria al procedimiento a seguir. Se realiza el diseño del molde de silicona donde se deposita el material. Para ello, previamente se eligen las formas de las probetas normalizadas, se imprimen como prototipos en 3D y estos serán los que fijen la forma en el molde de silicona. En esta fase también se tritura la cáscara de almendra en diferentes granulometrías para llevar a cabo las siguientes fases.

Fase 3: Elección y síntesis de posibles materiales compatibles.

Se realizaron tres intentos de combinaciones de aglutinantes que en la fase preliminar del estudio se consideraron como válidos. El primero con arcilla, el segundo con maicena y glicerina y por último utilizando alginato de sodio. Se probaron combinaciones y mezclas distintas de los materiales previamente elegidos, modificando las cantidades, así como el proceso de curación para cada una de las tres líneas de estudio que se mencionan en el paso anterior.

Fase 4: Ensayos de caracterización del material.

Se eligen las combinaciones que son sometidas a los ensayos de caracterización del material.

En la *Tabla 1*, se muestra el cronograma de esta fase de ejecución del proyecto:

Tabla 1: Cronograma de trabajo

	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo
Diseño del molde					
Elección y síntesis de los materiales					
Ensayos mecánicos					

Por último, tras una minuciosa recogida de datos, viene la fase en la que se recopilan todos los datos cualitativos y cuantitativos en un informe detallado, se interpretan los resultados y se extraen las conclusiones pertinentes.

Capítulo 3. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se va a describir los materiales empleados y la metodología en fases de trabajo realizado.

3.1 FASE 1: PLANTEAMIENTO DEL CASO DE ESTUDIO

Se planteó un caso de estudio para abordar los tres objetivos que se han mencionado en capítulos anteriores: ser capaces de crear un material innovador, sostenible y resistente.

Se estudiaron diversas alternativas de materiales a nuestro alcance pero que en la actualidad no tienen un uso específico e incluso son considerados como residuos, pero a los que se les podría otorgar una segunda vida. Bajo esta premisa se eligió la cáscara de almendra debido al incremento de residuos asociado al auge de la demanda de los productos derivados de la almendra. El uso principal del residuo de cáscara de almendra se viene utilizando tradicionalmente a su combustión en calderas o para la generación de biomasa, con un elevado impacto en la huella de carbono mundial.

En alineación con los ODS y, para dotar de unas características prácticas y funcionales al material que se quería crear se decidió crear un juego de utensilios desechables y biodegradables (una vez que se caracterizaron los materiales obtenidos cuyo potencial era mayor). Los utensilios desechables son productos de uso cotidiano, que se prestan a un uso limitado y cuyas características resistentes permiten su fabricación. Estos productos, que han sido bastante populares, han sido recientemente incluidos en el grupo de “plásticos de un solo uso”, cuyo uso será en breve prohibido en diversos países europeos. Además, la coyuntura sanitaria de la sociedad actual favorece la utilización de los utensilios de cocina de un único uso, otro motivo por el que se seleccionó este producto es para realizar sus funciones no necesitan unas propiedades mecánicas excesivamente exigentes.

Por otra parte, el mercado de los cubiertos demanda un diseño cuidadoso, minucioso y elegante a la par que funcional, por lo que nos centramos en diseñar diversos modelos con un acabado atractivo y estético que permitiera su comercialización.

3.2 FASE 2: DISEÑO DE LA PUESTA EN PRODUCCIÓN

Una vez explicada la problemática y objeto de estudio, se procedió a llevar a cabo la puesta en producción del material a realizar.

Primero molde y después almendra.

3.2.1 DISEÑO DEL PROTOTIPO DEL MOLDE

Para llevar a cabo los diferentes ensayos, se eligió el recipiente donde depositar las diferentes mezclas. Se opta por moldes de silicona, fácilmente moldeables y capaces de soportar temperaturas de hasta 400 °C ya que a priori se desconocían las condiciones experimentales a las que se sometería el material.

Para la realización del molde se necesita un prototipo que dará la forma al producto final.

Para el diseño de este prototipo se tienen en cuenta dos criterios: un diseño funcional normalizado del prototipo, que servirá de guía para ensayar y comprobar las propiedades del material y un diseño artístico que será la forma que tendrá el producto acabado final.

3.2.1.1 DISEÑO FUNCIONAL DEL PRODUCTO

De cara a poder estudiar y realizar el material con unas características que sea posible estudiar y ensayar, es necesario elegir un par de probetas normalizadas que se ensayarán mecánicamente.

Las probetas fueron elegidas tomadas como si nuestro material tuviese propiedades de materiales derivados del plástico: para ello se siguió la norma UNE 527, (<https://www.iso.org/standard/75824.html>). Esta norma se utiliza para investigar el comportamiento a tracción, su módulo de elasticidad y otros aspectos correspondientes al comportamiento mecánico y de rotura del material.

Los métodos son selectivamente utilizados para el uso de:

- Materiales de moldeo rígido y semi rígidos, extrusión y fundiciones de materiales termoplásticos, incluyendo materiales plásticos reforzados.

- Materiales de moldeo rígido y semi rígidos, extrusión y fundiciones de materiales termoestables, incluyendo materiales plásticos laminados.

- Materiales termoestables y termoplásticos reforzados por fibras, incorporando refuerzos unidireccionales o de orientación aleatoria como las telas trenzadas, woven rovings, y hojas hechas de materiales pre- impregnados (prepregs);

- Polímeros de cristales líquidos termo trópicos.

También se llevaron a cabo ensayos con probetas rectangulares para el ensayo de flexión convencionales.

3.2.1.2 DISEÑO ARTÍSTICO DEL PRODUCTO

Dadas las características y propiedades de la almendra, material principal a utilizar, así como teniendo en cuenta la complejidad del proceso que somos capaces de abarcar, se justifica como fin del material compuesto un juego de cubiertos biodegradables.

El proceso consta de una fase artística de recopilación de tendencias comerciales (como se ve en la *Figura 4*, donde se recopilaron las últimas tendencias en el mercado para el diseño de cubiertos), el bocetado, la elección de diseño, el dibujo en CAD e impresión del prototipo final en 3D.

Para realizarlo, se llevó a cabo un estudio de mercado y tendencias actuales como fase de diseño.

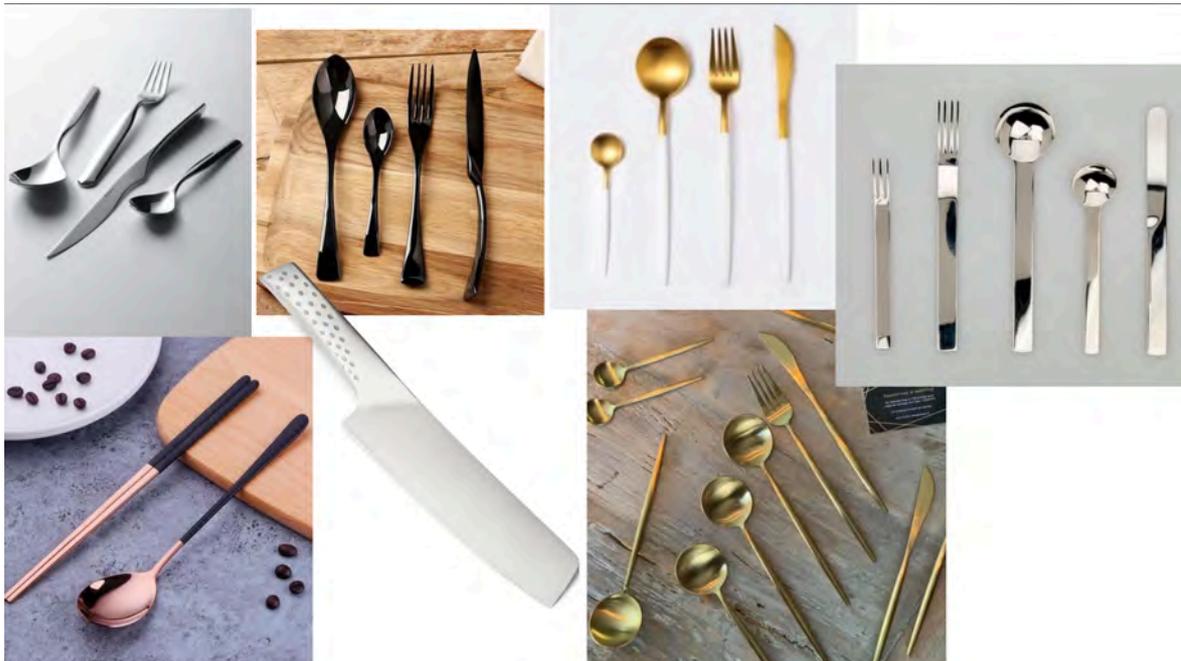


Figura 4: Moodboard de recopilación de tendencias para el diseño artístico de los cubiertos

En la *Figura 5* se muestran los distintos bocetos, dibujados a mano y su evolución a lo largo del ciclo del diseño.

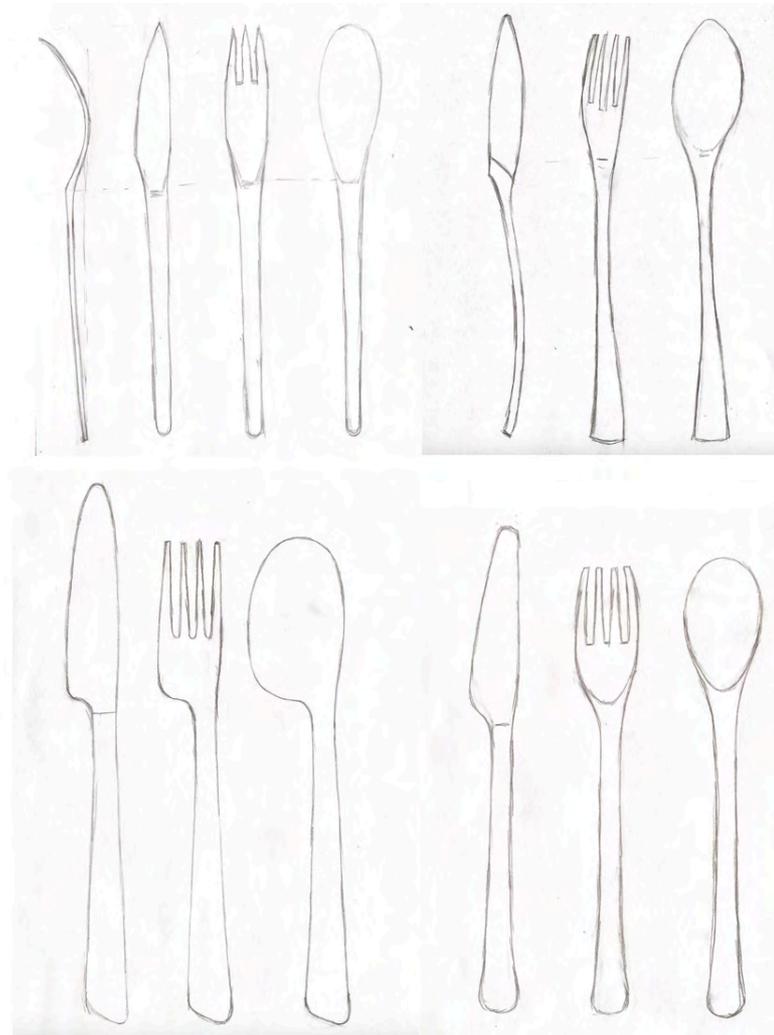


Figura 5: Diseños preliminares realizados en septiembre de 2021

En la *Figura 6* se muestra el diseño final del prototipo de utensilios sobre los que se desarrolló este proyecto.

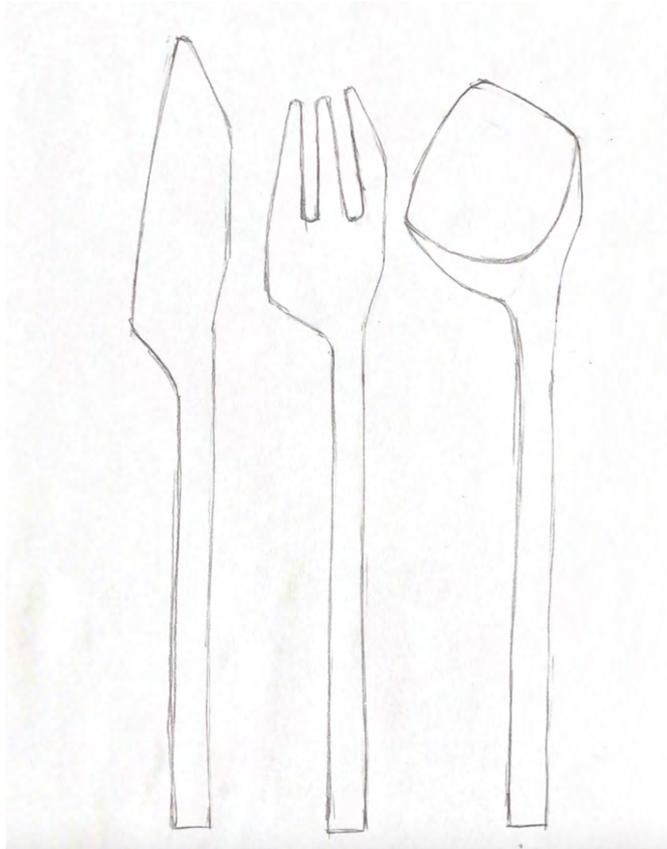


Figura 6: Diseño final realizado en noviembre de 2021

Con este boceto definitivo se lleva a cabo su diseño en *SolidEdge* para posteriormente realizar su impresión en 3D.

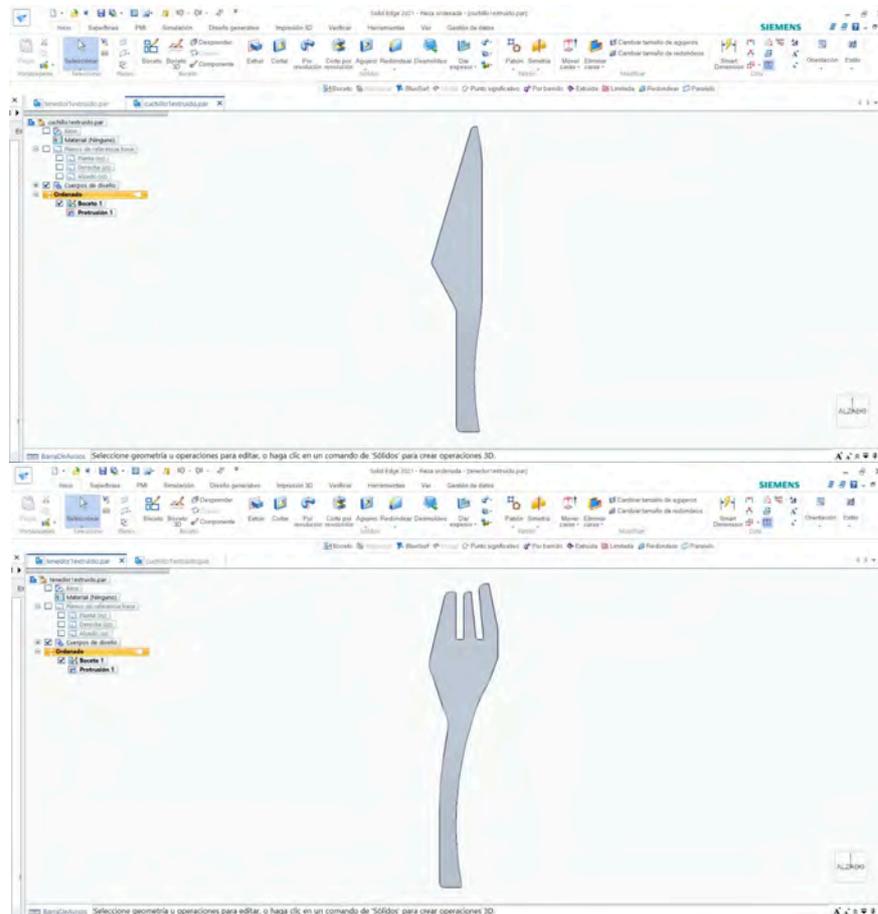


Figura 7: Diseño en SolidEdge del prototipo final de utensilios

3.2.2 PROCESADO DE LA ALMENDRA

El material compuesto realizado consta de cáscara de almendra triturada como elemento común a todos los ensayos y diferentes aglutinantes. Las metodologías de trabajo que se fueron variando en cada ensayo hasta conseguir la proporción óptima.

Por tanto, el primer paso para llevar a cabo el proyecto se centró en habilitar la cáscara de almendra para poder trabajar con ella y hacerla manejable. Es decir, se tritura la cáscara de almendra, un proceso que se realiza en la trituradora de polímeros presente en el laboratorio de la Escuela, aunque, posteriormente se fue ajustando el tamaño de grano a uno mucho más fino triturándolo con un robot de cocina convencional.



Figura 8: Trituradora de polímeros con la cáscara de almendra ya procesada

3.3 FASE 3: ELECCIÓN Y SÍNTESIS DE POSIBLES MATERIALES COMPATIBLES.

En este apartado se describe el procedimiento seguido para la búsqueda de la composición del material a desarrollar. Mediante la técnica de ensayo – error, se llevaron a cabo múltiples y diversos experimentos para los que se fue modificando y jugando con proporciones, tiempos, formas de secado y diferentes procesos hasta alcanzar un material que cumpliera con los requisitos que buscábamos.

Las múltiples pruebas que se llevaron a cabo las podemos englobar en tres grandes apartados que se van a desarrollar y estos son: el bioplástico con refuerzo de cáscara de almendra, el biocomposite de cáscara de almendra con arcilla como aglutinante y el biocomposite de cáscara de almendra con alginato de sodio como aglutinante.

3.3.1 BIOPLÁSTICO CON REFUERZO DE CÁSCARA DE ALMENDRA

Los bioplásticos están en auge hoy en día debido a su facilidad de producción y su similitud a los materiales plásticos convencionales. A diferencia de los plásticos convencionales que son directamente derivados del petróleo o gas natural, los bioplásticos son materiales que provienen de fuentes de biomasa renovable como por ejemplo el almidón, grasas vegetales, aceites y los desperdicios alimentarios entre otros. Algunos bioplásticos se obtienen como resultado del procesado directo de polímeros naturales como son los polisacáridos (almidón, alginato, celulosa o quitosan), los obtenidos a partir de proteínas (proteína de soja, gluten o gelatina). En otros casos los bioplásticos son químicamente sintetizados de derivados del azúcar (ácido láctico) y lípidos (aceites y grasas). Por consiguiente, una de las ventajas de los bioplásticos es que se desvinculan de los combustibles fósiles como materia prima, con lo que la producción de bioplásticos reduce significativamente la emisión de gases de efecto invernadero [13].

Los materiales utilizados para la fabricación del bioplástico fueron maicena, glicerina, vinagre y agua en diferentes proporciones. Primero, se trató de crear un bioplástico convencional y una vez se encontró la manera adecuada de hacerlo, se le añadió el refuerzo de cáscara de almendra.

Procedimiento

Para llevar a cabo estas pruebas se mezclaron en primer lugar, los componentes sólidos (maicena y cáscara de almendra) en una olla retirada del fuego. A continuación, se le añadió el agua y se encendió el fuego en una placa de inducción a alta potencia. Se removió todo bien y, una vez que, en el agua, la maicena y la almendra estaban bien mezcladas, se le añadió el vinagre y la glicerina. Se continuó removiendo hasta que la mezcla espesó. Cuando la mezcla comenzó a hervir y pasó de un tono blanquecino a transparente, se retiró del fuego y se depositó en los moldes.

Nota: En el caso en el que se añade la cáscara de almendra en polvo, se retiró del fuego nada más comenzó a hervir, conocido el comportamiento del bioplástico de los ensayos anteriores, a pesar de que no se consigue un color transparente.

Tabla 2: Proporciones finales de elementos del bioplástico sin y con refuerzo de cáscara de almendra

Probeta	Maicena (g)	Vinagre (ml)	Glicerina (g)	Agua(ml)	Cáscara de almendra (g)
1	12	7,5	9	70	-
2	12	7,5	9	70	50



Figura 9: Disposición de materiales para la creación del bioplástico

3.3.2 BIOCOSPOSITE DE CÁSCARA DE ALMENDRA CON ARCILLA COMO AGLUTINANTE

El segundo ensayo se llevó a cabo utilizando como aglutinante la arcilla roja. Este mineral procedente de una roca sedimentaria está compuesto de silicatos de aluminio. La arcilla se usa comúnmente en el sector de la construcción para la fabricación de ladrillos o en las plantas de aguas residuales y cosmética entre otros [14].

Se eligió probar con arcilla roja debido a su uso común en la construcción. La arcilla es capaz de adquirir una gran plasticidad cuando se le agrega agua, por tanto, le confiere una gran moldeabilidad. Además, cuando se calienta por encima de 800 °C alcanza una gran rigidez que le proporciona un carácter cerámico.

El procedimiento llevado a cabo para trabajar con este material consistió en mezclar la arcilla con agua y almendra en diferentes proporciones y llevarlo al horno a diferentes temperaturas.

Fue importante tener en cuenta que a pesar de que la arcilla se suele trabajar a temperaturas que rondan los 800 °C, se tenía la limitación de la temperatura máxima del molde de silicona, a 400 °C.



Figura 10: Probeta de arcilla y cáscara de almendra secada al horno

3.3.3 BIOCOSMPOSITE DE CÁSCARA DE ALMENDRA CON ALGINATO DE SODIO COMO AGLUTINANTE.

Los materiales hechos a base de bio-polímeros fueron desarrollados en respuesta a la necesidad de reemplazar materiales convencionales hechos a base de aceites. La única vía real para el problema la contaminación debido a los materiales convencionales de un único uso es el desarrollo de un material completamente biodegradable e incluso comestible. Estos polímeros son obtenidos a partir de materiales biológicos, es decir materiales procedentes de materias primas renovables, sin explotar. De la mayoría de los hidrocoloides utilizados, los alginatos cobran un lugar esencial, siendo unos de los polisacáridos más estudiados.

Los alginatos son extraídos de las paredes de las células del alga marrón *Laminaria digitata/Ascophyllum nodosum* donde se encuentran en forma de sales de sodio, calcio y magnesio a partir de ácido algínico. La forma del polisacárido es lineal, aniónico, soluble en agua y su propiedad principal es la capacidad de formar fuertes geles o polímeros con baja solubilidad gracias a que son capaces de reaccionar con cationes de metales polivalentes, especialmente con los de calcio. Esta característica induce a la mejora de las propiedades mecánicas de coherencia y rigidez. Incrementando la concentración de cationes durante la gelificación de alginatos, se forma una densa estructura con porosidad reducida y aparece una disminución en el contenido en agua [15].

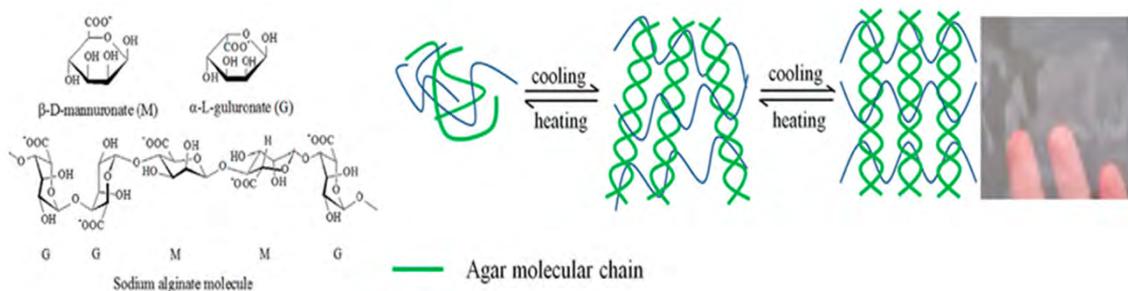


Figura 11: Mecanismo de gelificación del alginato de sodio [15]

Debido a su composición, los alginatos pueden formar fuertes y fibrosas películas en su estado sólido y son considerados buenos materiales filogénicos [16] [17]. El alginato de sodio es un hidrocoloide barato, no tóxico, biodegradable y biocompatible. Tiene muchas aplicaciones. En la industria alimentaria es utilizado como material de empaquetamiento, limitando la deshidratación de la carne, como agente espesante, también en la formación de gel para esferificaciones y como agente estabilizante coloidal en la industria de la bebida, en la industria textil, farmacéutica y del papel. Se aprecia en la *Figura 12* distintas aplicaciones del alginato de sodio.

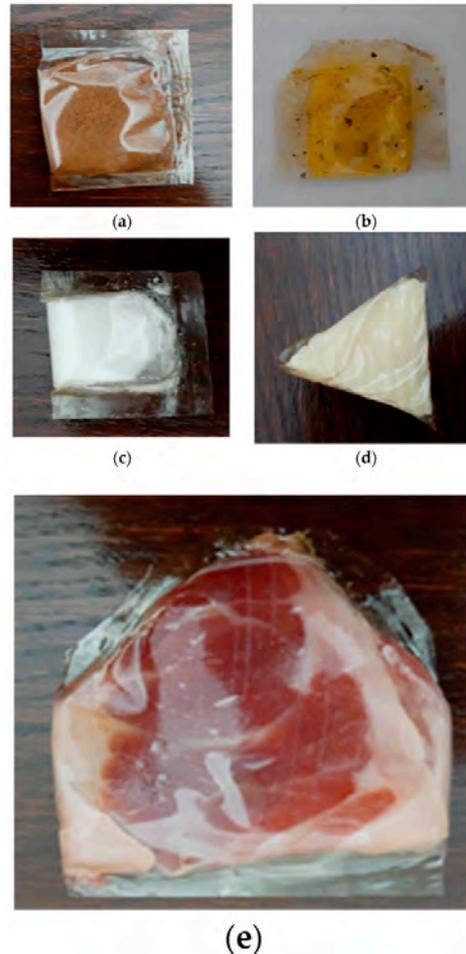


Figura 12: Aplicaciones de películas de alginato de sodio para: (a) café soluble, (b) vegetales deshidratados, (c) medicinas en forma de polvo, (d) lonchas de queso, (e) lonchas de carne

El alginato de sodio se utiliza en la industria farmacéutica y medicina para la encapsulación de medicamentos, proteínas, células y ADN, pero también para usos odontológicos y prótesis debido principalmente a su carácter hidrófilo, sabor agradable, ser inodoro, su bajo coste y su facilidad de combinación con otros componentes [18] [19].

De todos los tipos de alginato, el de sodio puede formar películas de diversas propiedades: resistencia, brillo, sin sabor ni olor, flexibilidad y baja permeabilidad al O_2 y aceites.

Estas son las razones por las que se elige el alginato de sodio como tercer aglutinante [20].

El procedimiento seguido para llevar a cabo este ensayo consistió en mezclar diferentes cantidades de alginato con agua, para crear disoluciones de concentraciones variadas. Una vez fijada la concentración, se mezcló con la almendra, en diferentes granulometrías. Se iba observando sus propiedades según se modificaban las cantidades y ajustando proporciones (*Figura 13* y *Figura 14*).



Figura 13: Concentración de alginato y medida de cáscara de almendra antes de ser mezclado.



Figura 14: Mezclado del alginato con la cáscara de almendra

Tras realizar una revisión bibliográfica acerca del tratamiento del alginato como aglutinante para otros composites (nos apoyamos principalmente en la web *Materiom*),

procedimos a dejar hidratar el alginato a diferentes concentraciones como se muestra en la *Tabla 3*. Como se puede observar en dicha tabla, el proceso experimental de síntesis consistió en mantener una variable de control fija, que en este caso fue la cantidad de alginato en gramos, e ir modificando el agua para hacerlo más y menos concentrado. Posteriormente, se procedió a modificar la cantidad de almendra en la mezcla.

Tabla 3: Pruebas realizadas hasta encontrar la proporción idónea del material

Prueba	Agua (ml)	Cantidad de alginato (g)	Concentración acuosa del alginato (%)	Cantidad de almendra (g)	Cantidad alginato + agua (g)	Proporción concentración alginato + almendra
1	40	5	12,50%	20	-	-
2	200	5	2,50%	10	20	1/2
3	200	5	2,50%	7	10	2/3
4	200	5	2,50%	1	10	1/10
5	50	5	10,00%	1	10	1/10
6	50	5	10,00%	2	10	1/5
7	50	5	10,00%	3	10	2/7

A continuación, una vez mezclados el alginato y la cáscara de almendra, se procedió al secado del material. Esto se llevó a cabo de tres métodos diferentes: al aire, en horno con ventilador y por último con el microondas.

3.4 FASE 4: ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL.

Una vez se consigue el acabado deseado para el uso que se planteaba (juego de cubiertos biodegradables), es necesario realizar pruebas mecánicas de cara a conocer las propiedades del material.

Debido a las irregularidades, dificultades de moldeabilidad y posterior uso de las probetas, solo es posible e interesante realizar el ensayo de flexión y este se lleva a cabo en una máquina de ensayos universal S.A.E. Ibertest ELIB 20.

En un principio se planteó realizar, además, ensayos de tracción, compresión e impacto (Charpy) pero debido a las irregularidades de las probetas resultantes no fue posible. El esquema de la máquina de ensayos se muestra en la *Figura 15*:



Figura 15: Esquema de una máquina de ensayos universal

3.4.1 ENSAYO DE FLEXIÓN

Se realiza el ensayo de flexión ya que el esfuerzo principal al que se somete un cubierto en su uso es el esfuerzo flector. El ensayo de flexión consiste en someter a una probeta alargada a un esfuerzo perpendicular a su longitud. El objetivo principal de realizar el ensayo a flexión radica en conocer el módulo de rigidez (E) del material. Hay tres tipos de ensayos a flexión, según el número de apoyos y donde se sitúa el punzón de carga. El ensayo se puede realizar a dos, tres o cuatro puntos:

- Ensayo a dos puntos: Se utiliza generalmente en papel, cartón o láminas y se determina la rigidez a flexión por el método de las vigas.

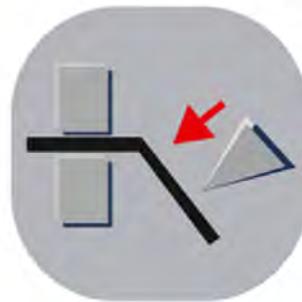


Figura 16: Esquema de un ensayo a flexión a dos puntos

- Ensayo a tres puntos: Se utiliza generalmente en materiales duros y plásticos. Consta de dos apoyos y el punto de aplicación de la carga en el punto medio de la probeta entre dichos apoyos.

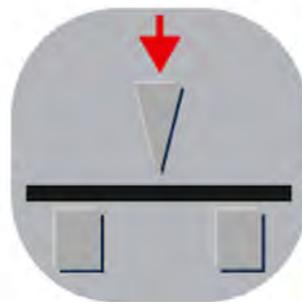


Figura 17: Esquema de un ensayo a flexión a tres puntos

- Ensayo a cuatro puntos: Se utiliza principalmente para determinar el módulo de elasticidad en materiales frágiles. Al igual que el ensayo a tres puntos, consta de dos apoyos a cada extremo de la probeta, pero a diferencia de él, consta de dos punzones posicionados de forma simétrica sobre los apoyos.

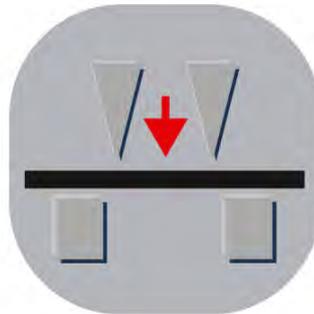


Figura 18: Esquema de un ensayo a flexión a cuatro puntos

En nuestro caso, se sometieron las probetas a ensayos de flexión a tres puntos.

3.4.2 ENSAYO DE BIODEGRADACIÓN

Al tratarse de estudiar las propiedades de un material sostenible, es indispensable conocer como varían sus propiedades con el cambio de factores biológicos. En otras palabras, es necesario determinar y cuantificar si el material es biodegradable.

Para ello, se sigue el procedimiento que se detalla a continuación¹:

1. Se desecan las probetas a 40 °C durante 3 días. Tras esto, se pesan (P_0) en una báscula.
2. Se sumergen dichas probetas en agua y se llevan a un horno a 60 °C durante 24 horas. Trascorridas esas 24 horas se remueve el exceso de agua con un papel y se

¹ Se explica el procedimiento general, sin embargo, los tiempos se fueron ajustando al material según ensayo-error.

vuelven a pesar (P_1). Se introducen a la desecadora a 40 °C durante otras 24 horas y se vuelve a pesar (P_2).

3. Se ensaya mecánicamente la probeta tras estar sometida a estas condiciones para comprobar como varían las características del material.

Con las medidas de los pesos se obtiene la siguiente información:

- $P_1 - P_0$: Cantidad de agua que absorbe el material
- $P_0 - P_2$: Masa que pierde, es decir, cuanto se degrada.

Capítulo 4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se da cuenta y se estudian los resultados cualitativos y cuantitativos obtenidos en los ensayos descritos.

4.1 *BIOPLÁSTICO CON REFUERZO DE CÁSCARA DE ALMENDRA*

Se realizó una comparación de probetas con refuerzo y sin refuerzo de cáscara de almendra.

En primer lugar, la probeta sin refuerzo daba lugar a un material casi transparente, nada rígido y bastante flexible que cuando se dispuso en un molde con cierto espesor se fisuraba por varios puntos como se evidencia en la *Figura 19*. Sin embargo, esparciendo el material en una capa muy fina se asemejaba al papel film que se usa típicamente en la cocina.



Figura 19: Probetas resultantes de un bioplástico convencional

En los primeros ensayos, realizados con cáscara de almendra triturada en partículas de 2 mm de tamaño, la cáscara de almendra agrietaba el plástico y resultaba una mezcla no homogénea que se fracturaba por varias secciones de la probeta. Sin embargo, comparándolo

con el ensayo anterior se observó una mejor cohesión, en este caso solo se fracturaba por las secciones más críticas, es decir, en los puntos donde se produce una reducción del ancho de la probeta, *Figura 20*.



Figura 20: Probeta de bioplástico con cáscara de almendra en partículas de 2mm

Para tratar de mejorar la problemática de las fisuras, comprobado que la almendra le proporcionaba a la mezcla cierta cohesión, se trató de ajustar la mezcla variando el tamaño de partícula de almendra a una talla inferior que la previa utilizada. En este caso los polvos de maicena se mezclaban con el polvo de almendra de manera homogénea y el acabado resultaba de un color más opaco y homogéneo que el material anterior lo cual prueba la buena repartición del grano de almendra. En *Figura 21* se muestra la mezcla húmeda y en la *Figura 22* el producto final del bioplástico con cáscara de almendra en polvo, ya secas.



Figura 21: Probetas húmedas del bioplástico con la cáscara de almendra en polvo



Figura 22: Probetas secas del bioplástico con la cáscara de almendra en polvo

Comparando la probeta con y sin refuerzo se observa una clara diferencia tanto visual, de pigmentación. En la *Figura 23* se comparan dos probetas de bioplástico, una con refuerzo de cáscara de almendra de tamaño de partícula de 2 mm y otra sin refuerzo. A pesar de que ambas se fracturan, se ve que el bioplástico sin refuerzo se deforma en mayor con respecto a la forma del molde.



Figura 23: Comparación de probetas de bioplástico con y sin cáscara de almendra

El bioplástico con almendra es más resistente. La cáscara de almendra les confiere una gran cohesión a las probetas, lo que permite crear un material con un mayor espesor. El bioplástico convencional solo es útil y práctico cuando se esparce en capas muy finas, para hacer un papel de recubrimiento similar al plástico o papel film de cocina tradicional.

Sin embargo, debido a la capacidad de absorción de agua y las propiedades de la almendra, en este material también se producen grietas. Además, resulta un material muy flexible, nada rígido que si bien podría tener muchas aplicaciones no resulta adecuado para el fin planteado en los objetivos de nuestro proyecto. Por tanto, se procedió a descartar este método y continuar buscando otras alternativas.

4.2 BIOCOMPOSITE DE CÁSCARA DE ALMENDRA CON ARCILLA COMO AGLUTINANTE

Debido a su común uso en construcción, se eligió este mineral como aglutinante para el segundo conjunto de experimentos, con el objetivo de encontrar la rigidez que le faltaba al bioplástico. La arcilla como material cerámico se trabaja a altas temperaturas, entre los 800°C y 1200°C, esta fue la principal limitación de este material.

La restricción principal la fijó nuestro molde de silicona que a partir de 400 °C comenzó a perder propiedades. En la *Figura 24* se muestra la deformación de una pieza de la silicona utilizada para crear los moldes, tras ser sometida a 400°C en el horno durante media hora.



Figura 24: Trozo de silicona utilizada, sometida a 400 °C para comprobar su resistencia térmica

Al introducir las probetas al horno a temperaturas inferiores a 400°C, la combinación de cáscara de almendra y arcilla, que son dos materiales con alta capacidad de absorción de agua, resultan en un material muy poroso para tamaño de grano de la cáscara de almendra de 2 mm (*Figura 25*) y un material muy quebradizo para la cáscara de almendra procesada en polvo (*Figura 26*).



Figura 25: Probeta de arcilla con cáscara de almendra de 2 mm de tamaño de grano secada al horno



Figura 26: Probetas de arcilla con cáscara de almendra en polvo secadas en horno

Por consiguiente, estos ensayos demostraron que este material tampoco era apto para los objetivos de nuestro proyecto y se procedió a descartar este método y continuar buscando otras alternativas.

4.3 BIOCOMPOSITE DE CÁSCARA DE ALMENDRA CON ALGINATO DE SODIO COMO AGLUTINANTE

El tercer y último ensayo consistió en la búsqueda de un compuesto de cáscara de almendra y alginato de sodio como aglutinante. Como en los dos casos anteriores, se procedió de manera similar a su tratamiento y manipulación: preparación del alginato, manejabilidad y mezclado de la cascara de almendra, secado del compuesto resultante y elección de molde o recipiente donde depositar el resultado final.

Es importante destacar que se debe dejar hidratar el alginato 24 horas antes de mezclarlo con la cáscara de almendra ya que, si no se forman grumos, lo cual afecta negativamente a la homogeneización de la mezcla. Se pudo constatar en las primeras pruebas realizadas, en las que el tiempo de maduración del alginato no fue suficiente. Se dejaron secar 6 y 12 horas y los ensayos resultaron inválidos como puede observarse en la *Figura 27*.



Figura 27: Mezcla de alginato y almendra sin una previa hidratación del alginato

Este tercer material en proceso de desarrollo requirió ser tratado y manipulado minuciosamente. Por un lado, el tamaño de grano de la cáscara de almendra debía de ser reducido para darle cohesión y que se ligase bien el compuesto. En la *Figura 28* se muestra el resultado de la mezcla del alginato con un tamaño de grano de 2 mm, observándose el alginato por un lado y la cáscara de almendra por otro, existiendo una falta de homogeneidad en el compuesto.



Figura 28: Prueba de alginato con almendra con un tamaño de grano de 2 mm

En cuanto a la manejabilidad de procesado del compuesto, si este se mezcla de manera abrupta, al secar se quiebra (*Figura 29*).



Figura 29: Probetas de alginato y cáscara de almendra mezclado de forma abrupta

Esto puede ser debido a que, la estructura del alginato se ve condicionada por muchos factores. Como se comentó en el Capítulo de Materiales y Métodos, es un material muy versátil, con muchas y muy diversas aplicaciones y según con qué se mezcle y las condiciones en las que se manipule puede variar mucho el producto final. En este caso hay que ir introduciendo la cáscara de almendra cuidadosamente ya que sino se rompen los enlaces de la estructura y no se liga de manera correcta.

De cara a la elección del molde para secar el material, se ha observado que a pesar de que el material resultante tiene una rigidez y acabados muy buenos, si el molde de la probeta no tiene un espesor adecuado, cuando ésta se seca, tiende a deformarse y tiende a curvarse. En la *Figura 30* se muestran tres probetas de alginato y cáscara de almendra en un molde de 5 mm de espesor para distintas proporciones de cáscara de almendra (1, 2 y 3 g).



Figura 30: Probetas de alginato y cáscara de almendra en un molde de 5 mm de espesor para distintas proporciones de cáscara de almendra (1, 2 y 3 g)

Otro de los motivos de esta deformación es que la mezcla consiste únicamente en alginato, cáscara de almendra y agua, con lo cual, durante el proceso de secado, su volumen disminuye considerablemente, se evapora. Esto provoca que las formas y tamaños diseñados a priori difirieron de los resultados obtenidos en el ensayo. De ahí la observación explicada anteriormente, en moldes que no tienen una sección constante y una sección transversal apta, las contracciones a las que se ve sometido el material, provocan fracturas en las secciones críticas. Es decir, donde se produce un estrechamiento de la sección. Esto se puede apreciar en la *Figura 31*.

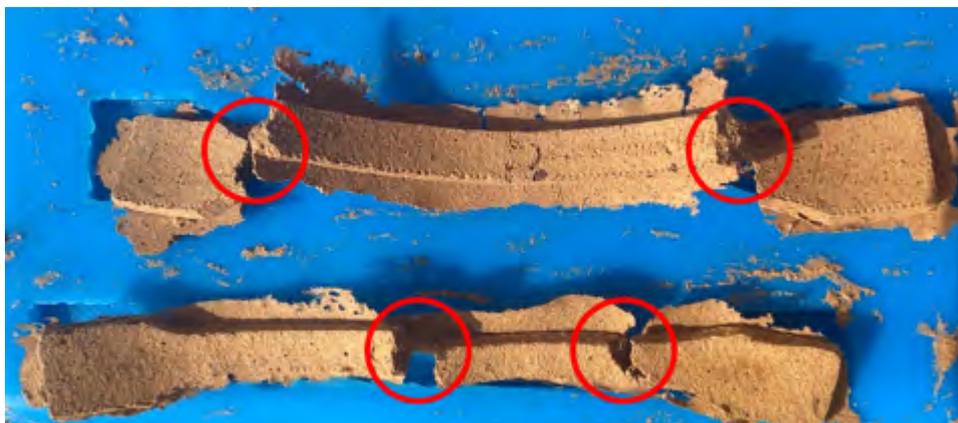


Figura 31: Probetas rotas debido al secado señalizando los puntos críticos

Otro factor que puede suponer un impacto considerable en las propiedades del material, son las condiciones de secado de éste. Por eso se estudiaron tres maneras diferentes de secado: al natural, en horno y en microondas.

- El secado al natural tardó varios días en completarse. La humedad ambiental también jugó cierto papel. Como dato curioso para tener en cuenta, los ensayos de secado se realizaron en una zona geográfica muy seca y otra más húmeda, próxima al mar, lo cual dio diferentes resultados, siendo mejores los de la zona seca (Madrid). Aun así, tras tres días secando al natural en dicho clima seco, comenzó a aparecer moho en las muestras como se aprecia en la *Figura 32*.



Figura 32: Pieza de alginato y almendra secada al aire con moho

- El secado al horno hay que hacerlo a baja temperatura, no superior a los 50 o 60 °C ya que, si no pierde el agua demasiado rápido, con lo cual se abomba y se deforma (*Figura 33*).



Figura 33: Probeta de alginato y cáscara de almendra secada al horno a 180 °C

- El tercer método de secado consistió en introducir las muestras al microondas. Se pretendió solucionar la problemática de la temperatura, tiempo de secado y optimizar recursos energéticos agilizando el proceso. El procedimiento consistió en introducir el molde, a baja potencia e ir metiendo y sacando la muestra, comprobando su integridad, a intervalos de 1 minuto y 30 segundos. Cuando el material alcanzaba cierta temperatura, comenzaba a abombarse. Sin embargo, al ir introduciendo y extrayendo el molde, se iba corrigiendo la forma. A mitad del proceso, cuando ya se percibía que las probetas empezaban a alcanzar cierta rigidez, para seguir secando sin que la forma se alterase demasiado, se les puso una prensa con peso encima. De este modo, se consiguió que las probetas se secasen por completo en un periodo de tiempo reducido y utilizando menos energía que con el horno. Además, de que gracias a la “pesa” utilizada, fuimos capaces de ir corrigiendo la forma de las probetas poco a poco.



Figura 34: Probetas finales a ensayar y modelo de cuchillo

En la *Figura 34* se muestran las probetas finales a ensayar, junto con un prototipo de cuchillo. Los mejores resultados fueron obtenidos con este último método. De hecho, con los otros dos compuestos no obtuvimos resultados aptos para someterlos a ensayos de caracterización, por lo que a continuación se describen los resultados de los ensayos realizados con el biocomposite con alginato de sodio como aglutinante.

4.3.1 ENSAYO DE FLEXIÓN

El ensayo a flexión se realizó con una mordaza a tres puntos. En la *Tabla 4* *Tabla 5* se muestran las dimensiones de las probetas que se sometieron al ensayo de flexión.

Tabla 4: Medida de las probetas sometidas al ensayo de flexión en mm

Probeta	DIMENSIONES (mm)			Sección, S_o (mm ²)
	Ancho	Largo	Espesor	
1	8,47	50,78	5,89	49,89
2	7,50	47,78	4,93	36,98
3	7,92	47,58	5,80	45,94
4	6,57	46,26	6,26	41,13
5	7,70	49,33	7,37	56,75
6	8,62	56,12	5,45	46,98
7	7,55	48,71	11,19	84,48
Media	7,76	49,51	6,70	51,73

Para esas probetas, se configura la máquina de ensayos con las siguientes características:

- Distancia entre apoyos: 40 mm, de forma simétrica.
- Velocidad del ensayo: 3 mm/s.
- Célula de carga de 500 N.



Figura 35: Distancia entre apoyos en la mordaza de la máquina de ensayos

Se realizó el ensayo para las 7 probetas descritas, para obtener una muestra significativa de datos. Los resultados numéricos obtenidos se muestran en la *Tabla 5*.

Tabla 5: Resultados para los ensayos de flexión de las probetas

Probeta	Fuerza Máx. (N)	Sección, So (mm ²)	Largo, Lo (mm)	Carrera (mm)	Tensión, σ (MPa)	Deformación, ε (%)	Módulo de Young, E (GPa)
1	101,90	49,89	50,78	0,94	2,04	1,85%	0,1103
2	105,60	36,98	47,78	1,35	2,86	2,83%	0,1011
3	78,50	45,94	47,58	1,22	1,71	2,56%	0,0666
4	114,30	41,13	46,26	1,08	2,78	2,33%	0,1190
5	29,30	56,75	49,33	17,56	0,52	35,60%	0,0015
6	47,90	46,98	56,12	3,3	1,02	5,88%	0,0173
7	100,70	84,48	48,71	0,68	1,19	1,40%	0,09
Media	82,60	51,73	49,51	3,73	1,73	7,49%	0,0231
Q1	63,20	43,53	47,68	1,01	1,11	2,09%	0,0528
Q3	103,75	53,32	50,06	2,33	2,41	4,35%	0,0554
RI	40,55	9,79	2,38	1,32	1,31	2,26%	0,0577
1,5*RI	60,83	14,68	3,56	1,97	1,96	3,39%	0,0577
Atípico debajo	-2,38	-28,85	-44,12	0,96	0,85	1,30%	0,0657
Atípico encima	164,58	68,00	53,62	4,30	4,37	7,74%	0,0564
Media sin outliers	91,48	50,90	49,54	1,43	1,93	2,81%	0,0688

Se realizó la media de todas las medidas.

Se descartó el dato de la probeta número 5 según el criterio de determinación de *outliers*. Este criterio defiende que siendo N_i el dato a estudiar, este se considera atípico o *outlier* si cumple:

$$N_i < Q1 - 1,5 * RI \text{ ó } N_i > Q3 + 1,5 * RI$$

Se verifican estas dos condiciones para todas las probetas y para la número 5, se comprueba que está fuera del rango establecido en la ecuación anterior, por tanto, se considera un dato atípico o *outlier* y altera la media, este dato se debe descartar.

Al tratarse de un método experimental, esta medida se ha podido alterar por diversos factores, como el procedimiento seguido para elaborar todas las probetas fue el mismo, esto puede considerarse un error aleatorio.

En la *Figura 36* se muestran tres de las curvas de las siete probetas sometidas al ensayo Tensión-Deformación². Como se puede apreciar, el comportamiento para todas ellas es similar, siguiendo curvas de pendiente prácticamente paralela.

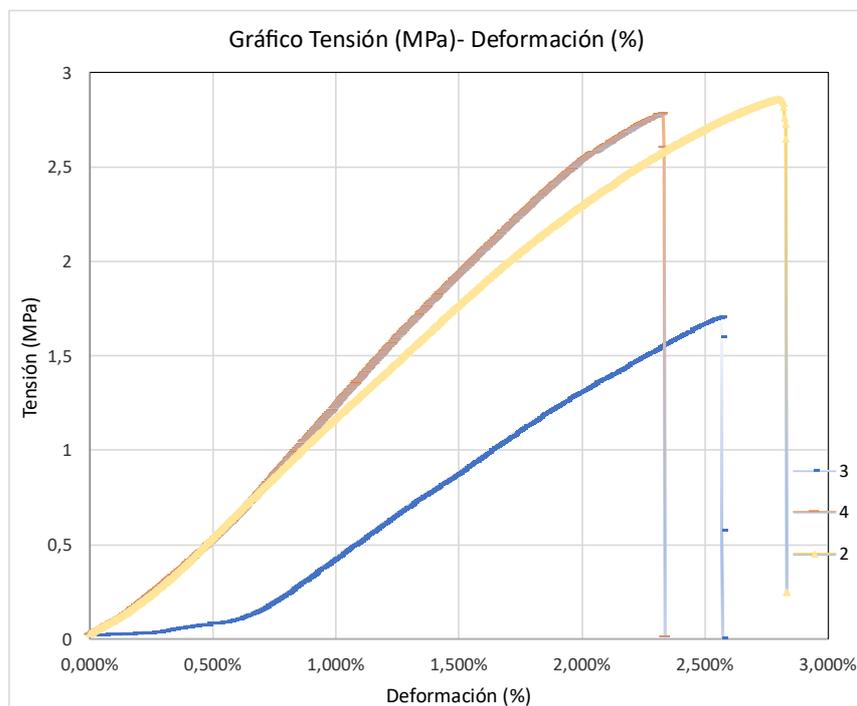


Figura 36: Ensayo Tensión - Deformación de tres de las probetas ensayadas

² No se muestran las 6 probetas ya que todas siguen un comportamiento semejante y no se apreciarían los resultados con claridad. Esta gráfica no se muestra para observar los distintos resultados numéricos sino para observar el comportamiento a flexión del material, es decir la tendencia de la curva.

En todas las curvas se produce la fractura en la zona elástica y la forma de la gráfica sigue la tendencia clásica de los materiales multifase, rompen cuando llegan al punto de máxima tensión.

La parte inicial del gráfico tensión-deformación sigue una tendencia curva, que se debe a la indentación en el ensayo de flexión, es decir, al cambio de área de contacto entre el rodillo de carga y la probeta. Posteriormente, sigue una zona lineal, llamada zona elástica, donde se puede determinar la rigidez del sistema.

La pendiente de la curva sigue en todo el ensayo una tendencia prácticamente lineal, por tanto, no sufre deformación plástica previa a rotura. La relación entre la tensión aplicada y la deformación que sufre el material, es decir, su pendiente, describe el módulo de elasticidad del material, también conocido como Módulo de Young.

Como en este ensayo no hay zona de deformación plástica, es sencillo aproximar las constantes elásticas del material y, por tanto, su rigidez, que sigue la Ley de Hooke.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

E: Módulo de Young

σ : Tensión a la que se somete el material

ε : Deformación producida en el material.

En la *Figura 37* y la *Figura 38* se muestran los valores de diferentes módulos de elasticidad para materiales variados que sirven para realizar una comparativa y de ayuda para clasificar nuestro material.

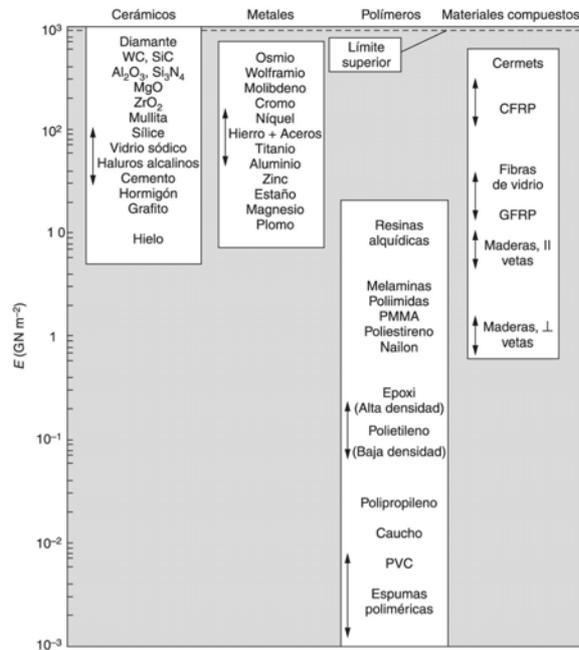


Figura 37: Comparativa de módulos de rigidez para distintos materiales. [21]

Datos del módulo de Young, E.

Material	E (GN m ⁻²)
Diamante	1000
Carburo de wolframio, WC	450-650
Osmio	551
Cermets de cobalto/carburo de wolframio	400-530
Boruros de Ti, Zr, Hf	450-500
Carburo de silicio, SiC	430-445
Boro	441
Wolframio y sus aleaciones	380-411
Alúmina, Al ₂ O ₃	385-392
Óxido de berilio (berilia), BeO	375-385
Carburo de titanio, TiC	370-380
Carburo de tántalo, TaC	360-375
Molibdeno y sus aleaciones	320-365
Carburo de niobio, NbC	320-340
Nitruro de silicio, Si ₃ N ₄	280-310
Berilio y sus aleaciones	290-318
Cromo	285-290
Magnesia, MgO	240-275
Cobalto y sus aleaciones	200-248
Circona, ZrO ₂	160-241
Níquel	214
Aleaciones de níquel	130-234
CFRP	70-200
Hierro	196
Superalaciones base hierro	193-214
Aceros ferríticos, aceros de baja aleación	196-207
Aceros inoxidables austeníticos	190-200
Aceros dulces	200
Fundiciones de hierro	170-190
Tántalo y sus aleaciones	150-186
Platino	172
Uranio	172
Materiales compuestos boro/epoxi	80-160
Cobre	124
Aleaciones de cobre	120-150
Mullita	145
Vanadio	130
Titanio	116
Aleaciones de titanio	80-130
Paladio	124
Latones y bronce	103-124
Niobio y sus aleaciones	80-110
Silicio	107

Datos del módulo de Young, E (continuación).

Material	E (GN m ⁻²)
Circonio y sus aleaciones	96
Vidrio de sílice, SiO ₂ (cuarzo)	94
Zinc y sus aleaciones	43-96
Oro	82
Calcita (mármol, piedra caliza)	70-82
Aluminio	69
Aluminio y sus aleaciones	69-79
Plata	76
Vidrio sódico	69
Haluros alcalinos (NaCl, LiF, etc.)	15-68
Granito	62
Estaño y sus aleaciones	41-53
Hormigón, cemento	30-50
Fibra de vidrio (fibra de vidrio/epoxi)	35-45
Magnesio y sus aleaciones	41-45
GFRP	7-45
Grafito	27
Esquisto	18
Maderas comunes, paralelo a la veta	9-16
Plomo y sus aleaciones	16-18
Resinas alquídicas	14-17
Hielo, H ₂ O	9,1
Melaminas	6-7
Políimidas	3-5
Poliésteres	1,8-3,5
Acrílicos	1,6-3,4
Nailon	2-4
PMMA	3,4
Poliestireno	3-3,4
Epoxis	2,6-3
Policarbonato	2,6
Maderas comunes, perpendicular a la veta	0,6-1,0
Polipropileno	0,9
PVC	0,2-0,8
Polietileno, alta densidad	0,7
Polietileno, baja densidad	0,2
Elastómeros	0,01-0,1
Corcho	0,01-0,03
Espumas poliméricas	0,001-0,01

Figura 38: Comparativa numérica de módulos de rigidez para distintos materiales [21]

Los valores del módulo de rigidez de nuestras probetas oscilan entre 0,0173-0,1103 GPa, valores muy bajos, pero que se corresponden y son comparables al corcho o materiales elastómeros, es decir, materiales que muestran un comportamiento elástico. Los elastómeros tienen generalmente un comportamiento termoestable, aunque también pueden ser termoplásticos, son muy resistentes al calor, por otro lado, son materiales muy versátiles, que permiten moldearse fácilmente, por tanto, su tiempo de producción es bajo y generalmente tienen un bajo coste. [22]

Todas esas propiedades son comparables a nuestro material, excluyendo el comportamiento térmico que no se abarca en los límites estudiados en este proyecto. El comportamiento elástico del material se aprecia en la Gráfica Tensión-deformación y es lo que permite determinar el Módulo de Young según las leyes de la elástica.

Otro elemento importante de este ensayo es la tensión máxima que sufre el material (de media 1,93 MPa), que en este caso coincide con la tensión de rotura, esta es la característica que verifica el carácter elástico y frágil del material. No se produce deformación plástica.

El comportamiento frágil del material también se puede comprobar observando la manera en la que se produce la fractura de la probeta en el ensayo como se aprecia en la *Figura 39*.



Figura 39: Probeta rota tras ensayo de flexión. Rotura frágil

La fractura es totalmente limpia, no se producen desgarros, cumple con la forma clásica de una rotura frágil (*Figura 40*).

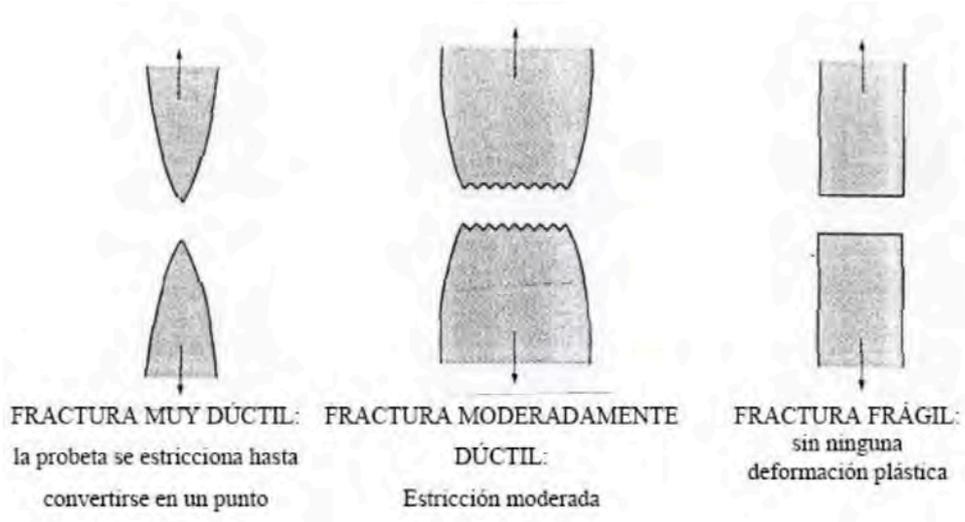


Figura 40: Tipos de rotura según el comportamiento del material [23]

4.3.2 ENSAYO DE BIODEGRADACIÓN

Se prepararon 7 probetas, para replicar la metodología seguida y que el tamaño muestral de este ensayo fuese igual que el del ensayo de flexión. Se siguió el proceso descrito en el capítulo anterior para estas 7 probetas, es decir, se sumergieron en agua, se dejaron en el horno a 60 °C durante 24 horas y cuando se retiraron de horno se descubrió que se habían derretido todas, resultando inválidas para el ensayo como se ve en la *Figura 41*.

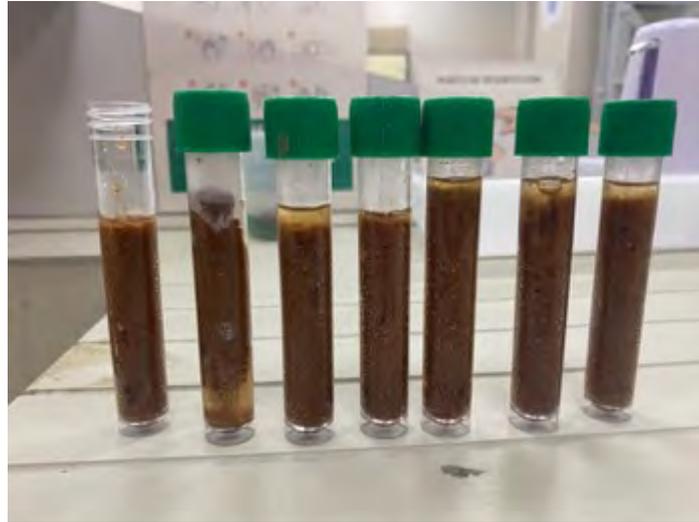


Figura 41: Probetas biodegradadas

A continuación, se pasó a rediseñar el ensayo para descubrir el tiempo que debían estar sumergidas en agua con cierta temperatura sin que llegasen a descomponerse. Se probó dejándolas 2, 3 y 6 horas en agua al horno a 60 °C.

Solo tras 2 horas en agua se pudo completar el ensayo, el resto de las probetas se deshicieron de la misma manera que lo habían hecho las 7 iniciales.

En la *Tabla 6*, se muestran datos de cómo varían los pesos de las últimas dos probetas para las que se pudo realizar el ensayo.

Tabla 6: Variación de las masas de las probetas en cada etapa del ensayo de biodegradación

Probeta	P0 (mg)	P1 (mg)	P2 (mg)	P1-P0 (mg)	P1-P0 (%)	P2-P0 (mg)	P2-P0 (%)
1	2347,8	3932	1771,9	1584,2	67,48%	-575,9	-24,53%
2	2282	4012	1822,3	1730	75,81%	-459,7	-20,14%
Media	2314,9	3972	1797,1	1657,1	71,64%	-517,8	-22,34%

En la *Tabla 6*, se muestran los valores de masa para obtener la siguiente información:

- P₁-P₀: Cantidad de agua que absorbe el material
- P₀-P₂: Masa que pierde, es decir, cuanto se degrada.

Tras dejar las probetas (previamente desecadas) dos horas en remojo a 60 °C, se eliminó el exceso de agua y se observó un incremento medio en el peso de las probetas de un 72% con respecto al valor de su peso inicial. Aquí se verifica la propiedad de la cáscara de almendra de absorción de humedad.

En segundo lugar, observando la disminución media del peso de las probetas al finalizar el ensayo con respecto al peso inicial, se observa que el peso medio de las probetas disminuye un 22 % con respecto al peso inicial. En tan solo dos horas en remojo, el material pierde casi un cuarto de su peso inicial.

Se puede verificar que nuestro material tiene una alta capacidad de biodegradación.

Por otro lado, tras pesar las probetas (P_2), se procedió a someter dichas probetas al ensayo de flexión para comprobar, además del agua que se puede absorber y la masa que se pierde, el efecto que tiene sobre las propiedades mecánicas y sobre el módulo de resistencia del material.

En la *Tabla 7* se muestran los resultados obtenidos y en la *Figura 42* la curva resultante del ensayo.

Tabla 7: Resultados de los ensayos de flexión a las dos probetas resultantes del ensayo de biodegradación

Probeta	Fuerza Máx. (N)	Sección, S_0 (mm ²)	Largo, L_0 (mm)	Carrera (mm)	Tensión, σ (MPa)	Deformación, ε (%)	Módulo de Young, E (GPa)
1	60,77	49,63	44,33	1,77	1,22	0,98%	0,1244
2	100,34	58,33	46,18	5,25	1,72	1,39%	0,1238
Media	80,56	53,98	45,26	3,51	1,47	1,19%	0,1241

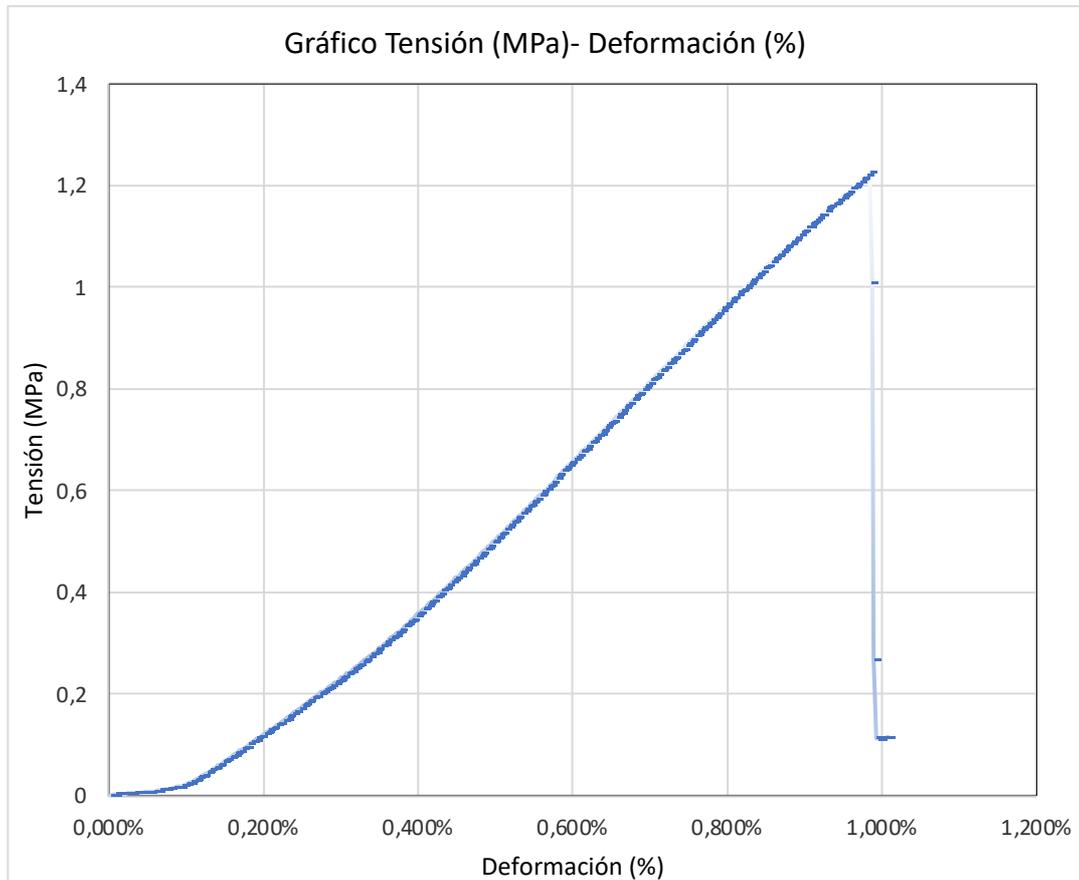


Figura 42: Gráfico de la curva Tensión- Deformación para la probeta sometida al ensayo de biodegradación

La forma de la curva sigue la misma tendencia que el resto de las probetas estudiadas, correspondiente de los materiales compuestos y un comportamiento frágil. El ensayo comienza con la zona curva correspondiente a la indentación del comienzo del ensayo y sigue una zona lineal, que sirve para determinar el valor del módulo de rigidez.

El módulo de Young medio para este ensayo es de 0,1241 GPa, que según las Figura 37 y Figura 38 su rango se encuentra entre los elastómeros y el Polietileno de baja densidad. que es un polímero termoplástico con buena resistencia térmica y al impacto. Este material también goza de una gran moldeabilidad, especialmente en métodos de conformado como por inyección o extrusión [24].

4.3.3 COMPARACIÓN DE RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE FLEXIÓN PRE Y POST TRATAMIENTO DE BIODEGRADACIÓN

En este apartado se recopilan y se realiza un análisis comparativo de los valores obtenidos en los ensayos de flexión para las probetas sin tratamiento y con tratamiento.

En la *Tabla 8* se muestran los datos numéricos medios resultantes de los ensayos previamente realizados.

Tabla 8: Comparativa de los valores medios resultantes de los ensayos de flexión sin realizar el ensayo de biodegradación y con las probetas biodegradadas

Ensayo de flexión	Fuerza Máx. (N)	Sección, S_0 (mm ²)	Largo, L_0 (mm)	Carrera (mm)	Tensión, σ (MPa)	Deformación, ϵ (%)	Módulo de Young, E (GPa)
No biodegradado	91,48	50,90	49,54	1,43	1,93	2,81%	0,0688
Biodegradado	80,56	53,98	45,26	3,51	1,47	1,19%	0,1241

Se verifica que el ensayo de flexión de la probeta sin degradar es capaz de soportar una mayor tensión previa a la rotura y a pesar de que también sufre una mayor deformación, la relación entre dichos parámetros, es decir, su módulo de elasticidad (E), es significativamente menor que en el caso del ensayo biodegradado.

En la *Figura 43* se muestran las curvas que describen el comportamiento de ambos ensayos y que son útiles para observar los aspectos correspondientes al comportamiento de cada caso de una forma visual e intuitiva.

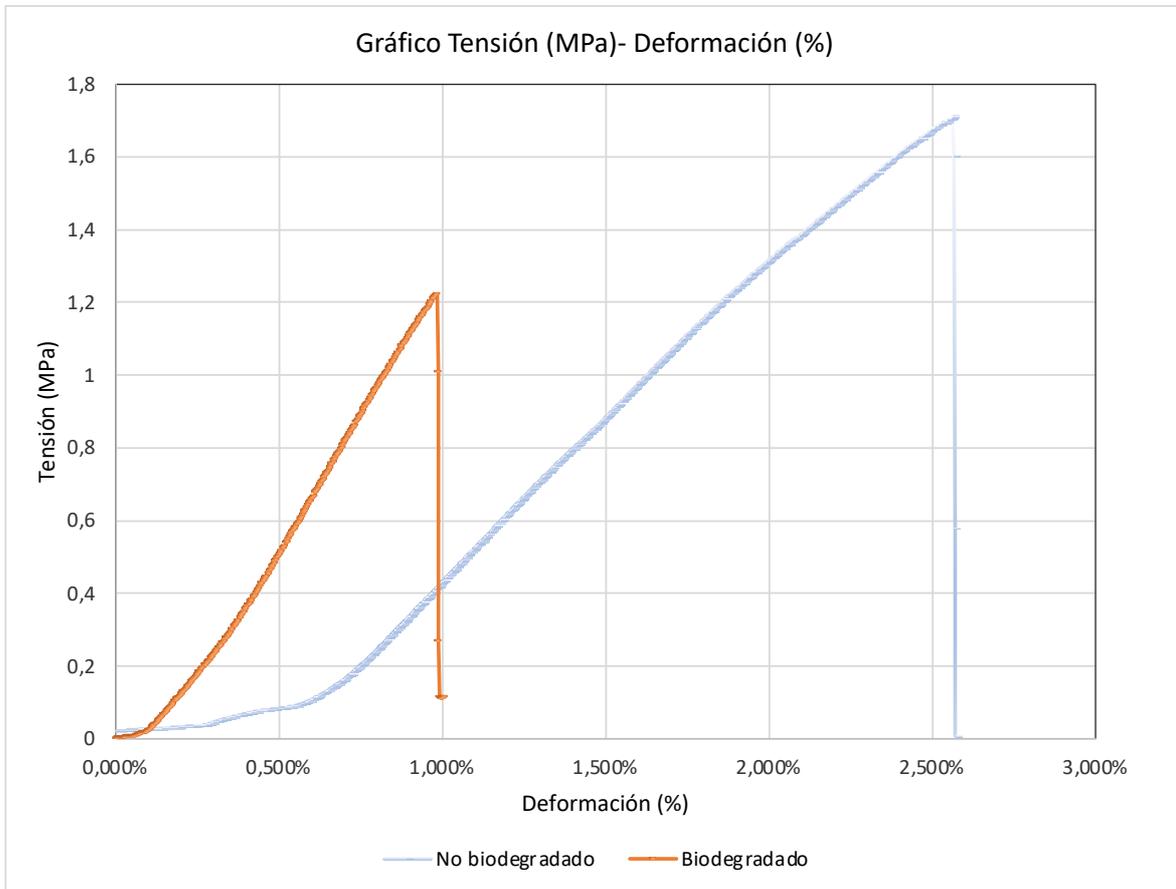


Figura 43: Comparativa de curvas Tensión - Deformación para ensayos biodegradados y no biodegradados

La forma de las curvas de las probetas tanto antes como después de ser sometidas al ensayo de biodegradación sigue un comportamiento similar, típico de los materiales compuestos. Su curva, previa a la rotura de material solo consta de zona elástica y, por tanto, de cara a obtener los valores del módulo de rigidez tomamos los valores máximos obtenidos y aplicamos la Ley de Hooke.

Además, se puede apreciar de una manera visual que la tensión máxima que alcanza el material sometido al ensayo de biodegradación (1,47 MPa) es inferior a la tensión máxima del ensayo sin biodegradar (1,93 MPa).

Por otro lado, si se compararan las curvas de ambos ensayos se observa que la pendiente del ensayo biodegradado (0,1241 GPa) es significativamente mayor a la del ensayo de flexión sin degradar (0,0688 GPa). La pendiente de la curva en la zona elástica del material es lo que determina el módulo de elasticidad o Modulo de Young. Esto significa que el material biodegradado es mucho más rígido y, por tanto, es capaz de soportar menos deformación elástica antes de romper.

Si nos dejamos guiar por los módulos de rigidez de referencia de la *Figura 37* y la *Figura 38*, se puede observar, que el material no biodegradado pertenece o bien a los cauchos o materiales elastómeros y el material biodegradado pertenece al polietileno de baja densidad o elastómeros. A pesar de que existen leves diferencias, estas no son lo suficientemente apreciables, especialmente teniendo en cuenta que se trata de métodos experimentales donde los errores aleatorios pueden tomar un lugar importante. Sin embargo, sí que se verifica para ambos ensayos que sus módulos de Young son comparables a materiales de comportamiento elástico y de rigidez limitada.

Capítulo 5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

En este proyecto se consiguió desarrollar un nuevo material compuesto siguiendo una metodología iterativa de prueba y error para cada uno de los ensayos realizados hasta alcanzar una combinación apropiada que cumpliera con los tres objetivos establecidos.

De las tres pruebas realizadas, se puede concluir que, el alginato de sodio fue lo que mejor se adecuó a los requerimientos de resistencia y acabado que se plantearon inicialmente. Las otras dos, bioplástico reforzado y biocomposite con arcilla como aglutinante podrían ser fuente de desarrollo para otras líneas de trabajo.

El alginato de sodio respondió a los tres objetivos planteados:

1. Material INNOVADOR:

Se encontró una combinación de materiales que no se había realizado antes, desarrollando y aprendiendo de cada fallo en el proceso. Se descubrió la manera de operar con los diferentes componentes, tanto en manejabilidad y proporciones como tiempos, temperaturas y modos de secado.

2. Material SOSTENIBLE:

Todos los componentes provienen de fuentes biológicas minerales y vegetales. Asimismo, se comprobó mediante los ensayos de biodegradación que el biocomposite de alginato como aglutinante, pierde peso cuando es expuesto a determinadas condiciones biológicas, es decir, se degrada con el paso del tiempo.

3. Material RESISTENTE:

Las características resistentes del material se analizaron mediante ensayos mecánicos de flexión observándose que su comportamiento mecánico es semejante al de materiales termoestables, el polietileno y los corchos entre otros. A pesar de su aparente carácter frágil,

es lo suficientemente resistente para ser utilizado como juego de utensilios para comer biodegradable y desechable que se planteaba a priori como hipótesis de este trabajo.

Para futuras líneas de trabajo, la granulometría y la manejabilidad de cada uno de los materiales afecta al acabado final del compuesto resultante, debiendo ser riguroso y minucioso en su manipulación. El tamaño de partícula de cáscara de almendra utilizada como refuerzo constituyó una de las limitaciones de este proyecto, pero no fue posible disponer de suficientes tamices para medir el tamaño de grano de las partículas. Para ensayos futuros esto supone un punto a mejorar. Además, utilizando el alginato como aglutinante más favorable, se podría profundizar el estudio incorporando cáscaras de otros frutos secos, de cara a conocer el efecto que tiene el material de refuerzo sobre los acabados y la resistencia y poder comparar su efecto con el de otros similares.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Vallette, J. The new coal. Plastics and climate change. Bennington College https://static1.squarespace.com/static/5eda91260bbb7e7a4bf528d8/t/616ef29221985319611a64e0/1634661022294/REPORT_The_New-Coal_Plastics_and_Climate-Change_10-21-2021.pdf), 2021.
- [2] Lucas N., Bienaime C., Belloy C., Queneudec M., Silvestre F., Nava-Saucedo J.E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review, *Chemosphere*, 73 (4), 429-442, 2008.
- [3] Maldito Plástico. 2019. <https://es.greenpeace.org/es/sala-de-prensa/informes/maldito-plastico/> (Accedido marzo 2022).
- [4] “Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación” <https://www.mapa.gob.es/es/agricultura/temas/producciones-agricolas/> (Accedido marzo 22, 2022).
- [5] “Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la agricultura. FAOSTAT” <https://www.fao.org/faostat/es/#data/QI> (Accedido marzo 25, 2022).
- [6] Ibañez A. Desarrollo y Caracterización de Biocomposites con Cáscara de Almendra para el sector juguetero, Universitat Politècnica de València (Tesis doctoral), 2021.
- [7] McCaffrey Z., Torres L., Flynn S., Cao T., Chiou B-S., Klaczynski A., Glenn G., Orts W. Recycled polypropylene-polyethylene torrefied almond shell biocomposites, *Industrial Crops and Products*, 125, 425-432, 2018.
- [8] Barbara Project. <https://www.barbaraproject.eu> (Accedido sept, 2021).
- [9] Materiom, Pacheco C. Recipe Mussel | alginate Composite Mu01, 2018 <https://materiom.org> (Accedido marzo 2022).
- [10] Vert, M., Doi, Y., Hellwich, K., Hess, M., Hodge, P., Kubisa, P., Rinaudo, M. & Schué, F. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure and Applied Chemistry*, 84(2), 377-410, 2012.
- [11] Elices M. Materiales biológicos y Biomateriales, Horizontes Culturales, Las Fronteras de la Ciencia, Espasa Calpe, Madrid, 113-125, 2001.
- [12] <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/> (Accedido abril 17,2022)

- [13] Pellis A., Malinconico M., Guarneri A., Gardossi L. Renewable polymers and plastics: Performance beyond the green, *New Biotechnology*, 60, 146-158, 2021.
- [14] Mater J. Effects of coarse aggregate coatings on concrete performance. *Civ. Eng.*, 22 (1), 96-103, 2010.
- [15] Hassan, B.; Chatha, S.A.S.; Hussain, A.I.; Zia, K.M.; Akhtar, N. Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review. *Int. J. Boil. Macromol.*, 109, 1095–1107, 2018.
- [16] Q.Y. Lu, F. Gao, S. Komarneni, Biomolecule-assisted reduction in the synthesis of single-crystalline tellurium nanowires *Advanced Materials*, 16, pp. 1629-1632, 2004.
- [17] A.D. Augst, H.J. Kong, D.J. Mooney Alginate hydrogels as biomaterials *Macromolecular Bioscience*, 6, 623-633, 2006.
- [18] Fat Moradali, M.; Ghods, S.; Rehm, B. Alginate Biosynthesis and biotechnological production. *Chem. Mater. Sci.*, 11, 2017.
- [19] Rinaudo, M. Biomaterials based on a natural polysaccharide: Alginate. *TIP*, 17, 92–96, 2014.
- [20] Hou, X.; Xue, Z.; Xia, Y.; Qin, Y.; Zhang, G.; Liu, H.; Li, K. Effect of SiO₂ nanoparticle on the physical and chemical properties of eco-friendly agar/sodium alginate nanocomposite film. *Int. J. Boil. Macromol.*, 125, 1289–1298, 2019.
- [21] Ashby vol 1. 978-84-291-7255-3 Ed. Reverté, 2008.
- [22] Michael K., *Engineering Materials: Properties and Selection*, 7th ed, 2002.
- [23] <https://www.cartagena99.com/recursos/alumnos/apuntes/Tema%205-%20Fractura.pdf>, (Accedido junio 10, 2022).
- [24] ANAIP, Confederación Española de Empresarios de Plásticos y CEP, Centro Español de Plásticos. *Los plásticos: materiales de nuestro tiempo*. (1ª edición). Barcelona, España, 34-53, 1991.